

DOI: 10.11779/CJGE202107001

多孔介质中纳米零价铁运移行为的试验研究

胡黎明¹, 林丹彤¹, 劳敏慈²

(1. 清华大学水利系水沙科学与水利水电工程国家重点实验室, 北京 100084; 2. 香港科技大学土木及环境工程系, 香港)

摘要: 纳米零价铁是一种前景广阔的环境修复材料, 目前针对应用纳米零价铁进行地下水污染修复已经开展了广泛的研究。然而, 现有研究多关注于注入纳米零价铁的运移能力, 对于负载污染物后纳米零价铁的迁移行为缺少研究。本文研究了磷负载前后纳米零价铁的团聚趋势以及运移能力, 分析了流速、离子浓度、多孔介质粒径级配等因素对磷负载纳米零价铁运移能力的影响。结果表明, 磷负载纳米零价铁的团聚趋势相对于反应前纳米零价铁较低, 其运移能力则强于吸附磷之前的纳米零价铁, 这是由于吸附磷增加了纳米零价铁的表面负电荷进而阻碍了颗粒团聚。离子浓度对于磷负载纳米零价铁的运移能力有显著的影响, 低离子浓度、高流速有利于磷负载纳米零价铁的运移。磷负载纳米零价铁在中玻璃珠中的运移能力强于细玻璃珠和粗玻璃珠, 在天然砂中的运移能力则小于在中玻璃珠中的运移能力。利用 DLVO 理论以及胶体的粒桥、颗粒阻塞和表面沉积等多种滞留机理对试验中观察到的现象进行了解释。在含有高岭土的天然砂中, 磷负载纳米零价铁的运移能力很弱, 且沉降试验表明高岭土可以促进磷负载纳米零价铁的团聚沉降, 这表明磷负载纳米零价铁有可能富集在含有高岭土的土层中。在应用纳米零价铁吸附地下水中的污染物时, 应考虑污染物对于纳米零价铁运移能力的影响, 并结合环境条件对该影响进行评估和控制。

关键词: 纳米零价铁; 地下水修复; 磷负载; 多孔介质; 地下水条件; DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论

中图分类号: TU43

文献标识码: A

文章编号: 1000-4548(2021)07-1173-09

作者简介: 胡黎明(1974—), 男, 教授, 博士, 主要从事土力学及环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: gehu@tsinghua.edu.cn。

Transport behavior of nano zero-valent iron (nZVI) in porous media

HU Li-ming¹, LIN Dan-tong¹, LO M-C Irene²

(1. State Key Laboratory of Hydro-Science and Engineering, Department of Hydraulic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong SAR, China)

Abstract: The nano zero-valent iron (nZVI) has been seen as a promising material in the field of groundwater remediation. Researchers have studied the application of nZVI in in-situ remediation of groundwater. However, most of the existing studies focus on the transport of nZVI before reaching the polluted area. The transport behavior of contaminant-sorbed nZVI has not been fully studied. This study aims to illustrate the differences in the colloidal stability and motion ability of nZVI before and after phosphate adsorption is studied by sedimentation tests and one-dimensional column tests. The influences of environmental factors such as flow rate, ionic strength and porous medium characteristics on the motion ability of phosphate-sorbed nZVI (PS-nZVI) are analyzed. The results show that PS-nZVI has higher stability and mobility than nZVI, which is due to the increase of negative surface potential after phosphate adsorption. Geo-environmental conditions have great impact on the transport of PS-nZVI. Low ionic strength and high velocity are favorable for transport. The transport capacity of PS-nZVI in medium size glass beads is higher than that in fine and coarse size glass beads. PS-nZVI has higher mobility in glass beads than those in natural sand. The above experimental phenomena can be explained by the DLVO theory and various retention mechanisms of colloids in porous media, such as bridging, size exclusion and surface deposition. In the natural sand mixed with kaolinite, the mobility of PS-nZVI is very weak, and the settlement tests show that kaolinite can promote the agglomeration settlement process of PS-nZVI, which indicates that the soil layer containing kaolinite may collect PS-nZVI. The influences of contaminants and environmental factors on the mobility of nZVI should be considered in its filed application.

Key words: nano zero-valent iron; groundwater remediation;

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2020YFC1806500); 水沙科学与水利水电工程国家重点实验室科研项目 (SKLHSE-2020KY-01)

收稿日期: 2020-10-14

phosphate adsorption; porous medium; groundwater condition; DLVO theory

0 引言

地下水的原位修复是环境岩土领域的重要研究课题^[1]。近年来,以纳米材料作为修复剂的地下水原位修复技术得到了广泛的关注^[2-3],目前常用于污染物处理的纳米材料包括纳米零价铁、铁氧化物纳米颗粒、铁的双金属颗粒等^[4-5],其中纳米零价铁(nano zero-valent iron, nZVI)是最常见的一种。纳米零价铁在电镜下的单个颗粒粒径约为 40~200 nm,颗粒内部为铁单质内核、表面为氧化物外壳,具有特殊的核壳结构^[6],对不同类型的污染物均具有修复能力^[7-8]。纳米零价铁的比表面积大、吸附能力强^[9],国内外的研究表明纳米零价铁对于水中的氯代烃、磷、铅、汞、砷、硝酸盐等多种污染物均有较好的去除效果^[9]。

纳米零价铁在多孔介质中的运移能力是该技术应用的关键问题^[7]。目前,通常将纳米零价铁注入被污染的地下含水层进行原位修复,因此纳米零价铁在多孔介质中的运移能力对其修复效果有显著的影响^[10]。之前的研究表明,未修饰的纳米零价铁在地下水中有较强的团聚趋势,从而抑制了其在地下系统中的运移,表面修饰等方法常被用来提高纳米零价铁的运移能力^[11]。地下水中的磷和砷等阴离子主要通过吸附在修复材料表面而去除,但负载在纳米零价铁表面的污染物仍然存在于地下系统之中,若其进一步在地下系统中运移,则有可能引发环境风险,因此有必要研究负载污染物的纳米零价铁的运移能力^[12-13]。地下水的化学条件对地下系统中颗粒的运移有重要的影响,如地下水的流速、离子强度等条件的改变将影响纳米零价铁的运移能力^[14-16]。此外,多孔介质特性也是影响颗粒运移的重要因素^[17],如多孔介质的粒径级配将影响孔隙结构及孔隙流场分布,进而影响纳米零价铁的运移行为。因此,研究磷负载纳米零价铁在不同环境化学和多孔介质条件下的运移能力对于其风险分析和防控有着重要的意义。

纳米零价铁在水中的粒径随着其不同修饰方法而变化,其粒径通常处于 10~100 nm^[18-19],属于胶体颗粒的粒径范围^[19]。研究表明,胶体在地下系统中通过对流和水动力弥散过程而运移,由于表面沉积(surface deposition)、颗粒阻塞(straining)以及粒桥(hydrodynamic bridging)等物理作用而滞留在多孔介质中^[20-21],如图 1 所示。表面沉积是指胶体颗粒由于附着在孔隙结构的表面而留存在多孔介质中,当颗粒靠近多孔介质表面时颗粒与多孔介质表面之间的存在范德华力和双电层力等力的作用,这些作用产生了使颗粒停留的力矩

(adhesive torque),同时孔隙流体作用在胶体颗粒上的拖曳力和升力则产生了使其运移的力矩(applied torque),两个力矩的相对大小决定了该颗粒是否会发生表面沉积^[22]。颗粒阻塞是指当颗粒的粒径较大无法通过多孔介质中的狭小通道因而留存在多孔介质中,文献[23]称其为筛滤作用,Bradford 等^[24]在研究中指出当胶体粒径与多孔介质粒径之比大于 0.003 时会发生颗粒阻塞。粒桥是指颗粒粒径小于孔隙通道尺寸时由于多个颗粒同时到达通道入口处而形成的类似拱的结构,该过程与颗粒粒径、团聚特性、流速等多种因素有关^[25]。此外,由于纳米零价铁较强的团聚趋势^[26],导致运移过程中其团粒粒径可能发生变化,使得其运移行为更为复杂^[18]。

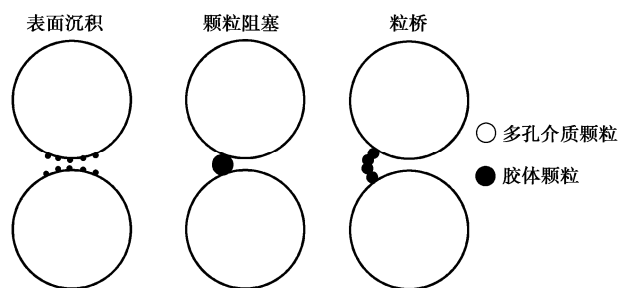


图 1 多孔介质中胶体颗粒滞留机理

Fig. 1 Retention mechanisms of colloids in porous media

本文的研究目标是探讨磷负载对于纳米零价铁运移特性的影响,分析磷负载纳米零价铁在不同地下水及多孔介质条件下的运移能力。首先在实验室中合成了聚苯胺修饰的纳米零价铁(记为 nZVI)和磷负载的聚苯胺修饰的纳米零价铁(记为 PS-nZVI),并对两种纳米零价铁的基本特性进行了分析,进而通过沉降试验研究了两种纳米零价铁在水中的胶体稳定性,最后通过柱试验对比研究了磷负载对 nZVI 运移能力的影响,并分析了流速、离子浓度、多孔介质粒径级配等因素对 PS-nZVI 运移能力的影响。

1 材料

本文在实验室中合成了 nZVI 和 PS-nZVI,通过电镜图片和平均粒径来表征其结构特性,测量 zeta 电位来反映其表面带电特性;用于模拟多孔介质的材料包括 3 种粒径的玻璃珠、天然砂以及高岭土。

1.1 纳米零价铁

采用液相还原法在实验室中合成纳米零价铁,并采用聚苯胺对纳米零价铁进行表面修饰^[27]。制备过程中,将 6 g 氯化铁溶于 80 mL 去离子水中,加入 0.8 mL 苯胺,以 600 rpm 的转速搅拌 5 min,然后静置 2 d,使

其中的苯胺充分聚合形成聚苯胺。在氮气的保护下, 将 100 mL 1 mol/L 的硼氢化钠溶液滴定到上述的聚苯胺-氯化铁混合液中, 充分反应 30 min 后将反应容器中的黑色固体离心分离, 冷冻干燥后得到黑色的 nZVI 粉末。

在去离子水中配置 100 mL 150 mg/L 的 nZVI 溶液, 超声处理 2 h 后加入 1 mL 磷元素质量浓度为 2 g/L 的磷酸二氢钾溶液, 在摇床上震荡 60 min 以上保证达到吸附平衡。之后用 450 nm 滤膜过滤, 取滤膜上的固体部分重新溶于 100 mL 去离子水中, 获得 PS-nZVI, 试验测得 PS-nZVI 的磷负载量为 78.1 mg/g。

利用扫描电镜 (SEM, Merlin, 德国蔡司) 和透射电镜 (TEM, JEM-2010F, 日本电子光学实验室) 获取 nZVI 的形貌特征。分别在去离子水中配置 150 mg/L 的 nZVI 和 PS-nZVI 溶液, 用激光粒度分析仪 (Mastersizer 2000, 英国马尔文公司) 测定其平均粒径, 并用表面电位仪 (NanoBrook 90Plus Zeta, 美国布鲁克海文公司) 测定二者表面的 zeta 电位。

1.2 多孔介质材料

本文用于模拟多孔介质的玻璃珠、天然砂及高岭土的粒径级配曲线如图 2 所示, 细玻璃珠、中玻璃珠、粗玻璃珠的平均粒径分别为 0.11, 0.57, 1.50 mm, 所用天然砂 (ISO 标准砂, 厦门艾思欧标准砂有限公司) 平均粒径为 0.83 mm, 高岭土的平均粒径为 0.026 mm。

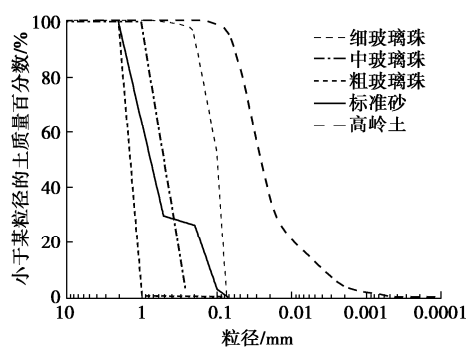


图 2 试验所用玻璃珠和天然砂的粒径级配曲线

Fig. 2 Grain-size distribution curves of glass beads and sand in column tests

2 试验方法

本文采用沉降试验和柱试验来探究 nZVI 和 PS-nZVI 的团聚趋势以及运移特性。胶体在不同化学条件下的团聚趋势可以利用 DLVO 理论进行分析。

2.1 沉降试验

研究表明遮光度与颗粒悬浮在水中部分的浓度成线性关系, 因此遮光度随时间的变化可以反应颗粒在水中的沉降过程^[28]。分别在去离子水中配置 150 mg/L

nZVI、150 mg/L PS-nZVI、75 mg/L PS-nZVI 与 75 mg/L 高岭土混合溶液, 超声处理 2 h 后利用分光光度计 (DR5000, 加拿大哈希公司) 在 508 nm 波长下测定上述体系的遮光度随时间的变化, 以研究 nZVI 和 PS-nZVI 在水中的稳定性, 以及高岭土对于 PS-nZVI 稳定性的影响。

2.2 柱试验

一维柱试验装置由蠕动泵、柱和自动收集装置组成, 其示意图如图 3 所示。柱内径 3 cm, 高 15 cm, 在上下各 0.5 cm 填充粒径为 2.5 mm 的大玻璃珠以确保形成一维条件, 中间填充不同的多孔介质。试验过程中, 将 0.8 个孔隙体积 (柱中孔隙水总体积) 的待研究液体分别从柱的顶部注入, 随后持续注入 5 个孔隙体积的背景液, 并收集柱底部的出流液体, 用硝酸酸化后测量铁和磷的出流浓度, 绘制出流曲线。试验结束后, 将柱拆开后分层取出多孔介质, 用硝酸酸化后测量沉积在多孔介质中的铁的含量, 得到铁的滞留曲线。出流曲线和滞留曲线均除以注入浓度以获得相对液相浓度和相对固相浓度, 本文中元素浓度采用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES, Prodigy7, 美国黎明实验室) 测量。

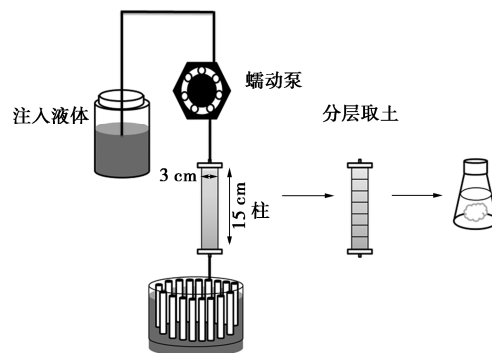


图 3 柱试验装置示意图

Fig. 3 Column test setup

为研究磷负载对 nZVI 以及不同条件下 PS-nZVI 的运移特性, 本文共开展 10 组柱试验, 其中每组试验均进行了 2 次以上的重复试验, 试验序号及条件如表 1 所示。表 1 中所述溶液均在去离子水中配置, 并利用氯化钠调节其离子强度, 填充过程中始终保持液面在多孔介质的上方以防止气泡留存, 通过控制装填多孔介质的质量将柱的孔隙率控制在 0.30~0.32, 在填充完成后, 通过 10 个孔隙体积的背景液以去除多孔介质及孔隙液中环境化学条件的影响。对于含有高岭土的试验组, 将高岭土按照质量比 5% 与天然砂充分混合后进行填充, 之后通过 10 个孔隙体积的背景液, 在此过程中部分高岭土将随水流出, 并最终达到稳定。

2.3 DLVO 理论

DLVO 理论常用来评价胶体的稳定性^[29]。将胶体

表 1 柱试验条件

Table 1 Conditions of column tests

序号	纳米零价铁	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	离子强度/(mmol·L ⁻¹)	流速/(m·d ⁻¹)	多孔介质
1	nZVI	150	0.1	16.3	中玻璃珠
2	PS-nZVI	150	0.1	16.3	中玻璃珠
3	PS-nZVI	150	0.1	4.1	中玻璃珠
4	PS-nZVI	150	1.0	4.1	中玻璃珠
5	PS-nZVI	150	10.0	4.1	中玻璃珠
6	PS-nZVI	150	0.1	4.1	细玻璃珠
7	PS-nZVI	150	0.1	4.1	粗玻璃珠
8	PS-nZVI	150	0.1	4.1	天然砂
9	PS-nZVI	150	0.1	16.3	天然砂
10	PS-nZVI	150	0.1	4.1	天然砂+5%高岭土

颗粒假设为理想球体，通过绘制两个球体之间的能量随距离的变化关系来分析胶体的稳定性，该能量随距离的变化曲线称为能量曲线，曲线中极大值点的高度称为势垒。通常势垒越高代表颗粒之间的斥力越大，胶体体系越稳定，而势垒越低则表明胶体有较强的团聚趋势。DLVO 理论中总能量 V_t 计算的能量包括范德华力 V_{vdw} 、双电层力 V_{ES} 和波恩力 V_B 所带来的能量，其计算表达式如下^[30-33]：

$$V_t = V_{vdw} + V_{ES} + V_B \quad (1)$$

$$V_{vdw} = -\frac{Aa}{12s\left(1 + \frac{14s}{\lambda}\right)} \quad (2)$$

$$V_{ES} = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r a\psi_1^2 \ln(1 + e^{-\kappa s}) \quad (3)$$

$$V_B = \frac{A\sigma_c^6}{7560} \left[\frac{8a+h}{(2a+7)^7} + \frac{6a-h}{h^7} \right] \quad (4)$$

式中， A 为纳米零价铁的 Hamaker 常数 (J)，取 10^{-19} J^[28]， a 为纳米零价铁颗粒的半径 (nm)， s 为两个颗粒之间的距离 (nm)， ϵ_0 为真空介电常数 ($C^2/J\cdot m$)，取 8.85×10^{-12} $C^2/J\cdot m$ ， ϵ_r 为水的相对介电常数，大小为 78.4， ψ_1 纳米零价铁的表面电位 (mV)，这里取为 zeta 电位， σ_c 为碰撞直径 (nm)，通常取为 $0.5 \text{ nm}^{[34]}$ ， κ 为 Debye 长度的倒数 (m^{-1})，按如下公式计算：

$$\kappa = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}} \quad (5)$$

式中， N_A 为 Avogadro 常数，取 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ， e 为元电荷 (C)，取 $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ， I 为离子强度 (mmol/L)， k_B 为 Boltzmann 常数 (J/K)，取 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ， T 为绝对温度 (K)，取 298 K。

3 结果与讨论

3.1 nZVI 团粒结构和 zeta 电位

nZVI 的 SEM 和 TEM 图像如图 4 所示，可以看出 nZVI 主要以链状结构形式存在，单个粒径范围为 50~150 nm。测得 nZVI 和 PS-nZVI 在水中的平均粒径为 4.255，3.814 μm ，这表明 nZVI 在水中团聚成直

径在微米级的团粒，并且吸附磷对其平均粒径的影响不大。nZVI 和 PS-nZVI 的 zeta 电位值分别为 -10.5，-28.1 mV，这是由于纳米零价铁表面吸附的磷酸根离子带负电荷，使其表面电位显著降低。

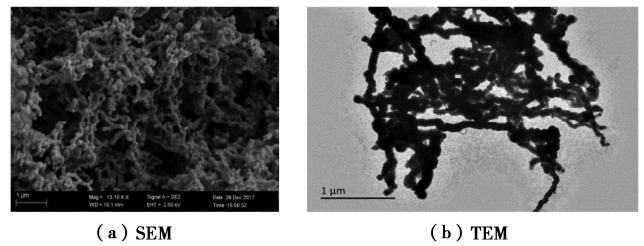


图 4 nZVI 团粒电镜图像

Fig. 4 SEM and TEM images of nZVI aggregate

3.2 沉降试验

nZVI、PS-nZVI 以及 PS-nZVI 与高岭土的混合溶液相对遮光度随时间的变化如图 5 所示，结果表明 nZVI 在试验的前 45 min 快速聚沉，而后进入缓慢聚沉的过程，在 8 h 后相对遮光度降低了 92%，而 PS-nZVI 相比于 nZVI 则具有较高的稳定性，在试验过程中始终保持着缓慢聚沉的特性，8 h 后相对遮光度仅降低了 37%。nZVI 和 PS-nZVI 的稳定性可以用 DLVO 理论的能量曲线来解释，其计算结果如图 6 所示。从图 6 可以看出，吸附磷之后 PS-nZVI 的能量曲线的势垒显著提高，这是由于表面负电荷的增加引起的更高静电斥力所致，高势垒对应着高胶体稳定性，这与沉降试验中所得到的结果一致。

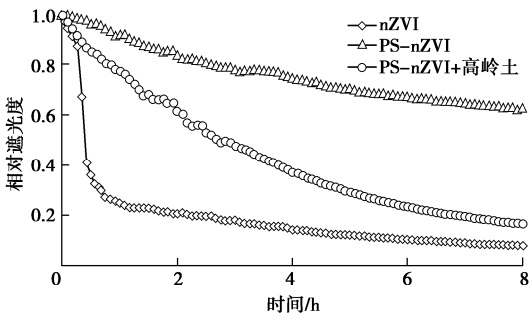


图 5 溶液相对遮光度随时间的变化

Fig. 5 Relative optimal densities of suspensions over time

加入高岭土后, 8 h 后相对遮光度降低幅度达到 84%, 这表明在富含高岭土的环境下, PS-nZVI 的聚沉将加快。Kim 等^[35]的研究中曾提到, 带电不均匀的高岭土颗粒可以在有多聚物修饰的纳米零价铁之间起到连接作用, 从而促进纳米零价铁的团聚, 这与本文针对 PS-nZVI 所开展的试验结论一致。

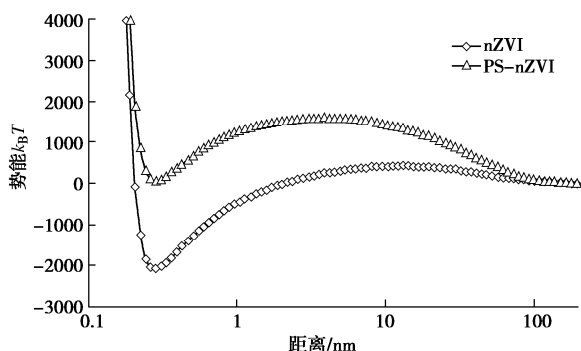


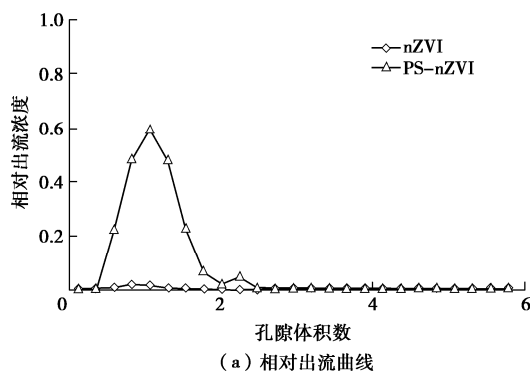
图6 nZVI 与 PS-nZVI 的 DLVO 理论能量曲线

Fig. 6 Interaction energy curves by DLVO theory for nZVI and PS-nZVI

3.3 柱试验

(1) 磷负载对 nZVI 迁移的影响

nZVI 和 PS-nZVI 的柱试验结果如图 7 所示, 其中图 7 (a), (b) 分别展示了相对出流曲线和相对滞留曲线的结果。结果表明 PS-nZVI 的相对出流曲线显著高于 nZVI, 二者的液相回收率分别为 69.6% 和 2.7%。二者在入口处沉积浓度均较高, 这一现象对于 nZVI 来说尤为显著, 这种颗粒在柱的入口处大量沉积的现象通常被称为超指数型滞留曲线 (hyper-exponential retention profile) 现象, 研究者对该现象出现的原因提出了不同的解释^[36-39], 如颗粒的粒桥以及颗粒阻塞作用, 这两种机理均与颗粒的粒径密切相关。根据沉降试验的结论可知, nZVI 在试验过程中伴随着剧烈的团聚和沉降, 因此在颗粒穿过多孔介质的过程中伴随着粒径的增加, 颗粒的粒桥和颗粒阻塞更为显著; 而 PS-nZVI 的粒径分布则相对较为稳定, 能够在多孔介质中迁移更长的距离。应用纳米零价铁进行污染场地原位修复时, 有必要了解负载污染物的纳米零价铁的迁移能力以及环境因素的影响, 从而合理评估和控制环境风险。



(a) 相对出流曲线

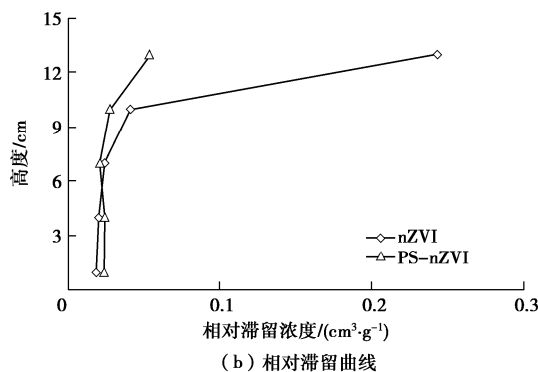


图7 nZVI 与 PS-nZVI 柱试验结果

Fig. 7 Results of column tests of nZVI and PS-nZVI

(2) 地下水条件对 PS-nZVI 迁移的影响

图 8 (a), (b) 分别展示了流速对 PS-nZVI 的相对出流曲线和相对滞留曲线的影响。结果表明随着流速的降低, PS-nZVI 的迁移能力减弱, 其液相出流浓度降低至 50.3%, 滞留曲线的浓度也有所上升。流速对颗粒出流能力的影响主要包括多个方面: 一方面是由于流速的提升, 颗粒随水通过孔隙的速度加快, 从而使得对于相同体积的注入溶液, 颗粒在多孔介质中存在的时间缩短, 颗粒粒径的变化也较小, 因此抑制了粒桥和颗粒阻塞的发生; 另一方面高流速对于靠近多孔介质表面的颗粒有更强的水动力作用^[40]。陈星欣等^[23]的试验研究表明在颗粒粒径一定的条件下, 增加流速会导致回收率的增加; Bradford 等^[41]的研究表明, 随着流速的增加, 水流作用在颗粒上的力矩增加, 该力矩有助于颗粒离开多孔介质表面, 因此能够减少颗粒的表面沉积; Kermani 等^[42]在孔隙尺度进行了数值模拟, 结果表明高流速条件下颗粒的团聚作用和表面沉积作用都有所降低。

图 9 (a) 展示了不同离子强度条件下 PS-nZVI 的相对出流曲线, 对应情况的能量曲线如图 9 (b) 所示。结果表明随着离子强度的提高, PS-nZVI 的迁移能力减弱, 随着离子强度从低到高试验, 液相回收率分别为 50.3%, 22.2%, 17.2%。离子强度可以影响颗粒与颗粒之间的团聚特性, 随着离子强度的升高, 颗粒表面的双电层厚度降低, 从而导致了势垒的降低。因此, 高离子强度条件更有利于颗粒的团聚, 从而使得颗粒的粒径增加^[43], 有利于粒桥和颗粒阻塞的产生, nZVI 滞留量提高。同时, 高离子强度条件下, 颗粒与多孔介质表面的相互作用更强, 更有利于通过表面沉积的方式滞留在多孔介质中^[16]。

(3) 多孔介质粒径级配对 PS-nZVI 迁移的影响

多孔介质粒径级配对于 PS-nZVI 迁移能力的影响如图 10 所示。图 10 (a) 表明 PS-nZVI 在 3 种不同粒

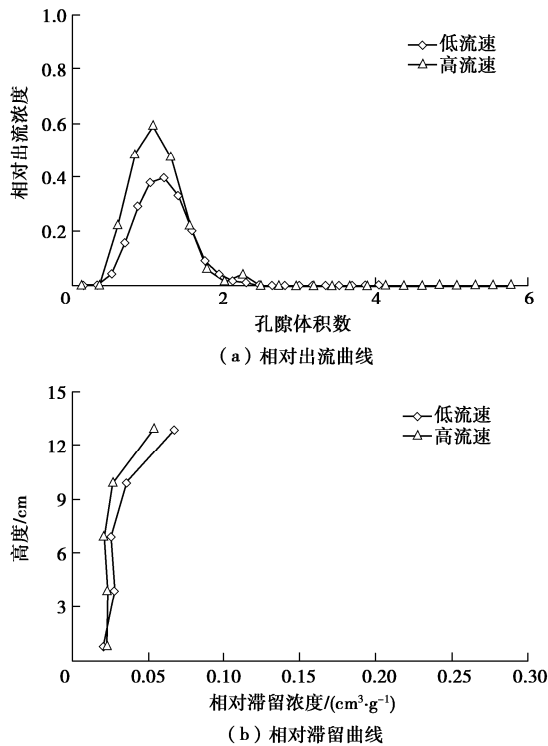


图8 PS-nZVI在不同流速条件下的柱试验结果

Fig. 8 Results of column tests of PS-nZVI under different velocity conditions

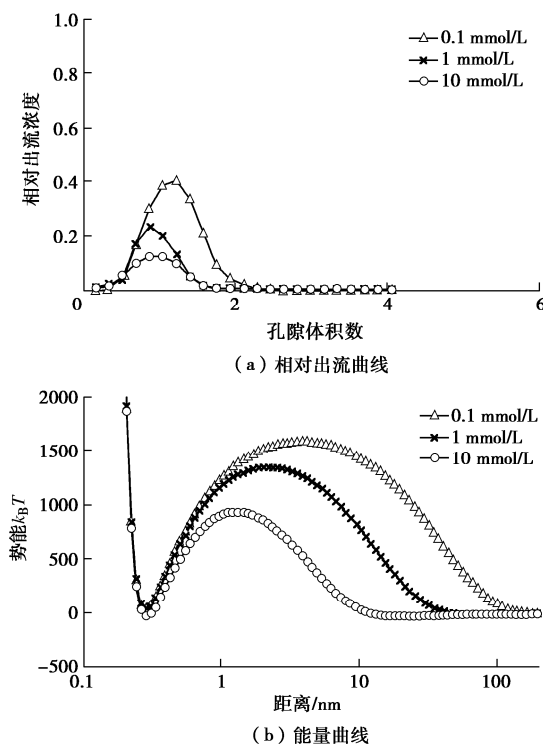


图9 PS-nZVI在不同离子强度条件下的柱试验结果

Fig. 9 Results of column tests of PS-nZVI under different ionic strength conditions

径玻璃珠中的运移能力呈现出中玻璃珠>粗玻璃珠>细玻璃珠的趋势,三者中的液相回收率分别为50.3%,

41.0%, 4.1%。多孔介质的孔隙尺寸随着粒径的增加而增大,粒桥和颗粒阻塞随着孔隙的增大而减弱,因此随着多孔介质粒径的增加,粒桥和颗粒阻塞所导致的颗粒滞留量将减少。然而,Bradford等^[41]的数值模拟工作表明,当多孔介质的粒径增加且表观流速一致时,胶体颗粒在多孔介质表面所受到的力矩随着多孔介质粒径的增加而降低,这是由于流体作用在胶体颗粒表面的拖曳力与流速梯度成正比。当表观流速一致时,大颗粒中的流速梯度较低,因此在大颗粒表面更容易发生表面沉积。这一现象表明,颗粒运移能力随着多孔介质粒径的变化将呈现出不同的趋势,当以粒桥或颗粒阻塞等与颗粒粒径相关的滞留作用为主时,运移能力随着多孔介质粒径的增加而增大;当以表面沉积的滞留作用为主时,运移能力则随着多孔介质粒径的增加而降低。本研究PS-nZVI在细玻璃珠中出流能力很低是由于粒桥和颗粒阻塞所致,而在粗玻璃珠中出流能力低于中玻璃珠则是主要是由于表面沉积作用所致。

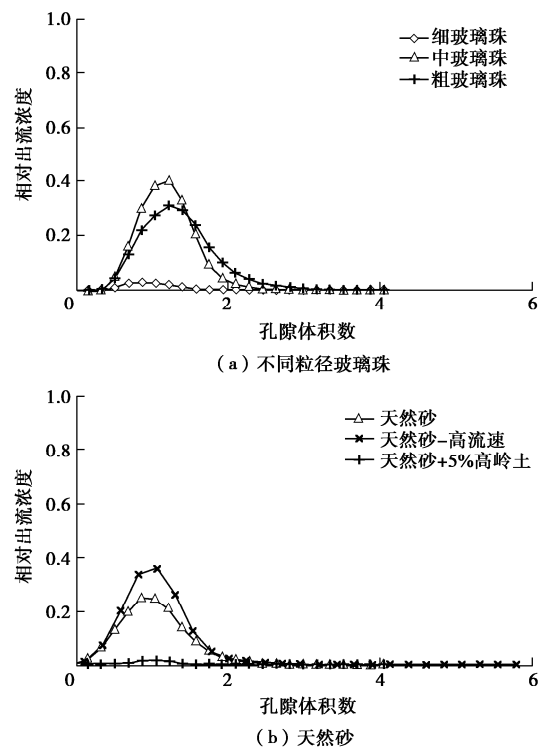


图10 PS-nZVI在不同多孔介质中的相对出流曲线

Fig. 10 Relative breakthrough curves of PS-nZVI in different porous media

PS-nZVI在天然砂中的出流曲线如图10(b)所示。天然砂的平均粒径接近中玻璃珠(介于中玻璃珠和粗玻璃珠之间),PS-nZVI在天然砂中的运移能力则低于玻璃珠,这是由于天然砂的粒径范围较大,含有的小颗粒起到了填充大孔隙的作用,导致更多的纳米

零价铁滞留在小孔隙中^[44]。同时, 天然砂中 PS-nZVI 的出流早于玻璃珠, 这反映了 PS-nZVI 在天然砂中的水动力弥散作用高于玻璃珠, 主要原因是玻璃珠粒径相对均匀, 而天然砂粒径级配分布较广, 孔隙结构更复杂。含高岭土的天然砂中, PS-nZVI 的运移能力很弱, 结合图 5 所示的沉降试验结果可知, 高岭土能够促进 PS-nZVI 的团聚, 在实际工程中, PS-nZVI 可能会富集在含有高岭土的土层中。

4 结 论

本文在实验室中合成了 nZVI 和 PS-nZVI, 通过沉降试验和一维柱试验研究了磷负载对于 nZVI 运移能力的影响, 并探究了 PS-nZVI 在不同流速、离子强度、多孔介质粒径级配等条件下的运移能力, 得到以下 4 点结论。

(1) 表面电位对于纳米零价铁的运移能力有显著影响。磷负载后 nZVI 的表面负电荷增加进而导致颗粒团聚趋势降低, 团聚趋势的变化可以用 DLVO 理论解释。PS-nZVI 在多孔介质中的运移能力显著高于 nZVI, 这可能引发一定的环境风险。

(2) 地下水条件对 PS-nZVI 的运移有显著的影响。随着离子浓度的升高, PS-nZVI 的运移能力减弱, 这是由于高离子强度有利于颗粒的团聚, 同时增加颗粒与多孔介质表面的相互作用; 出流能力随着流速的提高而增加, 这是由于流速的提升缩短了颗粒团聚的时间, 并提高了颗粒在流场所受到的力矩。

(3) 多孔介质的粒径级配对纳米零价铁的运移能力有显著影响。PS-nZVI 在不同粒径玻璃珠中的运移能力有显著区别 (中玻璃珠 > 粗玻璃珠 > 细玻璃珠), 这是由于 PS-nZVI 的滞留过程包括多种作用机理, 其中粒桥、颗粒阻塞随着多孔介质粒径的增加而减弱, 表面沉积随着多孔介质粒径的增加而增强。

(4) 多孔介质中细颗粒将影响纳米零价铁的运移行为。天然砂中的细颗粒起到了填充孔隙的作用, PS-nZVI 在天然砂中的运移能力低于在平均粒度接近的玻璃珠中的运移能力; 天然砂中复杂孔隙结构增强了弥散作用, PS-nZVI 的出流时间早于玻璃珠; 高岭土的存在能够促进 PS-nZVI 的团聚和沉积, 说明 PS-nZVI 可能富集在含有高岭土的土层中。

参考文献:

[1] 刘松玉, 詹良通, 胡黎明, 等. 环境岩土工程研究进展[J]. 土木工程学报, 2016, **49**(3): 6 - 30. (LIU Song-yu, ZHAN Liang-tong, HU Li-ming, et al. Environmental geotechnics: state-of-the-art of theory, testing and application to practice[J].

China Civil Engineering Journal, 2016, **49**(3): 6 - 30. (in Chinese))

[2] YAN W, LIEN H L, KOEL B E, et al. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook[J]. Environmental Science: Processes & Impacts, 2013, **15**(1): 63 - 77.

[3] KARN B, KUIKEN T, OTTO M. Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and potential risks[J]. Environmental Health Perspectives, 2009, **117**(12): 1813 - 1831.

[4] XIE W B, LIANG Q Q, QIAN T W, et al. Immobilization of selenite in soil and groundwater using stabilized Fe-Mn binary oxide nanoparticles[J]. Water Research, 2015, **70**(3): 485 - 494.

[5] DIXIT S, HERING J G. Comparison of arsenic(V) and arsenic(III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(18): 4182 - 4189.

[6] LING L, ZHANG W X. Visualizing arsenate reactions and encapsulation in a single zero-valent iron nanoparticle[J]. Environmental Science & Technology, 2017, **51**(4): 2288 - 2294.

[7] TOSCO T, PAPINI M P, VIGGI C C, et al. Nanoscale zerovalent iron particles for groundwater remediation: a review[J]. Journal of Cleaner Production, 2014, **77**: 10 - 21.

[8] LIN D T, ZHANG Z F, HU L M. Adsorption models of groundwater remediation by nanoscale zero valent iron[C]// Proceedings of the 8th International Congress on Environmental Geotechnics, ICEG 2018, 2019, Hangzhou.

[9] ZHANG W X. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2003, **5**(3/4): 323 - 332.

[10] KROL M M, OLENIUK A J, KOCUR C M, et al. A field-validated model for in situ transport of polymer-stabilized nZVI and implications for subsurface injection[J]. Environmental Science & Technology, 2013, **47**(13): 7332 - 7340.

[11] 温春宇. 表面修饰纳米铁在含水层的迁移机制和修复效能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018. (WEN Chun-yu. Transport Mechanism and Remediation of Surface Modified Nanoscale Zero-Valent Iron in Aquifer[D]. Changchun: Jilin University, 2018. (in Chinese))

[12] YU Z G, HU L M, LO I M C. Transport of the arsenic (As)-loaded nano zero-valent iron in groundwater-saturated

- sand columns: Roles of surface modification and As loading[J]. *Chemosphere*, 2019, **216**: 428 – 436.
- [13] LIN D T, BRADFORD S, HU L M, et al. Impact of phosphate adsorption on the mobility of PANI-supported nano zero-valent iron[J]. *Vadose Zone Journal*, 2020, **20**(2): e20091.
- [14] BUSCH J, MEISSNER T, POTTHOFF A, et al. A field investigation on transport of carbon-supported nanoscale zero-valent iron (nZVI) in groundwater[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, **181**: 59 – 68.
- [15] LIN D, HU L M, BRADFORD S A, et al. Simulation of colloid transport and retention using a pore-network model with roughness and chemical heterogeneity on pore surfaces[J]. *Water Resources Research*, 2021, **57**(2): 028571.
- [16] TORKZABAN S, BRADFORD S A, VANDERZALM J L, et al. Colloid release and clogging in porous media: Effects of solution ionic strength and flow velocity[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2015, **181**: 161 – 171.
- [17] SUN Y Y, GAO B, BRADFORD S A, et al. Transport, retention, and size perturbation of graphene oxide in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size[J]. *Water Research*, 2015, **68**: 24 – 33.
- [18] DUAN R Q, DONG Y H, ZHANG Q. Characteristics of aggregate size distribution of nanoscale zero-valent iron in aqueous suspensions and its effect on transport process in porous media[J]. *Water*, 2018, **10**(6): 670.
- [19] BRADFORD S A, TORKZABAN S. Colloid transport and retention in unsaturated porous media: a review of interface-, collector-, and pore-scale processes and models[J]. *Vadose Zone Journal*, 2008, **7**(2): 667 – 681.
- [20] SEN T K, KHILAR K C. Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, **119**(2/3): 71 – 96.
- [21] KHILAR K C, FOGLER H S. *Migrations of Fines in Porous Media*[M]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998.
- [22] BRADFORD S A, TORKZABAN S. Determining parameters and mechanisms of colloid retention and release in porous media[J]. *Langmuir*, 2015, **31**(44): 12096 – 12105.
- [23] 陈星欣, 白冰, 于涛, 等. 粒径和渗流速度对多孔介质中悬浮颗粒迁移和沉积特性的耦合影响[J]. *岩石力学与工程学报*, 2013, **32**(增刊 1): 2840 – 2845. (CHEN Xing-xin, BAI Bing, YU Tao, et al. Coupled effects of particle size and flow rate on characteristics of particle transportation and deposition in porous media[J]. *Chinese Journal of Rock Mechanics and Engineering*, 2013, **32**(S1): 2840 – 2845. (in Chinese))
- [24] BRADFORD S A, TORKZABAN S, WALKER S L. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media[J]. *Water Research*, 2007, **41**(13): 3012 – 3024.
- [25] DE ZWART A H. *Investigation of Clogging Processes in Unconsolidated Aquifers Near Water Supply Wells*[D]. Delft: Technische Universiteit Delft, 2007.
- [26] LIN D T, HU L M, LO I M C, et al. Size distribution and phosphate removal capacity of nano zero-valent iron (nZVI): influence of pH and ionic strength[J]. *Water*, 2020, **12**(10): 2939.
- [27] BHAUMIK M, NOUBACTEP C, GUPTA V K, et al. Polyaniline/Fe₀ composite nanofibers: an excellent adsorbent for the removal of arsenic from aqueous solutions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, **271**: 135 – 146.
- [28] PHENRAT T, SALEH N, SIRK K, et al. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, **41**(1): 284 – 290.
- [29] DOROBANTU L S, BHATTACHARJEE S, FOGHT J M, et al. Analysis of force interactions between AFM tips and hydrophobic bacteria using DLVO theory[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(12): 6968 – 6976.
- [30] DE VICENTE J, DELGADO A V, PLAZA R C, et al. Stability of cobalt ferrite colloidal particles. effect of pH and applied magnetic fields[J]. *Langmuir*, 2000, **16**(21): 7954 – 7961.
- [31] ADRIAN Y F, SCHNEIDEWIND U, BRADFORD S A, et al. Transport and retention of surfactant- and polymer-stabilized engineered silver nanoparticles in silicate-dominated aquifer material[J]. *Environmental Pollution*, 2018, **236**: 195 – 207.
- [32] PHENRAT T, SALEH N, SIRK K, et al. Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, **10**(5): 795 – 814.
- [33] HOGG R, HEALY T W, FUERSTENAU D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1966, **62**: 1638 – 1651.
- [34] TOSCO T, BOSCH J, MECKENSTOCK R U, et al. Transport of ferrihydrite nanoparticles in saturated porous media: role of ionic strength and flow rate[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, **46**(7): 4008 – 4015.
- [35] KIM H J, PHENRAT T, TILTON R D, et al. Effect of

- kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2012, **370**(1): 1 - 10.
- [36] TUFENKJI N, ELIMELECH M. Breakdown of colloid filtration theory: role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities[J]. Langmuir, 2005, **21**(3): 841 - 852.
- [37] TUFENKJI N, REDMAN J A, ELIMELECH M. Interpreting deposition patterns of microbial particles in laboratory-scale column experiments[J]. Environmental Science & Technology, 2003, **37**(3): 616 - 623.
- [38] BRADFORD S A, SIMUNEK J, BETTAHAR M, et al. Significance of straining in colloid deposition: evidence and implications[J]. Water Resources Research, 2006, **42**(12): W12S15.
- [39] CHATTERJEE J, GUPTA S K. An agglomeration-based model for colloid filtration[J]. Environmental Science & Technology, 2009, **43**(10): 3694 - 3699.
- [40] 白冰, 张鹏远, 宋晓明, 等. 渗透作用下多孔介质中悬浮颗粒的迁移过程研究[J]. 岩土工程学报, 2015, **37**(10): 1786 - 1793. (BAI Bing, ZHANG Peng-yuan, SONG Xiao-ming, et al. Transport processes of suspended particles in saturated porous media by column seepage tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2015, **37**(10): 1786 - 1793. (in Chinese))
- [41] BRADFORD S A, TORKZABAN S, WIEGMANN A. Pore-Scale simulations to determine the applied hydrodynamic torque and colloid immobilization[J]. Vadose Zone Journal, 2011, **10**(1): 252 - 261.
- [42] KERMANI M S, JAFARI S, RAHNAMA M, et al. Direct pore scale numerical simulation of colloid transport and retention. part I: fluid flow velocity, colloid size, and pore structure effects[J]. Advances in Water Resources, 2020, **144**: 103694.
- [43] IBRAHIM H M, AWAD M, AL-FARRAJ A S, et al. Stability and dynamic aggregation of bare and stabilized Zero-Valent iron nanoparticles under variable solution chemistry[J]. Nanomaterials, 2020, **10**(2): 192.
- [44] 张鹏远, 白冰, 蒋思晨. 孔隙结构和水动力对饱和多孔介质中颗粒迁移和沉积特性的耦合影响[J]. 岩土力学, 2016, **37**(5): 1307 - 1316. (ZHANG Peng-yuan, BAI Bing, JIANG Si-chen. Coupled effects of hydrodynamic forces and pore structure on suspended particle transport and deposition in a saturated porous medium[J]. Rock and Soil Mechanics, 2016, **37**(5): 1307 - 1316. (in Chinese))

第六届全国防灾减灾工程学术会议（一号通知）

我国是世界上自然灾害最为严重的国家之一，灾害种类多、分布广、频率高，严重影响经济、社会的可持续发展和威胁人民的生命财产安全。包括近期发生的云南漾濞和青海玛多地震牵动着全国人民的心。十八大以来，党中央高度重视防灾减灾工作，坚持“以防为主、防抗救相结合”的方针，要求从注重灾后救助向注重灾前预防转变，从应对单一灾种向综合减灾转变，从减少灾害损失向减轻灾害风险转变。

全国防灾减灾工程学术会议已分别在南京、哈尔滨、深圳、武汉、广西成功举办五届，值此建党100周年之际，真诚欢迎各位从事防灾减灾工程的科技工作者和青年学子于金秋十月齐聚北京，共同交流探讨我国防灾减灾科技事业取得的成就和面临的挑战，促进我国防灾减灾事业的新发展。

会议主题：提高灾害防治能力；构筑生命安全防线。

会议议题：①工程结构抗灾韧性理论与方法；②岩土工程灾变机理与防治技术；③地震灾害与工程结构抗震减震控制；④风工程与风灾害防御；⑤爆炸与冲击安全防护；⑥工程结构抗火理论与对策；⑦自然与工程灾害的监测与预测；⑧多灾害作用下工程结构全寿命风险评估理论与方法；⑨工程结构运维

与性能提升；⑩自然灾害防治体系建设。

会议地点与时间：北京工大建国饭店，2021年10月。

主办单位：中国灾害防御协会；江苏省地震局；中国地震学会基础设施防震减灾专业委员会。

承办单位：北京工业大学

2021年为《防灾减灾工程学报》创刊40周年，热忱欢迎防灾减灾相关领域的专家、学者、技术人员和研究生踊跃投稿。学术委员会将组织专家对所有来稿论文进行评审，精选一定数量的优秀论文推荐至《防灾减灾工程学报》正刊专栏发表，评选部分论文入选《防灾减灾工程学报创刊40周年论文》。论文请参照《防灾减灾工程学报》征文格式要求规范编辑全文。请将稿件Word文档按照“防灾减灾2021—主题编号—论文题目”的方式命名，按时通过电子邮件发送至大会秘书处论文提交邮箱（fzjz_2021163.com）。

秘书处及联系方式：联系人徐佳琳，联系电话15901325996；会议邮箱：fzjz2021@163.com；通讯地址：北京市朝阳区平乐园100号北京工业大学城市与工程安全减灾教育部重点实验室，邮编：100124。

（大会组委会 供稿）