

土壤水气吸附与解吸研究

闵安成 张一平

(西北农业大学, 712100)

摘 要

应用平衡水气压法和差热分析法,对 20℃ 及 30℃ 下土壤气态水吸附与解吸等温线的特点和吸附水的解吸热特征进行了探讨。结果表明:(1)供试土壤在相对水气压达 72—75% 时,开始明显呈现出毛管凝聚作用;(2)除粘粒含量、比表面积及有机质含量等因素外,温度对土壤吸附气态水的数量也具有影响,30℃ 下解吸平衡样品的剩余水量比 20℃ 下的大,而在通常相对水气压范围内 30℃ 下吸附平衡样品的吸附量比 20℃ 下的小;(3)在土壤水气的吸附与解吸之间存在滞后作用,其强弱与土壤的粘粒含量及比表面积的大小顺序一致,温度升高还可使滞后作用加强;(4)土壤吸附水偏摩尔解吸热在含水量很低时的值远大于其在含水量较高时的值,这表明干土在最初吸附水气分子时主要依赖于化学吸附。

关键词 土壤水气, 吸附, 解吸, 毛管凝聚, 滞后作用

在干旱半干旱地区,因降雨稀少、蒸发强烈而造成的土壤水分匮乏,是作物产量难以提高的一个重要限制因子。土壤较干燥时的水分蒸发损失,与土壤中水气的吸附、解吸及扩散等过程密切相关。国外学者曾就土壤和粘土吸附水气的吸附方程、吸湿水厚度及吸湿性的本质与机制、吸附的动力学和热力学等方面进行了不少研究工作^[1,2,8-12]。国内这方面的工作开展较少,且仅限于吸附过程的一些特征研究^[3,4]。本文从吸附、解吸等温线着手,并引入差热分析方法,对相对水气压在 0.1—94.9% 范围内土壤气态水吸附及解吸作用的一些特点及吸附水解吸热特征进行探讨,为进一步深入研究提供资料。

1 材料与方 法

供试土样采自陕西澄城县杨家陇村东试验地的耕层(A, 0—14cm)、紧实层(B, 14—30cm)和母质层(C, >30cm),基本性质见表 1。

吸附及解吸等温线的测定采用平衡水气压法:称取 5g 过 2mm 筛的 105℃ 烘干样品于铝盒中铺平,依次放在底部盛有足量浓度分别为 900、800、700、…、100g/kg 的硫酸溶液的干燥器内,放进恒温箱中直到平衡(相隔 5 天重量变化不大于 0.005g),这种在硫酸液上方的恒定相对水气压下吸附水气达到平衡的样品称为吸附平衡样品,记录其重量。另取过 2mm 筛风干土与纯水上饱和蒸气充分平衡(放置两月以上,相隔 5 天含水量变化不大于 1g/kg),称取该与饱和蒸气平衡的样品 5g,依次在浓度分别为

100、200、300、…、900g/kg 的硫酸液上方解吸其吸附水直到平衡(方法与吸附平衡过程相同), 称重。这种在恒定相对水气压下解吸水气达到平衡的样品称为解吸平衡样品。试验温度为 20℃ 及 30℃。每个样品 3 个重复, 其中 1 个重复在每次平衡称重后称取少量作差热分析(用岛津 DT-30B 热分析仪)。最后在 105℃ 下将样品烘干, 计算各次平衡时的含水量, 用 3 个重复的平均值, 绘制吸附及解吸等温线。

表 1 土壤样品基本性质

Table 1 Basic properties of the soil samples used in experiment

土层 Soil layer (cm)	容重 Bulk density (g/cm ³)	有机质 Organic matter (g/kg)	比表面 specific surface (m ² /kg)	颗粒组成(粒径:mm)		
				Mechanical composition (size:mm)		
				(%)		
0—14(A)	1.29	9.15	253120	60.22	18.03	21.63
14—30(B)	1.40	6.96	264340	57.36	19.75	22.76
>30(C)	1.30	4.76	215110	66.74	14.68	18.54

根据差热分析曲线计算焓变值的公式^[5]如下:

$$\Delta H_s = K \frac{A}{\frac{1000}{1000+w} \cdot m_s} = \left(1 + \frac{W}{1000}\right) K \frac{A}{m_s} \quad (1)$$

$$\Delta \bar{H}_w = K \frac{A}{\frac{w}{1000+w} \cdot \frac{m_s}{M}} = \left(1 + \frac{1000}{w}\right) KM \frac{A}{m_s} \quad (2)$$

式中, ΔH_s 代表 1g 干土失去其吸附水时的焓变值, $\Delta \bar{H}_w$ 代表土样失去 1mol 水分的焓变值, m_s 为土样重量, W 为土样吸附水含量 (g/kg, 烘干重), M 为水的摩尔质量, A 为差热分析曲线上吸热谷的面积, K 为标定系数¹⁾。

2 结果与讨论

2.1 吸附及解吸等温线特征分析

2.1.1 吸附及解吸等温线特征 测定结果见图 1 和图 2。由图可以看出, 各吸附等温线(箭头向上)和解吸等温线(箭头向下)均为 S 形, 呈现类同的变化趋势。在 p/p^0 小于 5—7% 的区段, 曲线斜率较大, 表明在此区段内, 土壤吸附水分的能力较强, 当相对水气压稍有增大时土壤平衡含水量就增加许多。在 p/p^0 超过 5—7% 后, 曲线斜率减小且变化缓慢, 至 20% 左右后就基本成为直线, 这时所吸附的水分主要是由于水分子间的 Van der Waals 力和氢键所维持^[1]。当 p/p^0 超过 60—65% 后, 曲线斜率又开始变大, 在 p/p^0 为 72—88% 时, 曲线迅速上扬, 这是由于毛管凝聚作用迅速增强的缘故。前人的资料表

1) $K = \frac{m_0 \Delta H_0}{A_0}$, m_0 、 A_0 、 ΔH_0 分别为标定物质(苯甲酸)的取样量、谷面积、焓变值(148J/g)。

明,在 p/p^0 为 40% 左右时,就开始有由于毛管凝聚作用而产生的、能溶解盐分的松束缚水,但只有在 $p/p^0 > 80%$ 左右时,这种作用才在数量上明显表现出来^[1]。由曲线形态变化特征观察可知,对于试验所用的土壤样品,毛管凝聚作用在数量上开始有显著表现的相对水气压值在 72—75% 左右。

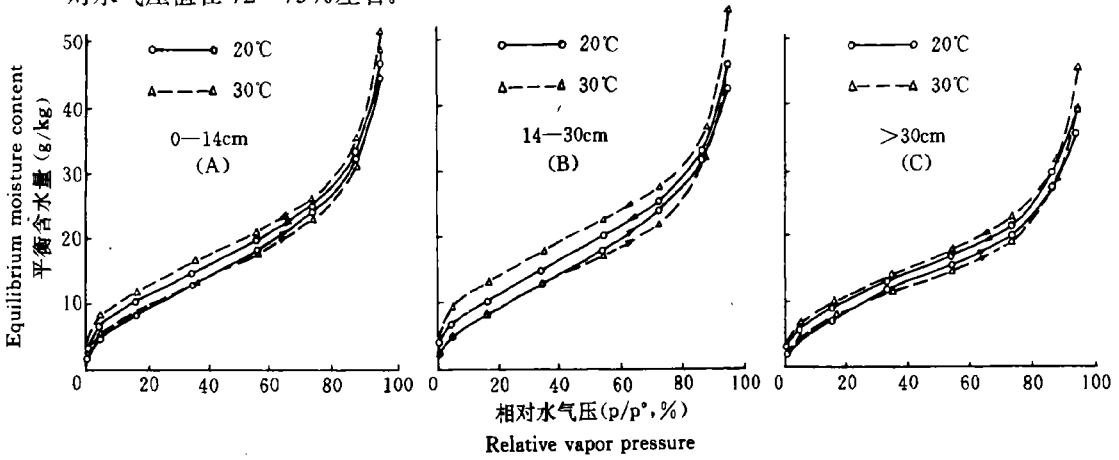


图 1 20°C 与 30°C 下土壤样品的吸附与解吸等温线

Fig.1 Adsorption and desorption isotherms of Water Vapor of the soil samples at 20°C and 30°C

2.1.2 平衡含水量与土壤性质及温度的关系 土壤吸附或解吸达到平衡时的含水量主要取决于土壤的比表面积、物理性粘粒含量等因素^[3]。对于各供试土样,由于粘粒含量和比表面积均是 $B > A > C$ 、有机质含量是 $A > B > C$,所以在图 2 中,无论是吸附等温线还是解吸等温线,在 p/p^0 相同时平衡含水量都是 A 与 B 接近、皆大于 C。另一方面,图 1 表明,平衡含水量的大小还受温度的影响。对于吸附等温线,在通常相对水气压范围 (30—90%) 内,由于水气分子的活动性对吸附起重要作用,低温时水气分子活动性小、易于被吸附,此外,水气吸附是放热反应,低温有利于该过程的进行,所以,在 p/p^0 相同时 20°C 下的吸附量 (即平衡含水量) 比 30°C 下的大;在相对水气压低时 (约 30% 以下),由于土壤很干、吸附能力强,水气分子的数量因素 (水气密度) 相对重要,实验条件下 p/p^0 相同时高温对应的水气密度大,因而当 p/p^0 低于 30% 时,30°C 下的吸附量接近或超过 20°C 下的吸附量;在高相对水气压 ($p/p^0 > 90%$) 下,由于土壤已接近于吸附饱和,而温度高时气相水气密度大,增强了水气被土壤吸附的趋势,土壤吸附的水分也不易进入气相,从而亦出现 30°C 下的吸附量接近或超过 20°C 下吸附量的现象。对于解吸等温线,在整个 p/p^0 范围内都是 30°C 下的平衡含水量比 20°C 下的大,这也与 30°C 下气相水气密度大、吸附态水分子不易进入气相有关。

2.1.3 吸附与解吸间的滞后现象 图 1 表明,土壤对水气的吸附作用与解吸作用之间存在明显的滞后现象,在相同的相对水气压下解吸过程土壤平衡含水量大于吸附过程土壤平衡含水量。这种滞后作用的程度受土壤比表面积和温度等因素的影响。若把图 1 中各样品的吸附等温线和解吸等温线的端点相连,得到吸附—解吸滞后圈,测量其面积,当把 30°C 下 B 层土样滞后圈的面积相对值定为 100 时各滞后圈的面积相对值如下 (A、B、C 为土层,20、30 为温度°C):

滞 后 圈	A20	B20	C20	A30	B30	C30
面积相对值	34.6	41.0	33.5	60.5	100	57.6

其大小顺序为: B30 > A30 > C30 > B20 > A20 > C20

可见, 样品之间滞后作用的大小顺序是和样品粘粒含量或比表面积的大小顺序一致的。H.Kuron 曾指出^[1], 造成土壤对水气吸附作用滞后现象最主要的原因可能是被脱水的干土的土粒表面吸附有空气, 它妨碍后来复吸水时对水分子的吸着; 烘干土壤的过程会引起土粒表面某种不可逆的变化, 这种变化降低了土壤的吸附能力; 在空气相对湿度相同的情况下, 当脱水时若干毛管空间会滞留毛管凝聚水, 而当土壤复吸水时, 这些毛管空间里则没有类似的毛管凝聚水存在(因形成相应的弯月面需要预先使空气相对湿度增至很大值)。根据这种解释, 显然粘粒含量高、比表面积大的 B 层样品滞后作用强。

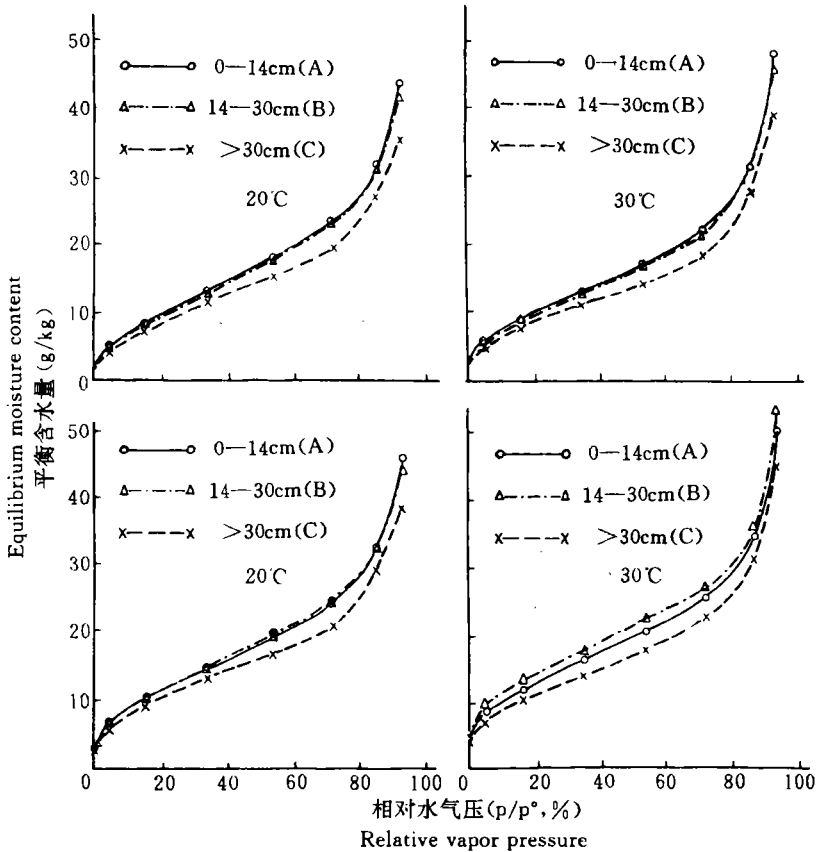


图 2 不同土层土样间水气吸附与解吸等温线的比较

Fig.2 Comparison of adsorption and desorption isotherms of water vapor among samples of different soil layers

在相同 p/p^0 下, 高温时的滞后作用更显著, 这主要是因为高温时气相水气密度大, 解吸过程中土壤吸附水较低温时更不易进入气相, 滞留于土壤中的水量比低温下的多。

2.2 吸附气态水的解吸热效应

由土壤吸附水差热分析资料可求得土壤失去其吸附水时的焓变值, 即解吸热。在不

同温度及相对水气压下平衡的土样以单位质量(g)干土表示的解吸热值(ΔH_s)和以单位数量(mol)水分表示的解吸热值($\Delta \bar{H}_w$)分别见表2和表3。因($\Delta \bar{H}_w$)与偏摩尔湿润热的概念^[6]相类似,故可称之为偏摩尔解吸热。

由表2可见,在不同相对水气压下吸附或解吸平衡的样品,其解吸热值总的趋势是,在较高相对水气压下平衡的样品,其解吸热值较高。这是因为在较高相对水气压下平衡的样品含水量高,要失去其全部水分,必然需要较多的热量。然而在相对水气压很低(0.1%, 0.34%)时平衡的样品,其解吸热值反比 p/p^0 较高时平衡样品的解吸热值大(仅三个例外)。这可能是相对水气压很低时土壤吸附的水分很少,水分子紧密牢固地排列(此时可能仅为单分子层^[1]),因而解吸时需要很多的热量去克服“能障”,或者说,其活化能大。

表2 以单位质量(克)干土表示的吸附气态水解吸热($\Delta H_s, J/g$)

Table 2 Desorption heat of adsorbed water based on the unit mass (gram) of dry soil ($\Delta H_s, J/g$)

温度 Temperature (°C)	相对水气压 Relative vapor pressure (%)	吸附平衡样品 Adsorption equilibrium sample			解吸平衡样品 Desorption equilibrium sample		
		A	B	C	A	B	C
20	0.10	22.98	18.39	31.82	32.57	34.11	35.38
	0.66	18.22	22.73	20.47	36.30	28.72	32.32
	4.72	23.36	30.84	28.73	35.91	31.64	24.14
	15.97	27.32	30.77	22.76	37.69	31.74	38.25
	33.93	34.13	37.54	27.17	39.42	38.95	39.01
	54.23	40.98	33.07	40.38	41.28	39.87	47.67
	72.60	48.09	44.84	31.34	50.19	50.87	44.73
	86.74	48.92	51.71	46.53	51.23	45.83	49.68
	94.67	60.13	52.89	45.96	64.03	61.41	79.65
30	0.34	40.15	43.61	36.78	34.98	33.44	20.58
	0.69	36.53	29.82	26.46	29.91	27.60	35.90
	5.19	25.47	44.56	23.43	32.92	28.58	29.69
	16.65	23.93	29.29	26.78	39.10	35.90	18.90
	35.13	36.24	27.07	27.79	40.97	22.38	26.52
	54.24	35.13	30.06	34.49	42.03	29.37	30.85
	72.59	39.66	37.89	33.16	42.48	34.80	33.06
	87.36	40.57	44.35	31.31	43.59	53.32	42.60
	94.90	57.48	63.60	38.20	57.78	52.47	42.18

表3显示,随土壤吸附水量的增加,解吸同量水分所需要的热量逐渐变小。 p/p^0 很低时的平衡样品解吸1mol吸附水所需要的能量,比 p/p^0 较高时的平衡样品解吸同量吸附水所需的能量要大得多。这进一步表明,土壤先吸附的内层水分比后吸附的外层水分被束缚的牢固程度要大得多,随着吸附水数量(层数)的增加,水分被束缚的牢固程度逐渐减低。由表3还可见,在同样低相对水气压下,因吸附平衡样品比解吸平衡样品吸持的水量小,而呈现出具有较大偏摩尔解吸热的趋势。

表 3 以单位数量(摩尔)水分表示的吸附气态水解吸热($\Delta\bar{H}_w$, kJ/mol)Table 3 Desorption heat of adsorbed water based on the unit amount (mole) ($\Delta\bar{H}_w$, kJ/mol)

温 度 Temperature (°C)	相对水气压 Relative vapor pressure (%)	吸附平衡样品 Adsorption equilibrium sample			解吸平衡样品 Desorption equilibrium sample		
		A	B	C	A	B	C
20	0.10	481	176	516	283	294	384
	0.66	231	199	207	175	135	236
	4.72	90	121	122	96	86	76
	15.97	62	71	59	66	58	78
	33.93	47	53	41	48	47	53
	54.23	41	34	37	38	36	51
	72.60	36	34	28	37	37	38
	86.74	27	30	31	28	25	30
	94.67	24	23	23	25	25	27
30	0.34	502	934	883	216	187	137
	0.69	227	199	210	148	102	168
	5.19	85	167	88	71	54	73
	16.65	49	64	62	60	48	35
	35.13	48	38	43	44	23	34
	54.24	37	32	42	36	23	31
	72.59	31	31	32	23	23	26
	87.36	23	25	20	22	26	24
	94.90	21	25	17	20	17	17

Levine 认为, 固体上的吸附可分为物理吸附和化学吸附, 但两种吸附的界限并不总是明确的; 化学吸附的焓变通常比物理吸附的焓变大得多^[7]。物理吸附主要归因于相对较弱的 Van der Waals 力的作用。因此, 根据土壤在很低含水量时的偏摩尔解吸热远大于较高含水量时的偏摩尔解吸热这一事实, 可以推断, 干土在最初吸附少量水分子时, 不仅仅是物理吸附, 而更主要地是化学吸附的参与, 即有化学键的形成。

参 考 文 献

1. 罗戴, A. A. (巴逢辰译), 1964: 土壤水。45—161页, 科学出版社。
2. Low, P. F. (邵宗臣译), 1965: 粘粒-水的相互作用的物理化学。土壤译丛, 第1期, 12—16页。
3. 白锦麟, 张一平, 戴万宏, 1988: 几种土壤吸附气态水的特性及其热力学函数的研究。土壤学报, 第25卷第2期, 132—137页。
4. 庄 杰, 刘孝义, 1992: 磁场对土壤吸湿量及其热力学函数的影响。土壤资源的特性与利用论文集, 129—134页, 北京农业大学出版社。

5. 张仲礼、黄兆铭、李选培, 1984: 热学式分析仪器。38页, 机械工业出版社。
6. 熊毅等, 1985: 土壤胶体(第二册)。482页, 科学出版社。
7. Levine, I. N. (褚德莹等译), 1987: 物理化学。544页, 北京大学出版社。
8. Grismer, M. E., 1987 a: Kinetics of water vapor adsorption on soils. *Soil Science*, 143(5): 367—371.
9. Grismer, M. E., 1987b: Vapor adsorption kinetics and vapor diffusivity. *Soil Science*, 144(1): 1—5.
10. Grismer, M. E., 1987c: Water vapor adsorption and specific surface. *Soil Science*, 144(3): 233—235.
11. Grismer, M. E., 1988: Water vapor adsorption kinetics and isothermal infiltration. *Soil Science*, 146(5): 297—302.
12. Orchiston, H. D., 1953: Adsorption of water vapor: I. Soils at 25°C. *Soil Science*, 76: 453—465.

A STUDY ON ADSORPTION AND DESORPTION OF SOIL WATER VAPOR

Min Ancheng and Zhang Yiping

(Northwestern Agricultural University, 712100)

Summary

Upon the experimental study by using methods of equilibrium vapor pressure and differential thermal analysis, the distinguishing features of adsorption and desorption isotherms of the gaseous water in soil at 20°C and 30°C and the characteristics of desorption heat of the adsorbed water are discussed in the present paper. The results are shown as follows:

1. When the relative vapor pressure reached to 72—75%, capillary moisture condensation began to appear in the tested soil.
2. Besides the clay content, specific surface area and organic matter content of soil, temperature also affected the amount of gaseous water adsorbed in soil, and the amount of residual water in samples of desorption equilibrium at 30°C was more than that at 20°C while the moisture content of adsorption equilibrium samples at 30°C was less than that at 20°C in the general range of the relative vapor pressure.
3. A hysteresis effect existed between the adsorption and the desorption of soil water vapor, and its extent showed a consistent order with the clay content and specific surface area of soil. The hysteresis effect also strengthened with increasing temperature.
4. The partial molar desorption heat of the adsorbed water at very low soil moisture content was far higher than that at high soil moisture, suggesting that it mainly depends on chemical adsorption for dry soil to adsorb water vapor molecules at the initial stage.

Key words Soil water vapor, Adsorption, Desorption, Capillary condensation, Hysteresis effect