

DOI: 10.11779/CJGE202212007

As(V)在粉质黏土中的吸附特性研究

季永新¹, 张文杰^{*2}, 黄津祥²

(1. 中国建筑第四工程局有限公司工程技术研究院(技术中心), 广东 广州 510665; 2. 上海大学力学与工程科学学院, 上海 200444)

摘要: 目前对土中重金属吸附特性的研究多集中在金属阳离子, 对 As(V) 等以阴离子基团形式存在的重金属关注较少。研究了 As(V) 在粉质黏土中的吸附, 并与常见阳离子 Pb(II) 进行了对比。考虑了土水比、反应时间、溶液浓度、pH 和温度对吸附的影响, 通过吸附动力学、吸附等温线、吸附热力学模型和微观测试分析了吸附机制, 另外研究了吸附 As(V) 和 Pb(II) 后土的渗透特性。试验结果表明, As(V) 在粉质黏土上的最大吸附量远低于 Pb(II); As(V) 吸附量随溶液浓度增加线性增加; Pb(II) 吸附量随溶液 pH 增加而增加, 而 As(V) 吸附量在碱性条件下稍有减小。As(V) 和 Pb(II) 的吸附都符合准二阶动力学模型, 都是以化学吸附为主, Pb(II) 吸附与颗粒内扩散和液膜扩散有关, 而颗粒内扩散是 As(V) 吸附的主要控速因素; Langmuir 模型对 As(V) 拟合较差, As(V) 属于中等难吸附; Pb(II) 的吸附是吸热过程, 温度高有利于 Pb(II) 吸附, 而 As(V) 的吸附过程放热, 吸附量随温度升高而降低。微观测试表明, 粉质黏土对 As(V) 和 Pb(II) 的吸附基本发生在晶格以外; 吸附 Pb(II) 后土颗粒团聚导致孔隙变大, 而吸附 As(V) 后土颗粒趋于分散; 土中有官能团参与了吸附过程。随着土中重金属含量增加, Pb(II) 污染土渗透系数增大, 而 As(V) 污染土渗透系数减小, 酸性条件下含重金属的土渗透系数均增大。得到的吸附机理和参数对研究砷污染具有重要意义。

关键词: 砷; 吸附动力学; 吸附等温线; 吸附热力学; 渗透系数

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2022)12-2206-09

作者简介: 季永新(1981—), 男, 高级工程师, 从事污染土修复方面的研究与生产工作。E-mail: jiyongxin1981@126.com。

Adsorption characteristics of As(V) on silty clay

Ji Yong-xin¹, ZHANG Wen-jie², HUANG Jin-xiang²

(1. Engineering Technology Research Institute (Technology Center) of China Construction Fourth Engineering Division Co., Ltd.,

Guangzhou 510665, China; 2. School of Mechanics and Engineering Science, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Adsorption of metal cations has been extensively studied. However, the researches on adsorption of anions are still lacking. Adsorption of As(V) on a silty clay is investigated and compared with that of a common cation, Pb(II). The effects of solid-solution ratio, reaction time, concentration, pH and temperature on the adsorption are studied. The adsorption kinetics, isotherms and thermodynamics model and meso/micro tests are used to investigate the adsorption mechanism involved. The hydraulic conductivities of the contaminated soil are studied. The test results show that the adsorption capacity of As(V) is much lower than that of Pb(II). The adsorption of As(V) increases linearly with the increasing concentration. The adsorption of Pb(II) increases with pH, whereas that of As(V) decreases slightly under alkaline condition. The adsorptions of As(V) and Pb(II) can both be described by the pseudo-second-order kinetic model, and are both dominated by chemical adsorption. Both intraparticle and film diffusions are involved in the adsorption of Pb(II), whereas the intraparticle diffusion is the rate-limiting factor for the adsorption of As(V). The Langmuir model gives poor fit for the adsorption of As(V), which can be rated as moderately difficult. The adsorption of Pb(II) is endothermic and favored by high temperature, whereas that of As(V) is exothermic and decreases with temperature. The meso/micro analysis shows that the adsorptions of As(V) and Pb(II) happen mainly out of the crystal structure. The soil pores become larger after the adsorption of Pb(II) due to particle aggregation, whereas the soil particles become more scattered after that of As(V). Some functional groups participate in the adsorption. As heavy metal content increases, the hydraulic conductivity of Pb(II)-contaminated soil increases whereas that of As(V) decreases. The alkaline condition increases the conductivity. The obtained adsorption mechanisms and parameters are important for the researches on arsenic pollution.

Key words: As(V); adsorption kinetics; adsorption isotherm; adsorption thermodynamics; hydraulic conductivity

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772300); 中建四局科技(CSCEC4B-2020-KT-06)

收稿日期: 2021-09-30

*通信作者(E-mail: zhwjlyl@163.com)

0 引 言

中国土壤重金属污染形势严峻,据 2014 年发布的《全国土壤污染状况调查公报》,无机重金属污染占全部超标点位的 82.18%,其中砷点位超标率为 2.7%,特别是在长三角、珠三角等区域污染较为突出。砷主要来源于人类工农业生产活动,排放的砷在降雨淋滤作用下进入地下从而造成土壤污染,在迁移的过程中,将发生吸附与解吸、溶解与沉淀、氧化与还原等一系列物理化学作用,其中吸附是重要的控制因素^[1]。砷是变价元素,在土中多为 As(III)和 As(V)两种价态、以无机阴离子基团的形式存在,其中在地表环境主要为五价 (H_2AsO_4^- 和 HAsO_4^{2-}),而在深部还原环境中主要为三价 (H_3AsO_3)^[2],因此砷在土中的吸附有别于一般重金属阳离子(如 Pb(II)、Cd(II)等):黏土矿物表面一般带负电荷,故 Pb(II)等较易被土吸附,而以阴离子基团形式存在的砷只能和矿物中氧化物表面的正电荷相结合,不易被吸附^[3]。研究砷的吸附特性和机理对砷污染防治具有重要现实意义。

当前对重金属阳离子吸附的研究较多,而基团阴离子吸附的研究相对较少。Goldberg^[4]研究了不同黏土矿物对砷的吸附,发现吸附量的大小顺序为伊利石>高岭石>蒙脱石,而 Mohapatra 等^[5]得到吸附量大小顺序为高岭石>蒙脱石>伊利石,分别为 0.86, 0.64, 0.52 mg/g。通常 3 种黏土矿物中,蒙脱石对重金属阳离子的吸附能力最强,上述研究表明砷在黏土矿物中的吸附规律与之不同。一般说来,土中的阳离子或正电荷越多,土表面的吸附位就越高,砷越易被吸附,如土壤胶粒、无定型铁铝氧化物等含量越高,对砷的吸附能力越强^[6]。Shaw^[7]发现土中有机质官能基团(如 -COOH, -OH)的存在,会促使砷发生络合和螯合从而产生外层吸附。Lee 等^[8]研究发现随 pH 升高砷的吸附性增强,而郭华明等^[9]研究了山阴地区地下水中砷富集的影响因素,发现高 pH、高磷酸根含量和强还原环境不利于砷的吸附。综上所述,砷在土中的吸附与土的矿物成分、土中正电荷量、溶液 pH 和氧化还原环境等因素有关,是一个复杂的地球物理化学过程,当前对砷在土中吸附机理的认识尚不深入,尚缺少基团阴离子与重金属阳离子吸附特性的对比试验研究。

当前对土的渗透系数随重金属含量变化的研究也主要关注重金属阳离子。查甫生等^[10]研究发现,随铅、锌浓度增加黏土渗透系数逐渐变大;范日东等^[11]发现膨润土渗透系数随铅、镉浓度增加而增大;Du 等^[12]试验发现铅污染土固化体渗透系数随铅浓度增大而增大、随溶液 pH 降低而增大。已有的研究表明,随重

金属阳离子浓度增加,扩散层结合水膜厚度减小,黏土颗粒彼此靠近,土颗粒出现团聚现象导致孔隙变大,另外,重金属离子侵蚀了土颗粒间的联结结构、腐蚀了部分胶体也导致孔隙变大,使得渗透性增强^[13]。但目前尚未见到有砷含量对土渗透系数影响的研究。

本文通过批式吸附(Batch)试验对比研究了阴离子基团形式的重金属 As(V)和阳离子 Pb(II)在粉质黏土中的吸附特性,通过吸附模型分析和微观测试揭示了 As(V)吸附机理,通过渗透试验研究了吸附重金属后土的渗透系数。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验用土属于上海广泛分布的②₁层褐黄色粉质黏土,取自某基坑深度 1.5~2 m 处。X 射线荧光光谱分析(XRF)表明土的化学成分以 SiO_2 为主,含量为 62.81%,其次为 Al_2O_3 含量为 13.63%, Fe_2O_3 含量为 5.34%,CaO 为 3.82%, K_2O 为 2.26%,MgO 为 2.25%, Na_2O 为 1.24%, TiO_2 为 0.78%, MnO_2 为 0.10%,矿物成分主要为石英(64.7%)、白云母(24.0%)和斜绿泥石(11.3%)。土的物理化学性质:相对质量密度为 2.71,液限为 38.1%,塑限为 24.3%,最大干密度为 1.65 g/cm³,天然含水率为 12.4%,最优含水率为 20.4%,阳离子交换量为 7.8 cmol/kg,天然 pH 为 7.10。土样经风干后置于 105℃ 的烘箱中烘 24 h,粉碎后过 0.25 mm 筛,储存在密封袋中备用。

试验采用砷酸钠和硝酸铅的分析纯配制重金属溶液,分别将 4.165, 1.599 g 的 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 与去离子水在 1 L 定容瓶中混合得到 1000 mg/L 的母液。后续试验中所用的不同质量浓度溶液由母液按一定倍数稀释得到。

1.2 吸附试验方法和方案

采用 Batch 试验研究粉质黏土对 Pb(II)和 As(V)的吸附特性。将一定体积和浓度的重金属溶液与一定质量的粉质黏土混合于聚丙烯管中,置于恒温振荡器中在转速 180 r/min 下振荡一定时间,在离心机中 3000 r/min 转速下离心 30 min 使固液分离,取上清液用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP)测重金属浓度,利用差减法获得吸附量 q_e :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (1)$$

式中, C_0 为重金属初始质量浓度 (mg/L), C_e 为吸附平衡后上清液中重金属浓度 (mg/L), V 为溶液体积 (L), m 为土的质量 (g)。

研究了土水比、反应时间、重金属浓度、溶液 pH

和温度等因素对吸附的影响,各试验的具体控制条件如表 1 所示。考虑到吸附性的差异,对 As(V)和 Pb(II)试验时采用了不同的土水比和初始质量浓度。考察土水比的影响时,Pb(II)试验的土水比从 4 g/L 变化到 40 g/L,As(V)的从 10 g/L 变化到 60 g/L;为了考察反应时间的影响,调节振荡时间 10~1440 min;为了考察重金属浓度的影响,Pb(II)初始质量浓度取 10~300 mg/L,As(V)为 10~250 mg/L;为了考察溶液 pH 的影响,调节溶液初始 pH 在 2.0~10.0;为了考察试验温度的影响,温度取 25, 35, 45℃。

表 1 批次吸附试验方案
Table 1 Schemes of batch tests

控制条件		土水比 (g·L ⁻¹)	初始质量 浓度 (mg·L ⁻¹)	时间 / min	溶液初 始 pH	温度 /℃
土水比	Pb(II)	4~40	100	1440	7.0	25
	As(V)	10~60	50			
反应时间	Pb(II)	6	100	10~	7.0	25
	As(V)	40	50	1440		
重金属 浓度	Pb(II)	6	10~300	1440	7.0	25
	As(V)	40	10~250			
溶液 pH	Pb(II)	6	100	1440	2.0~	25
	As(V)	40	50		10.0	
温度	Pb(II)	6	150	1440	7.0	25~
	As(V)	40	100			45

1.3 吸附分析模型

(1) 吸附动力学模型

本文使用准二阶动力学模型、颗粒内扩散模型和 Elovich 模型来研究 As(V)和 Pb(II)的吸附速率。准二阶动力学模型可用于描述整个吸附过程,其线性形式为^[14]

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

式中, q_t 为 t 时刻吸附量, k_2 为准二级动力学吸附速率常数 (g/mg·min)。

颗粒内扩散模型主要用于描述吸附质在颗粒内部的扩散过程,通过计算颗粒内扩散速率常数来阐述吸附机理并确定控速步骤^[15]:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C \quad (3)$$

式中, k_{id} 为颗粒内扩散的速率常数, C 为与边界层厚度有关的常数。当 $C=0$ 时,即边界层厚度为零,颗粒内扩散是唯一的控速步骤;当 $C \neq 0$ 时,即存在一定程度的边界层控制,吸附速率由液膜扩散和颗粒内扩散共同控制。

Elovich 模型描述了在能量异质固体表面上的化学吸附,适用于活化能发生较大变化的过程,其经验公式为^[16]

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (4)$$

式中, α 为吸附速率常数, β 为与吸附剂表面覆盖程度及化学吸附活化能有关的参数 (g/mg)。

(2) 等温吸附模型

分别使用 Langmuir、Freundlich 与 Dubinin-Radushkevich (D-R) 模型拟合等温吸附试验数据。其中 Langmuir 模型假定吸附剂表面均匀且为单分子层吸附,可以反映吸附容量,线性表达式为

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max}} \quad (5)$$

式中, q_{\max} 为吸附容量 (mg/g), b 为和能量相关的常数 (L/mg)。Langmuir 模型的基本特征可以用无量纲因子 $R_L=1/(1+bc_0)$ 来描述, R_L 为 0~1 表示吸附是有利的, $R_L>1$ 表示吸附不利, $R_L=1$ 表示吸附可逆, $R_L=0$ 表示吸附不可逆^[17]。

Freundlich 模型是描述非均质表面吸附系统的经验表达式:

$$\lg q_e = \lg K_F + \frac{1}{N_F} \lg c_e \quad (6)$$

式中, K_F 为吸附平衡常数, N_F 为吸附强度,可用于定量描述吸附难易程度。

D-R 模型假定吸附是溶质在孔隙中填充的过程,可用于确定吸附自由能和吸附类型^[18]:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad (7)$$

式中, q_m 为单层吸附容量, β 为平均吸附能 (mol²/kJ²), ε 为 Polanyi 势。一般可以通过下式计算吸附自由能 E ,从而判定主要的吸附机理:

$$E = -\frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (8)$$

若 $1<|E|\leq 8$ kJ/mol,表明吸附过程主要是物理吸附;若 $8<|E|\leq 16$ kJ/mol,表明化学吸附是主要机制^[17]。

(3) 吸附热力学模型

根据吉布斯自由能理论^[19]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (9)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (10)$$

式中, R 为理想气体常数 (J/mol·K), T 为温度 (K), K_c 为分布系数 (g/L), ΔG^0 , ΔH^0 分别为吉布斯自由能和焓的变化 (J/mol), ΔS^0 为熵的变化 (J/mol·K)。

式 (9), (10) 可以线性化为

$$\ln K_c = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad (11)$$

则 ΔH^0 , ΔS^0 可由吸附热力学拟合直线的斜率和截距获得。 ΔG^0 , ΔH^0 和 ΔS^0 可用于分析吸附过程的热力学行为。

1.4 吸附重金属后的微观测试

进行了粉质黏土吸附重金属前后的 XRD, SEM, EDS, FTIR 测试,从矿物组成、微观形貌、元素组成、

官能团等细微观角度进一步阐述吸附机理。

1.5 渗透试验

为了研究重金属含量对渗透系数的影响, 配制重金属含量分别为 0, 500, 1000, 5000, 10000 mg/kg (即相对含量分别为 0%, 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1%) 的土样, 于渗透仪中测其渗透系数。制样时, 称取前述密封保存的干土, 根据拟控制的重金属含量称取相应质量比例的重金属, 按最优含水率 (20.4%) 量取蒸馏水, 先将砷酸钠或硝酸铅溶解在蒸馏水中, 再将溶液与土充分拌合均匀。最终试样为直径 3.8 cm、高度为 2 cm 的土柱, 根据最优干密度 (1.65 g/cm^3) 称取所需土, 放入制样模具内用液压千斤顶压实得到。不同重金属含量的渗透试验采用蒸馏水, 采用自下而上的入渗方式, 控制水力梯度为 250。量测并记录出流量, 待出流速度稳定后 (此时试样达到饱和), 根据出流速度由达西定律计算得到渗透系数。之后采用重金属含量 0.1% 的土进行不同 pH 下的入渗试验, 用 HCl 和 NaOH 溶液调整入渗的 pH 分别为 3, 5, 7, 9, 研究入渗溶液 pH 对渗透系数的影响。

2 结果与分析

2.1 吸附试验结果

(1) 土水比

不同土水比的试验结果如图 1 所示, 因 As(V) 和 Pb(II) 的吸附量存在数量级上的差别, 图中使用“双 Y 轴”, 左边轴为 Pb(II) 的, 右边为 As(V) 的。可见随着土水比增大, 单位质量土上的 Pb(II) 吸附量减小, 而 As(V) 的吸附量没有明显减小的趋势。究其原因, 是 Pb(II) 在粉质黏土上容易发生吸附, 土水比高时土上出现了剩余的吸附点位; 而以阴离子团形式存在的 As(V) 不易在带正电荷的土颗粒表面发生吸附, 试验的土水比范围内, 土中对应 As(V) 的吸附点位没有剩余, 即仍为饱和和吸附状态。

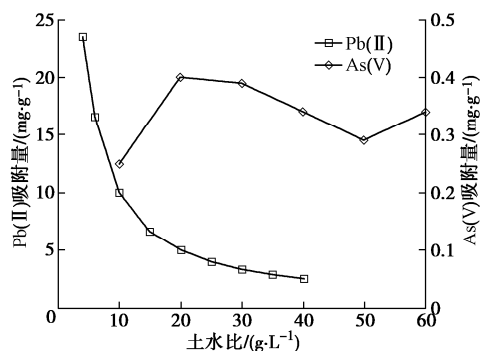


图 1 土水比对吸附量的影响

Fig. 1 Effects of solid-solution ratio on adsorption

因此, 后续研究其他因素对吸附的影响时, 对 As(V) 和 Pb(II) 采用了不同的土水比, Pb(II) 取 6 g/L,

As(V) 取 40 g/L。同样原因, As(V) 溶液初始质量浓度取 50 mg/L, 也低于 Pb(II) 的 100 mg/L。

(2) 反应时间

吸附量随时间的变化过程如图 2 所示, 吸附速率随时间逐渐变慢: 反应初始阶段黏土表面可用吸附点位较多, 吸附较快, 随着反应进行吸附点位减少, 吸附速度减缓, 并在约 720 min 时达到吸附平衡。除了平衡吸附浓度明显不同, As(V) 和 Pb(II) 的吸附量-时间曲线基本没有差别。

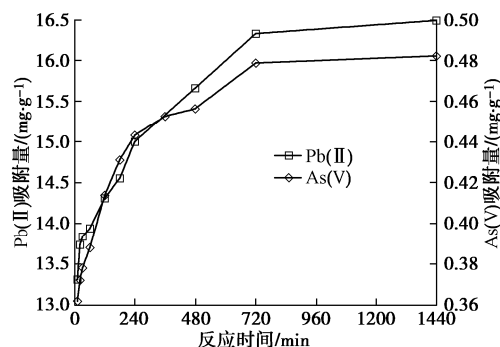


图 2 反应时间对吸附量的影响

Fig. 2 Effects of reaction time on adsorption

(3) 重金属浓度

随重金属初始浓度的增加, 吸附量增加 (图 3), 但 Pb(II) 增加的速度逐渐变慢, 这是因为土水比一定的情况下, 可提供的总吸附点位有限, 在 Pb(II) 吸附试验中, 吸附已渐趋饱和; As(V) 的吸附量随浓度线性增加, 说明 As(V) 在溶液与黏土表面的分配遵循某一比例, 这与 Pb(II) 显不同。

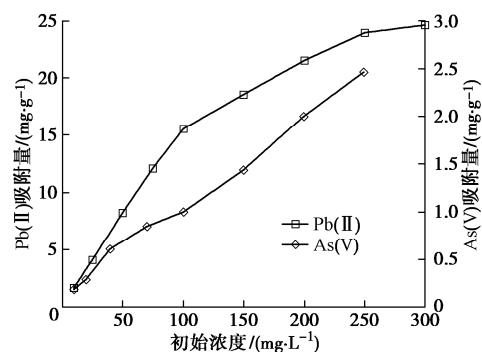


图 3 初始浓度对吸附量的影响

Fig. 3 Effects of initial concentration on adsorption

(4) 溶液 pH

溶液 pH 对重金属吸附有很大影响 (图 4)。pH 从 2.0 变化到 6.0, Pb(II) 吸附量从 3.11 mg/g 增加到 16.58 mg/g, 之后在碱性条件下吸附量变化不明显, 故 Pb(II) 最佳吸附 pH 为 6.0。在酸性条件下 Pb(II) 吸附量较低, 主要因为 Pb(II) 与土表面的正电荷 ($\text{Si}-\text{OH}^{2+}$) 之间是静电斥力, 另外, 溶液中 H^+ 也会竞争吸附点位, 碱性条件下黏土表面带净负电荷, 与 Pb(II) 间转变为静

电引力导致吸附量增加。As(V)吸附量在 2.0~10.0 变化不大,在碱性条件下略有减小,这是因为 pH 为 2.0~7.0 时,As(V)主要存在形式是 H_2AsO_4^- , pH 在 7.0~10.0 时则主要以 HAsO_4^{2-} 存在^[20],酸性条件下,源自氧化钙溶解的 HCO_3^- 与 As(V)竞争从而抑制吸附,碱性条件下黏土表面带负电,静电排斥导致吸附减少。As(V)的最佳吸附 pH 为 6.0,对应吸附量为 0.48 mg/g。

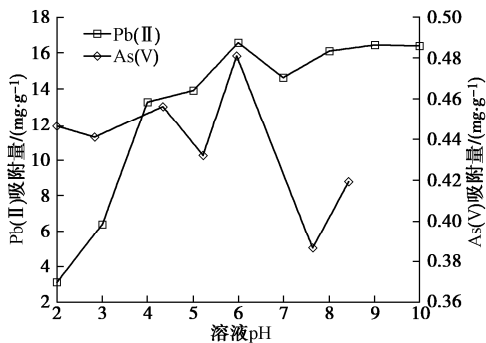


图 4 溶液 pH 对吸附量的影响

Fig. 4 Effects of solution pH on adsorption

2.2 吸附机理分析

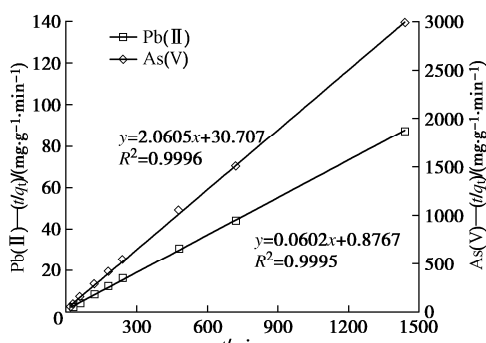
(1) 吸附动力学分析

吸附动力学模型的拟合如图 5 所示,参数列表表 2。其中准二阶动力学拟合的 R^2 最接近 1,拟合所得最大吸附量 q_e 也与试验值接近,因此准二阶动力学模型能够很好地描述粉质黏土对 As(V)和 Pb(II)吸附的动力学行为。

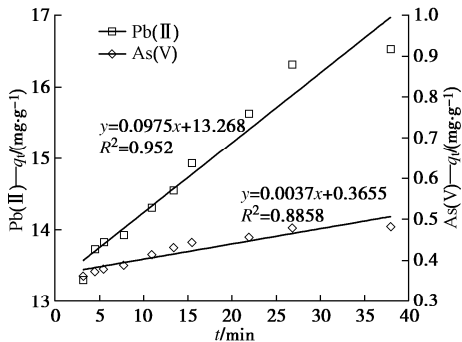
颗粒内扩散模型拟合结果(图 5(b))表明,Pb(II)的 q_t 与 $t^{1/2}$ 大致呈线性关系,拟合线没有通过原点,即 $C \neq 0$,说明颗粒内扩散和液膜扩散都是吸附速率控制因素;而 As(V)的拟合线近似过原点,说明颗粒内扩散是主要的速率控制步骤。由拟合的 k_{id} (图中斜率)可见,Pb(II)的吸附速率远大于 As(V)。

As(V)和 Pb(II)吸附的 $q_t - \ln t$ 基本呈线性关系(图 5(c)),拟合的 R^2 分别为 0.929, 0.974,表明 Elovich 模型可以描述 As(V)和 Pb(II)的吸附动力学行为,根据模型适用性,说明粉质黏土对 As(V)和 Pb(II)的吸附均

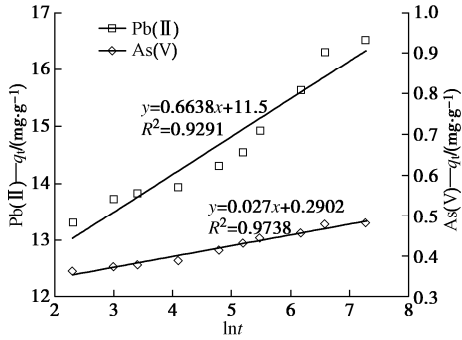
以化学吸附为主。



(a) 准二级动力学模型



(b) 颗粒内扩散模型



(c) Elovich模型

图 5 吸附动力学模型拟合

Fig. 5 Fitting of kinetic adsorption models

(2) 吸附等温线

Langmuir, Freundlich 与 D-R 模型拟合的吸附等温线如图 6 所示,参数列表表 3。Pb(II)的 Langmuir 拟合 R^2 接近 1,随着重金属浓度增加, R_L 值从 0.38

表 2 Pb(II)和 As(V)的吸附动力学参数

Table 2 Parameters of adsorption kinetics of Pb(II) and As(V)

重金属	准二级动力学模型			颗粒内扩散模型			Elovich 模型		
	k_2 $/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	q_e $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	k_{id} $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2})$	C $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	α $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	β $/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
Pb(II)	4.13×10^{-3}	16.52	1.000	9.75×10^{-2}	13.27	0.952	2.22×10^7	1.51	0.929
As(V)	1.38×10^{-1}	0.48	1.000	3.70×10^{-3}	0.37	0.886	1.25×10^3	37.04	0.974

表 3 Pb(II)和 As(V)的等温吸附参数

Table 3 Parameters of adsorption isotherm of Pb(II) and As(V)

重金属	Langmuir 模型			Freundlich 模型			D-R 模型			
	b $/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	q_{\max} $/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	K_{F}	N_{F}	R^2	β $/(\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^2)$	q_{m} $/(\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$	$ E $ $/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	R^2
Pb(II)	0.16	26.46	0.993	2.54	4.53	0.952	1.74×10^{-3}	2.13×10^{-4}	16.95	0.977
As(V)	0.02	2.83	0.749	0.16	1.89	0.957	4.87×10^{-3}	0.83×10^{-4}	10.13	0.933

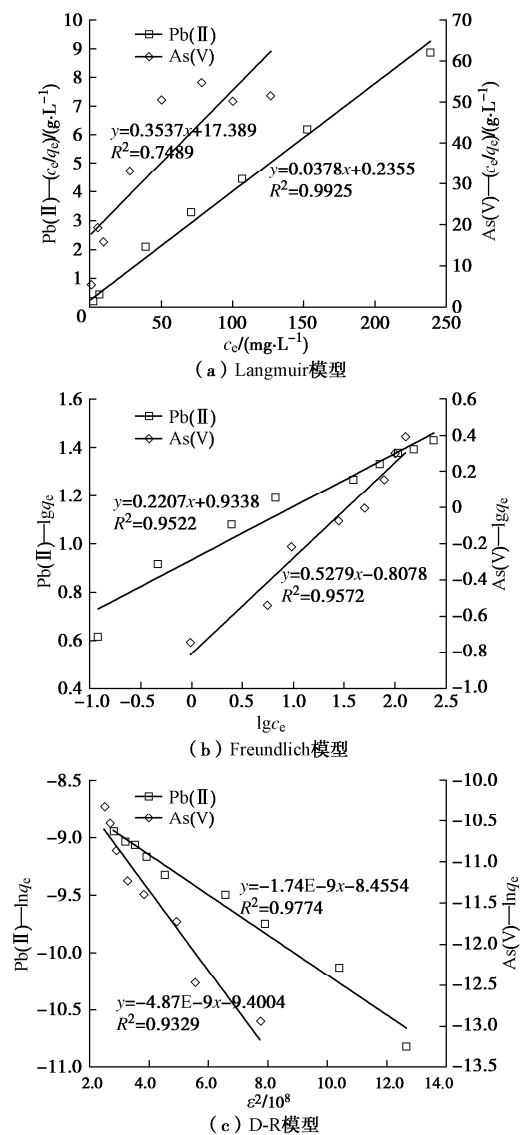


图 6 Langmuir、Freundlich 与 D-R 吸附等温线

Fig. 6 Adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and D-R models

降至 0.02, 表明粉质黏土对 Pb(II) 吸附有利, 吸附趋势上逐渐不可逆; 而对 As(V) 的拟合效果较差 (R^2 仅为 0.749), R_L 从 0.83 降至 0.17, 表明粉质黏土对 As(V) 的吸附性弱于 Pb(II)。

图 6 (b) 中 Freundlich 模型对 Pb(II) 和 As(V) 拟合的 R^2 大于 0.95, $\lg q_e - \lg c_e$ 之间均为线性关系, Pb(II) 的吸附强度 N_F 拟合值为 4.53, 明显大于 2, 表明易于吸附, 而砷的 N_F 值为 1.89, 在 1~2 属于中等难吸附。

图 6 (c) 中 $\ln q_e - \varepsilon^2$ 为线性关系, D-R 模型拟合得到 Pb(II) 和 As(V) 的吸附自由能 E 分别为 16.95, 10.13 kJ/mol, 表明吸附机制都以化学吸附为主, 与前述动力学分析结果一致。

(3) 吸附热力学分析

由 As(V) 和 Pb(II) 的吸附热力学拟合 (图 7) 得到模型中的 ΔH_0 , ΔS_0 和 ΔG_0 值, 列入表 4。Pb(II) 的 ΔH_0 值为正, 说明吸附是吸热过程; As(V) 的 ΔH_0 为负,

吸附为放热过程。Pb(II) 的 ΔS_0 为正, 表明吸附过程中系统的自由度增加; 而 As(V) 的 ΔS_0 为负, 表明系统的自由度随吸附而降低。Pb(II) 的 ΔG_0 随着温度升高而减小, 表明温度高有利于吸附; As(V) 的 ΔG_0 随着温度的升高而增加, 因其吸附过程放热, 所以温度高不利于砷的吸附。

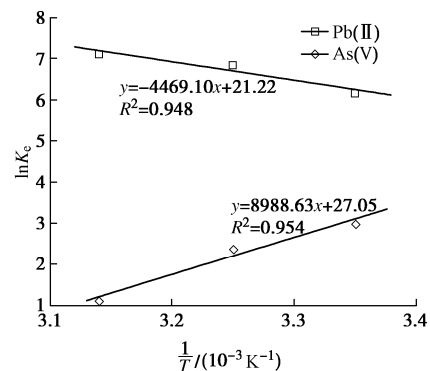


图 7 吸附热力学拟合

Fig. 7 Fitting of adsorption thermodynamics

表 4 Pb(II) 和 As(V) 吸附的热力学参数

Table 4 Thermodynamic parameters of Pb(II) and As(V)

重金属	T	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	R^2
属	/K	/(kJ·mol ⁻¹)	/(kJ·mol ⁻¹)	/(J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	
Pb(II)	298	-15.29			0.949
	308	-17.53	37.16	176.40	
	318	-18.79			
As(V)	298	-7.40			0.954
	308	-6.05	-70.87	-224.70	
	318	-2.86			

2.3 吸附重金属后的微观测试结果

粉质黏土吸附 Pb(II) 和 As(V) 前后的 XRD 图谱如图 8 所示, 分析发现吸附重金属后各特征衍射峰位置无变化, 说明吸附 Pb(II) 和 As(V) 后并未引入其他晶体杂相; 各衍射峰宽无变化, 说明结晶程度无变化; 按布拉格方程计算的晶格间距无明显变化, 说明吸附主要发生在颗粒表面而非晶格内部。

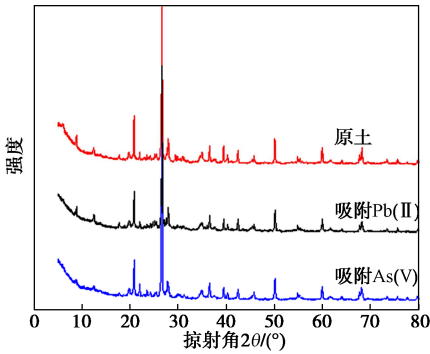


图 8 粉质黏土吸附重金属前后的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD patterns of silty clay before and after adsorption

SEM 所得的微观形貌特征 (图 9) 表明, 原土具有多孔结构, 颗粒棱角较分明, 富含晶体缺陷, 这些缺陷可提供吸附点位; 吸附 Pb(II) 后, 颗粒表面稍显光滑和平坦, 部分颗粒出现团聚; 吸附 As(V) 后颗粒更加分散, 粒间孔隙变小。图 9 同时给出了 EDS 分析结果, 可见原土中主要元素为 Si, O, Al, Fe, K, Mg, Ca, Na 和 Ti, 表明土中可交换的阳离子有 Al^{3+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} 和 Na^+ 等, 吸附重金属后可观察到相应的信号峰, 但相比土中原有元素峰值较低, 说明量较少。

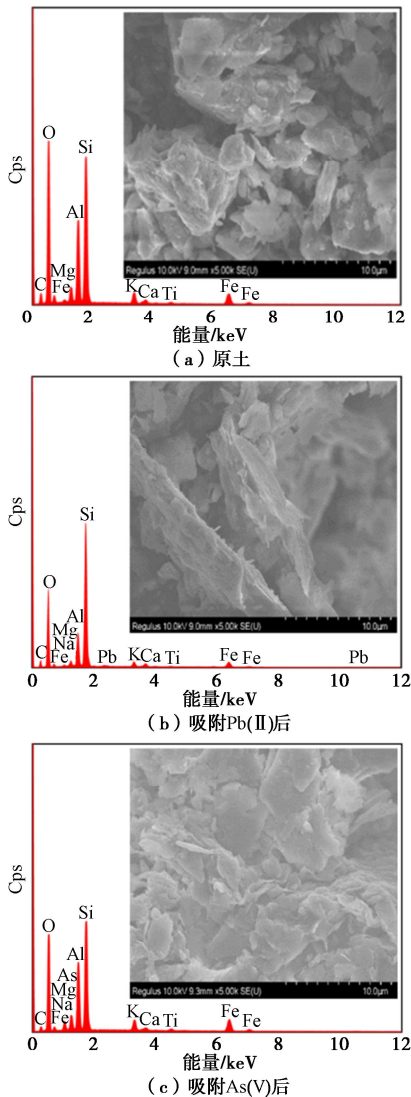


图 9 粉质黏土吸附重金属前后的 SEM 和 EDS 图

Fig. 9 SEM and EDS of silty clay before and after adsorption

研究了土中与吸附有关的官能团, FTIR 图谱如图 10 所示, 仔细分析发现吸附重金属后官能区吸收峰位置有稍许偏移, 如原土中 3429 cm 处的吸收峰代表羟基 ($-\text{OH}$) 的伸缩振动^[21], 吸附 Pb(II) 和 As(V) 后峰值分别移动至 3436, 3434 cm 处, 说明该官能团参与了吸附, 吸收峰向高频方向偏移, 说明吸附重金属引起了土表面电荷分布的变化, 诱导效应导致电负性增强。

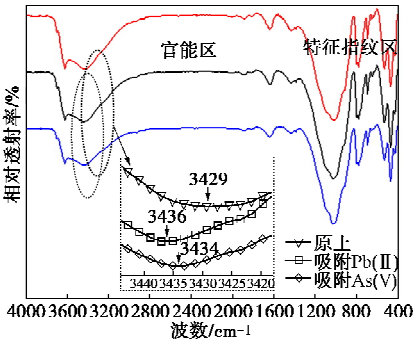


图 10 粉质黏土吸附重金属前后 FTIR 图谱

Fig. 10 FTIR patterns of silty clay before and after adsorption

2.4 渗透试验结果分析

渗透系数随土中重金属含量的变化如图 11 所示。随着土中 Pb(II) 含量增加, 渗透系数逐渐增大, 特别是当 Pb(II) 含量超过 0.5% 后增大较明显, 这是因为 Pb(II) 通过离子交换和浓度作用使双电层厚度减小, 土颗粒团聚, 土中大孔隙增多^[13]。而 As(V) 对渗透系数的影响则相反, 随着土中 As(V) 含量增加, 渗透系数逐渐减小, 含有 0.5% 的 As(V) 时渗透系数约为原土的 1/3, 这是因为 As(V) 以阴离子基团形式存在, 促进了表面带负电的土颗粒的分散状态, 从而导致渗透系数减小。

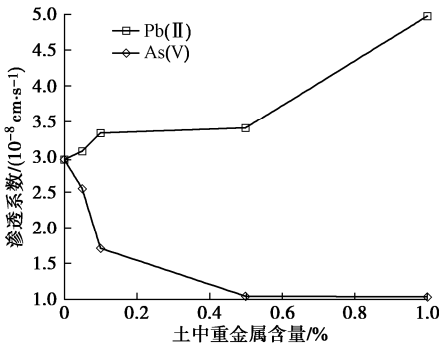


图 11 土中重金属含量对渗透系数的影响

Fig. 11 Effects of heavy metal content on hydraulic conductivity

对 0.1% 重金属含量的土进行不同 pH 下的入渗试验, 发现渗透系数随入渗溶液酸性增强而增大 (图 12), 其中 Pb(II) 的增大明显, 而 As(V) 的不明显。这是因为酸会溶蚀土中胶体、可溶盐和游离氧化物等成分, 削弱土颗粒之间的连接, 使孔隙增大; 而随着 pH 增大, Pb(II) 易生成沉淀、堵塞孔隙, As(V) 则主要由于碱性条件下表面带负电的土颗粒离间斥力增强、颗粒进一步分散, 渗透系数减小。

3 结 论

本文主要揭示了 As(V) 在粉质黏土中的吸附与常见重金属阳离子 Pb(II) 的异同, 研究了各因素对吸附的影响规律, 通过吸附动力学、吸附等温线和吸附热

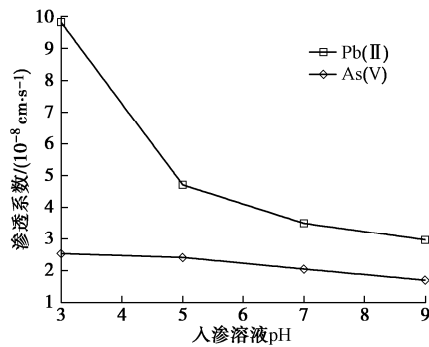


图 12 入渗溶液 pH 对污染土渗透系数的影响

Fig. 12 Effects of solution pH on hydraulic conductivity

力学模型以及微观分析揭示吸附机制, 另外研究了土渗透系数随重金属含量和 pH 的变化规律, 得到以下 4 点结论。

(1) As(V)在粉质黏土上的最大吸附量为 0.48 mg/g, 远低于铅的 16.52 mg/g, As(V)的吸附试验需要更高的土水比; 随溶液浓度增加, Pb(II)吸附量逐渐减小, 而 As(V)吸附量线性增加; 随溶液 pH 增加 Pb(II)吸附量增加, 而在碱性条件下 As(V)吸附量稍有减小。

(2) As(V)和 Pb(II)的吸附都符合准二阶动力学模型, 都是以化学吸附为主, 颗粒内扩散和液膜扩散是 Pb(II)吸附速率控制因素, 而颗粒内扩散是 As(V)吸附的主要控速因素; 3 种等温吸附模型都适合 Pb(II), 而 Langmuir 模型对 As(V) 拟合较差, Pb(II)属于易吸附, 而 As(V)属于中等难吸附; Pb(II)的吸附是吸热过程, 温度高有利于 Pb(II)吸附, 而 As(V)的吸附过程放热, 吸附量随温度升高而降低。

(3) 微观测试表明, 粉质黏土对 As(V)和 Pb(II)的吸附基本发生在晶格以外; 吸附 Pb(II)后土颗粒团聚导致孔隙变大, 而吸附 As(V)后土颗粒进一步分散、孔隙变小; 土颗粒表面羟基等官能团参与了吸附过程。

(4) 渗透试验结果表明, 渗透系数随着土中 Pb(II)含量增加而增大, 随着土中 As(V)含量增加而减小, 主要因为阳离子促使土粒团聚, 而阴离子促使土粒分散; 酸性条件下含 As(V)和 Pb(II)的土渗透系数均增大。

参考文献:

- [1] YONG R N, YAACOB W Z W, BENTLEY S P, et al. Partitioning of heavy metals on soil samples from column tests[J]. *Engineering Geology*, 2001, **60**(1/2/3/4): 307 - 322.
- [2] MOHAN D, PITTMAN C U Jr. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents—a critical review[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, **142**(1/2): 1 - 53.
- [3] 张文杰, 李俊涛. 优先流作用下的胶体 - 重金属共迁移试验研究[J]. *岩土工程学报*, 2020, **42**(1): 46 - 52. (ZHANG Wen-jie, LI Jun-tao. Investigation of co-migration of heavy metal with colloid under preferential flow[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2020, **42**(1): 46 - 52. (in Chinese))
- [4] GOLDBERG S. Competitive adsorption of arsenate and arsenite on oxides and clay minerals[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, **66**(2): 413 - 421.
- [5] MOHAPATRA D, MISHRA D, CHAUDHURY G R, et al. Arsenic adsorption mechanism on clay minerals and its dependence on temperature[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, **24**(3): 426 - 430.
- [6] 刘冠男, 陈明, 李悟庆, 等. 土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展[J]. *农业环境科学学报*, 2018, **37**(12): 2629 - 2638. (LIU Guan-nan, CHEN Ming, LI Wu-qing, et al. A critical review on the speciation and development of sequential extraction procedures for arsenic in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, **37**(12): 2629 - 2638. (in Chinese))
- [7] SHAW D. Mobility of arsenic in saturated, laboratory test sediments under varying pH conditions[J]. *Engineering Geology*, 2006, **85**(1/2): 158 - 164.
- [8] LEE K S, SHIM H Y, LEE D S, et al. The fate and factors determining arsenic mobility of arsenic in soil—a review[J]. *Korean Journal of Soil Science and Fertilizer*, 2015, **48**(2): 73 - 80.
- [9] 郭华明, 王焰新, 李永敏. 山阴水砷中毒区地下水砷的富集因素分析[J]. *环境科学*, 2003, **24**(4): 60 - 67. (GUO Hua-ming, WANG Yan-xin, LI Yong-min. Analysis of factors resulting in anomalous arsenic concentration in groundwaters of Shanyin, Shanxi Province[J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2003, **24**(4): 60 - 67. (in Chinese))
- [10] 查甫生, 刘晶晶, 夏磊, 等. 重金属污染土的工程性质试验研究[J]. *地下空间与工程学报*, 2014, **10**(增刊 2): 1982 - 1985. (ZHA Fu-sheng, LIU Jing-jing, XIA Lei, et al. Engineering properties of heavy metal contaminated soil[J]. *Chinese Journal of Underground Space and Engineering*, 2014, **10**(S2): 1982 - 1985. (in Chinese))
- [11] 范日东, 刘松玉, 杜延军. 基于改进滤失试验的重金属污染膨润土渗透特性试验研究[J]. *岩土力学*, 2019, **40**(8): 2989 - 2996. (FAN Ri-dong, LIU Song-yu, DU Yan-jun. Modified fluid loss test for measuring the hydraulic conductivity of heavy metal-contaminated bentonites[J]. *Rock and Soil Mechanics*, 2019, **40**(8): 2989 - 2996. (in Chinese))

- [12] DU Y J, JIANG N J, SHEN S L, et al. Experimental investigation of influence of acid rain on leaching and hydraulic characteristics of cement-based solidified/stabilized lead contaminated clay[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, **225/226**: 195 – 201.
- [13] LI J S, XUE Q, WANG P, et al. Effect of lead (II) on the mechanical behavior and microstructure development of a Chinese clay[J]. Applied Clay Science, 2015, **105/106**: 192 – 199.
- [14] HO Y S, MCKAY G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood[J]. Process Safety and Environmental Protection, 1998, **76**(2): 183 – 191.
- [15] WEBER W J Jr, MORRIS J C. Kinetics of adsorption on carbon from solution[J]. Journal of the Sanitary Engineering Division, 1963, **89**(2): 31 – 59.
- [16] CHIEN S H, CLAYTON W R. Application of elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 1980, **44**(2): 265 – 268.
- [17] ÖZCAN A, ÖNCÜ E M, ÖZCAN A S. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, **277**(1/2/3): 90 – 97.
- [18] DUBININ M. The equation of the characteristic curve of activated charcoal[J]. Proceedings of the USSR Academy of Sciences, 1947, **55**: 327 – 329.
- [19] XIE H J, WANG S Y, QIU Z H, et al. Adsorption of $\text{NH}_4^+\text{-N}$ on Chinese loess: Non-equilibrium and equilibrium investigations[J]. Journal of Environmental Management, 2017, **202**: 46 – 54.
- [20] JEON C S, BAEK K, PARK J K, et al. Adsorption characteristics of As(V) on iron-coated zeolite[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **163**(2/3): 804 – 808.
- [21] LI R H, LI Q, GAO S A, et al. Exceptional arsenic adsorption performance of hydrous cerium oxide nanoparticles: part A. Adsorption capacity and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, **185/186**: 127 – 135.

第三届全国非饱和土与特殊土力学及工程学术研讨会 在石家庄成功召开

由中国土木工程学会土力学及岩土工程分会主办，石家庄铁道大学与省部共建交通工程结构力学行为与系统安全国家重点实验室联合承办的“第三届全国非饱和土与特殊土力学及工程学术研讨会”于 2022 年 11 月 12 日—13 日在石家庄以“线上+线下”相结合的方式成功召开，来自国内岩土工程领域的高校、科研院所、企事业单位的专家、学者、工程技术人员和研究生等 2470 余人参加了会议。

本次会议创新采用“主会场+卫星会场+线上会议室+直播平台”的方式多渠道、全方位的呈现了大会进行学术交流的盛况。本次会议设主会场 1 个，分会场 2 个，各地自设卫星会场超过 80 个，累计线上参会人次达 4853 人次。

本次会议以“一带一路背景下工程建设中的非饱和土与特殊土力学及工程问题”为主题，共收到全国 51 家单位提交的 127 篇学术论文。为鼓励青年人才脱颖而出，安排了多位 40 岁左右的中青年学者作大会特邀报告，增加了会议的活力，为非饱和土与特殊土力学的后续发展提供了生力军和无限生机，引起了强烈反响。会议共安排特邀报告 31 个、主题报告 41 个。论文和报告内容广泛，涉及非饱和土与特殊土力学及工程的各个方面，既有对学科发展前沿问题的深入研究，又聚焦“一带一路”和重大工程建设中的疑难问题，起到了学术引领和保驾

护航的作用，体现了“探索前沿，服务工程，实事求是，百家争鸣”的学术宗旨。

本次会议专门邀请多位专家介绍国家重大和重点科研项目成果，如冻土多场耦合作用的大型试验装备研制、膨胀土边坡治理、高放废物处置、土遗址保护、花岗岩残积土的力学特性、黄土力学新成果等，每个特邀报告都是多年研究的结果，内容丰富、深入系统、方法多样、创新性强是其共同特色，具有科研示范作用。此举为今后会议特邀报告的选定提供了成功经验。

《非饱和土试验方法标准》编制组在会议上对该标准的编制过程、内容和意义作了介绍。该填补了我国非饱和土试验方法标准的空白，是国内外第一部系统完整的非饱和土试验方法标准，彰显了非饱和土与特殊土专业委员会的文化自信和有所作为的理念。该标准已于 2022 年 8 月通过审查，将于 2023 年发布。

在闭幕式上，组委会负责人冯怀平教授对会议作了简要总结，指出本次会议有 5 个方面的特色和创新：三峡大学、西北农林科技大学和北京交通大学就申办第 4 届全国非饱和土与特殊土力学及工程学术研讨会的情况作了介绍。

（冯怀平、方祥位 供稿）