

饱和多孔介质中高岭石胶体和 SiO₂胶体运移行为比较*

刘庆玲¹ 徐绍辉^{2†} 刘建立¹

(1 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

(2 青岛大学环境科学与工程系, 山东青岛 266071)

摘要 胶体在多孔介质中的运移行为不仅取决于胶体本身的性质, 同时还受到溶液离子强度、孔隙水流速等物理、化学因素的影响。本文通过室内饱和石英砂柱出流实验, 探讨了高岭石胶体(Kaolinite 胶体)和 SiO₂胶体在不同离子强度(0.001 5, 0.01 和 0.03 mol L⁻¹)和平均孔隙流速(约 20 和 5 cm h⁻¹)作用下的迁移行为。结果表明, 随溶液离子强度增加, Kaolinite 胶体和 SiO₂胶体的沉淀量增加; 平均孔隙水流速的增加则会促进 Kaolinite 胶体和 SiO₂胶体的运移。同时还表明, 离子强度和流速变化对粒径较大的 Kaolinite 胶体运移的影响要显著大于 SiO₂胶体。研究结果有助于加深胶体对污染物运移的促进机制的理解, 同时对全面、客观评价地下环境的污染风险具有一定的指导意义。

关键词 Kaolinite 胶体; SiO₂胶体; 运移; 多孔介质

中图分类号 S152.7 **文献标识码** A

胶体在地下环境中是普遍存在的。由于其比表面积非常大, 污染物对胶体比对固相基质表面显示出更高的亲和性。作为载体, 胶体可显著增大污染物运移的距离和净速率^[1~5]。深入理解这一协同、促进过程对地下环境中的污染控制具有重要的理论和现实意义^[6~10]。

胶体在多孔介质中的迁移行为可视作胶体本身性质(大小、类型、表面性质)、介质物理性质(流速、含水量、孔径)和溶液化学性质等的函数^[11~20]。其中, 离子强度、pH 等化学因素会引起胶体扩散双电层电势的变化从而影响胶体的移动, 同时孔隙水流速、含水量等物理因素也会对胶体的运移行为产生较大影响。虽然目前已有较多关于胶体在地下环境中的反应、运移方面的理论及实验研究, 但对于胶体与土壤相互反应过程的理解仍不够深入, 应用模型预测其运移行为的能力也很有限。

高岭石胶体(Kaolinite 胶体)和 SiO₂胶体是土壤中天然胶体的常见组分, 属于无机黏土矿物胶体, 但其表面性质在组成和性质上差别很大: Kaolinite 胶体为 1:1 型非膨胀晶体结构, 单体成薄层片状结构, 胶体所带电荷由晶体外边缘产生, 带正电荷, 平均粒

径为 500 nm; SiO₂胶体外层硅酸分子中 H⁺ 离解, 带负电荷, 平均粒径 190 nm。本文以这两种常见的、表面性质差异较大的胶体为研究对象, 通过室内石英砂柱出流实验获得不同离子强度和平均孔隙水流速条件下的穿透曲线, 在此基础上对这两种不同类型胶体的运移行为作进一步的分析, 研究结果将有助于增进对自然环境中胶体本身迁移行为及胶体对污染物运移促进过程机理的理解。

1 理论背景

1.1 沉淀系数 K_a 和最大运移距离 L_T

多孔介质中的胶体沉淀过程可用下式表示^[21]:

$$\frac{dC}{dx} = \frac{3}{2} \alpha \eta \left(\frac{1-\epsilon}{d_g} \right) C \quad (1)$$

其中, C 为胶体浓度, M L⁻³; d_g 为介质颗粒的直径, L; ϵ 为孔隙度; α 为吸附系数; η 为收集系数, 无量纲。

结合如下边界条件:

$$C = C_0 \quad x = 0$$

$$C = C_L \quad x = L$$

由式(1)可导出胶体运移距离 L 的计算公式:

* 国家自然科学基金项目(40271059, 40401027)资助

† 通讯作者, E-mail: shlxu@qdu.edu.cn

作者简介: 刘庆玲(1980~), 女, 山东人, 硕士, 主要从事土壤溶质运移方面的研究。E-mail: ql Liu@issas.ac.cn

收稿日期: 2007-03-22; 收到修改稿日期: 2007-12-12

$$L = - \frac{2d_g \ln(C_L/C_0)}{3(1-\epsilon)\alpha^2} \quad (2)$$

本文中定义 $C_L/C_0 = 0.001$ 时, 由式(2) 计算所得的胶体最大运移距离为 L_T 。

多孔介质中胶体的沉淀系数 K_a 可由下式计算^[21]:

$$K_a = - (v/L) \ln(C_e/C_0) \quad (3)$$

其中, v 为平均孔隙水流速, $L T^{-1}$; L 为土柱长度, L ; C_e 为平衡时胶体的流出浓度, $M L^{-3}$; C_0 为初始胶体浓度, $M L^{-3}$ 。

1.2 表面覆盖度 θ

球形介质中胶体的沉淀动力学过程可以用介质表面覆盖度(由胶体穿透曲线计算)和时间的函数来表示, 即

$$\theta = \frac{q d_g C_0 \int_0^t (1 - C/C_0) dt}{4QL(1-\epsilon)} \quad (4)$$

其中, ρ 为胶体的密度, $M L^{-3}$; t 为时间, T ; d_c 为胶体颗粒的直径(假设胶体颗粒是球形的), L ; q 为水流量, $L T^{-1}$ 。

2 材料与方法

2.1 胶体制备

2.1.1 Kaolinite 胶体储备液制备 将 500 mg 的 Kaolinite 粉(上海奉贤奉城试剂厂, 化学纯) 加入 1 000 ml 去离子水中, 剧烈振荡。然后用超声波分散 30 min, 将混合物转入 1 000 ml 的三角烧瓶中, 静置 24 h, 虹吸上清液备用。根据 Stokes 定律, 此时上清

液中微粒的直径小于 2 μm 。将 100 ml 的胶体储备液过 0.1 μm 滤膜, 通过重力法可以测定上清液中胶体($< 2 \mu m$) 的浓度。每个储备液做两次重复, 测定胶体浓度的平均值为 210 $mg L^{-1}$ 。此种情况下, Kaolinite 胶体的电泳度和平均粒径分别为 0.251 $\mu m cm V^{-1} s^{-1}$ 和 500 nm^[22, 23]。实验中所用系列胶体由此胶体储备液稀释而成。

2.1.2 SiO₂ 胶体储备液制备 采用分析纯 SiO₂ (上海奉贤奉城试剂厂), 制备方法同上。实验中 SiO₂ 胶体平均粒径为 190 nm。

2.2 石英砂制备

装填砂柱所用石英砂作如下处理: 分析纯石英砂(国药集团化学试剂有限公司) 过 1~2 mm 筛, 连续用 0.01 $mol L^{-1}$ NaOH 和 0.01 $mol L^{-1}$ HNO₃ 漂洗去除石英砂表面覆盖的少许铁、铝等金属, 最后用去离子水冲洗直至漂洗水中无杂质出现, 105 $^{\circ}C$ 烘干, 备用。

2.3 室内砂柱出流实验

出流装置由蠕动泵、自动收集器、砂柱构成, 以大烧杯和蠕动泵作为供水装置来形成稳定流场, 柱体下端的出流液用自动收集器定时采集。实验所用砂柱为内径 5.0 cm、高 20.0 cm 的玻璃柱。石英砂装填采用干装法, 390 g 石英砂分 5 次装入 20 cm 柱体, 填装后柱体容重 0.978~0.998 $g cm^{-3}$, 饱和含水量 0.468~0.471 $cm^3 cm^{-3}$ 。共设置高(约 21 $cm h^{-1}$)、低(约 5 $cm h^{-1}$) 2 个平均孔隙水流速水平, 两种胶体类型各装填 6 个砂柱。实验中, 砂柱上下两端分别装一张滤纸以防止石英砂流出柱体。砂柱实验基本参数见表 1。

表 1 出流实验基本参数

Table 1 Basic parameters of the outflow experiment

胶体 Colloid	柱体高度 Height of column (cm)	孔隙体积 Pore volume (cm^3)	离子强度 Ionic strength ($mol L^{-1}$)	平均孔隙水流速 Average velocity of pore water ($cm h^{-1}$)
高岭石	20.3	184.9	0.0015	22.1 5.22
Kaolinite	20.2	184.5	0.01	20.8 5.70
	19.9	184.0	0.03	22.7 5.82
	20.0	184.2	0.0015	21.5 5.47
SiO ₂	20.2	184.5	0.01	23.7 5.19
	20.3	184.9	0.03	20.1 5.84

实验过程: 在胶体储备液中分别加入 NaCl 稀释配成 0.0015 $mol L^{-1}$ 、0.01 $mol L^{-1}$ 、0.03 $mol L^{-1}$ 的 50 $mg L^{-1}$ 的 Kaolinite 胶体和 SiO₂ 胶体悬浮液。然

后, 用去离子水由下向上饱和柱体, 至出流速度稳定后, 采用脉冲法输入胶体悬浮液和同离子强度的去离子水溶液。出流液中 Kaolinite 胶体和 SiO₂ 胶体

浓度用分光光度计(日本岛津: AA-6601F)测定,测定波长分别为 400 nm 和 350 nm。

3 结果与讨论

3.1 离子强度对 Kaolinite 胶体和 SiO₂胶体运移的影响

从图 1~ 图 4 可以看出,溶液离子强度对两种胶体运移的作用趋势是相同的,即随着溶液离子强度的升高,胶体出流量明显降低。尤其在低流速和较高离子强度(0.03 mol L⁻¹)条件下,Kaolinite 胶体和 SiO₂胶体的出流浓度均低于检出限。同时,对照运移参数计算结果(表 2),可发现溶液离子强度由 0.001 5 mol L⁻¹增至 0.03 mol L⁻¹时,沉淀系数 K_a 和吸附系数 α 的数值均出现数量级的增大。

出现上述现象的原因是:溶液离子强度控制着胶体与介质颗粒间以及胶体颗粒之间的静电作用力,通过引起胶体扩散双电层电势的变化影响着胶

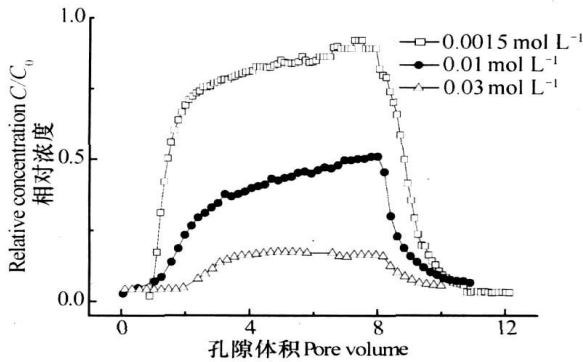


图 1 Kaolinite 胶体高流速穿透曲线
Fig. 1 Breakthrough curve of Kaolinite with high pore water velocity

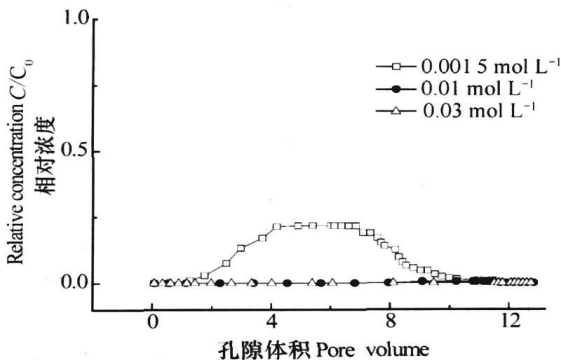


图 2 Kaolinite 胶体低流速穿透曲线
Fig. 2 Breakthrough curve of Kaolinite with low pore water velocity

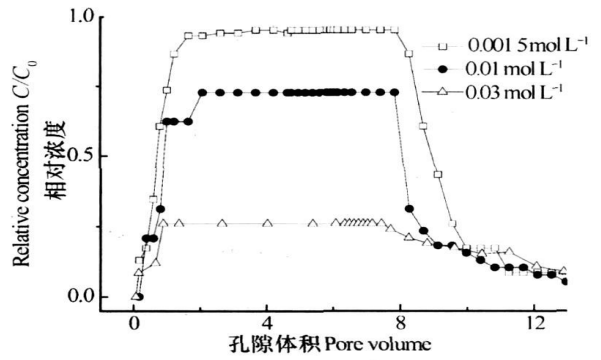


图 3 SiO₂胶体高流速穿透曲线
Fig. 3 Breakthrough curve of SiO₂with high pore water velocity

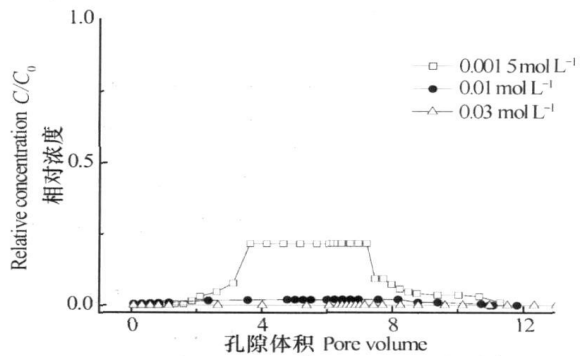


图 4 SiO₂胶体低流速穿透曲线
Fig. 4 Breakthrough curve of SiO₂with low pore water velocity

体在多孔介质中的沉淀动力学过程。在高离子强度的情况下,由于胶体表面离子浓度高,平衡胶体表面电荷形成的双电层较薄,胶体颗粒间双电层排斥力降低,有利于胶体的絮凝沉淀;在低离子强度下,扩散双电层较厚,扩散双电层排斥力升高,有利于保持胶体溶液的稳定并促进胶体的运移。这种溶液离子强度对胶体运移行为的影响与 Elimelech 所得结果^[13, 14]一致。

比较图 1 和图 3,在相同离子强度条件下,Kaolinite 胶体的出流峰值略低于 SiO₂胶体的出流峰值,这是因为在高溶液离子强度条件下,当胶体表面扩散双电层厚度被压缩后,分子间的范德华引力将成为影响胶体表面电势的主导因素,即此时胶体的粒径大小将成为影响胶体沉淀的主要因素。本实验中,Kaolinite 胶体的平均粒径(500 nm)要大于 SiO₂胶体(190 nm),因此会出现 SiO₂胶体出流峰值偏高的现象。

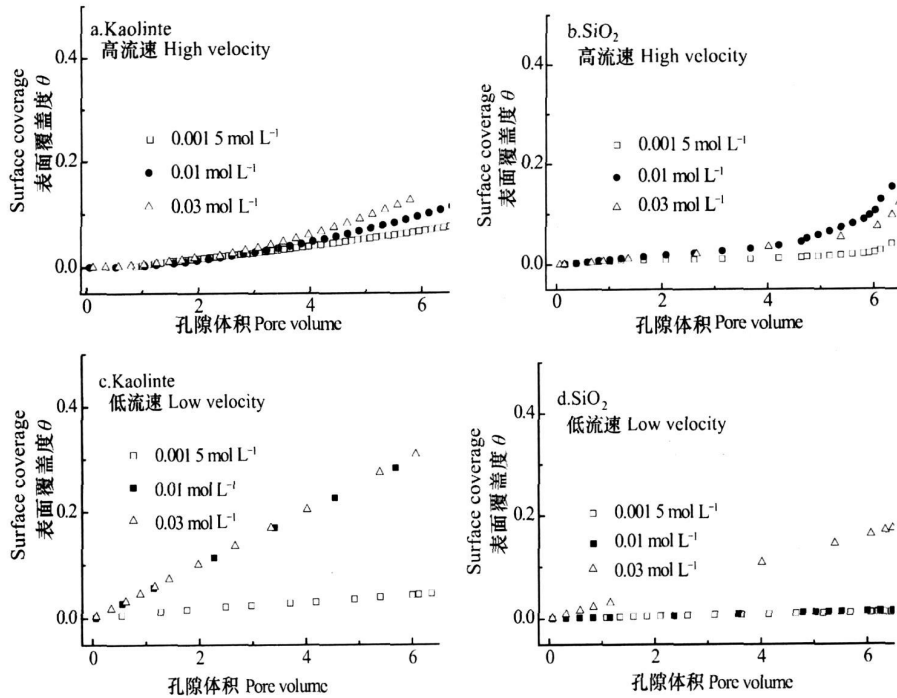


图 5 不同离子强度对 Kaolinite 胶体和 SiO₂ 胶体运输的影响

Fig 5 Effect of ionic strength on transport of Kaolinite and SiO₂ colloid

表 2 出流实验计算所得运移参数¹⁾

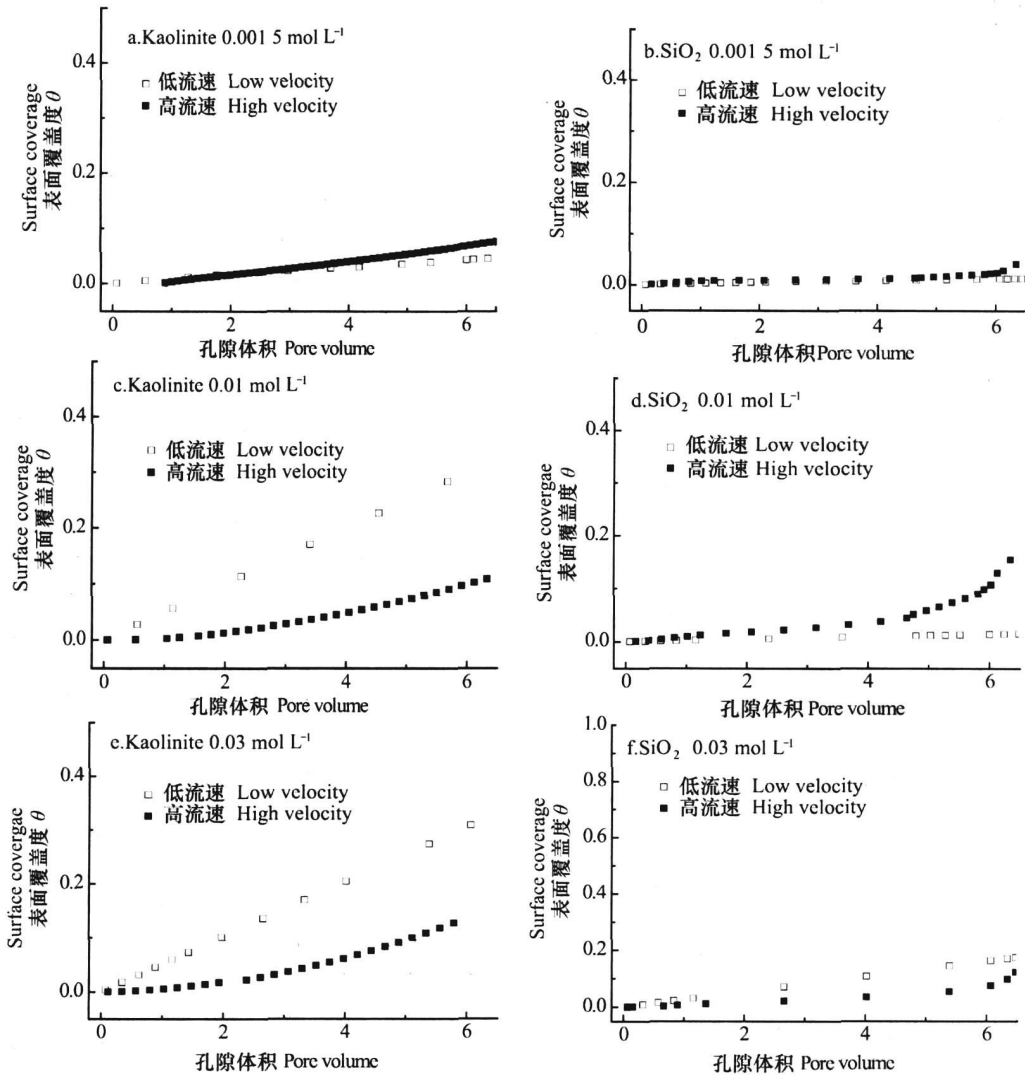
Table 2 Transport parameters obtained through the outflow experiment

胶体 Colloid	V (m h ⁻¹)	I (mol L ⁻¹)	K_a (h ⁻¹)	η	α	L_T (m)
高岭石 Kaolinite	22.1	0.001 5	9.54E- 02	3.13E- 03	2.61E- 01	1.60E+ 01
	20.8	0.010 0	6.68E- 01	3.26E- 03	1.86E+ 00	2.15E+ 00
	22.7	0.030 0	1.56E+ 00	3.07E- 03	4.22E+ 00	1.01E+ 00
	5.22	0.001 5	6.79E+ 00	8.19E- 03	3.00E+ 01	5.31E- 02
	5.70	0.010 0	1.65E+ 01	7.73E- 03	7.09E+ 01	2.38E- 02
	5.82	0.030 0	3.17E+ 01	7.62E- 03	1.35E+ 02	1.27E- 02
SiO ₂	21.5	0.001 5	4.78E- 02	5.92E- 03	7.12E- 02	3.10E+ 01
	23.7	0.010 0	4.04E- 01	5.84E- 03	5.52E- 01	4.05E+ 00
	20.1	0.030 0	1.60E+ 00	6.26E- 03	2.39E+ 00	8.74E- 01
	5.47	0.001 5	5.88E+ 00	1.51E- 02	1.34E+ 01	6.42E- 02
	5.19	0.010 0	1.51E+ 01	1.57E- 02	3.50E+ 01	2.38E- 02
	5.84	0.030 0	3.15E+ 01	1.45E- 02	7.04E+ 01	1.28E- 02

1) V : 平均孔隙水流速 Average pore water velocity; I : 离子强度 Ionic strength; K_a : 沉淀系数 Deposition coefficient; η : 收集系数 Collection coefficient; α : 吸附系数 Adsorption coefficient; L_T : 最大运移距离 Maximum transportation distance

图 5 中为表面覆盖度 θ 的变化趋势。可以看出, 溶液离子强度的变化在运移的初始阶段并不会显著影响胶体的沉淀过程; 但是在出流峰值阶段, 溶液离子强度的影响逐渐明显, 表面覆盖度 θ 随溶液

离子强度的升高而升高。相同条件下, 比较图 5c 与图 5d, SiO₂ 胶体表面覆盖度 θ 受溶液离子强度的影响相对较小, 也就是说, Kaolinite 胶体在多孔介质中的沉淀过程受静电作用力影响较大。

图6 不同流速对 Kaolinite 胶体和 SiO₂ 胶体运移的影响Fig 6 Effect of pore water velocity on transport of Kaolinite and SiO₂ colloid

溶液离子强度对胶体运移的影响, 还可以从胶体的最大运移距离 (L_T) 体现出来, 见表 2 所示。随溶液离子强度的升高, 胶体最大运移距离均有不同程度的减小。高流速时 Kaolinite 胶体在 $0.0015 \text{ mol L}^{-1}$ 离子强度时 L_T 为 16.0 m, 而在 0.03 mol L^{-1} 时, L_T 为 1.01 m; 相同条件下, SiO₂ 胶体的 L_T 分别为 31.0 m 和 0.874 m。

3.2 平均孔隙水流速对 Kaolinite 胶体和 SiO₂ 胶体运移的影响

平均孔隙水流速是影响胶体运移的一个重要物理因素, 可以用平衡环理论来描述其作用机制: 假设介质表面光滑、胶体粒子呈理想球状, 其中胶体粒子受介质表面吸引力、剪切力以及表面浮力三种力的作用。流速的变化会引起上述三种力的改变, 当然,

这些力同时会受溶液离子强度等化学因素变化的影响。

从图 1~ 图 4 可以看出: 在相同离子强度情况下, 高流速时胶体穿透曲线的峰值明显提高。在 $I=0.0015 \text{ mol L}^{-1}$ 时, Kaolinite 胶体在高、低两个平均孔隙水流速下的出流峰值 (C_e/C_0) 分别为 0.90 和 0.17, SiO₂ 胶体出流峰值分别为 0.95 和 0.2。说明平均孔隙水流速升高产生的水动力剪切力有利于胶体的移动, 而低流速则有利于胶体的絮凝沉淀。可见, 流速变化是影响室内砂柱中胶体运移的一个重要因素。

在表 2 中, 比较相同离子强度条件下, 当平均孔隙水流速由高速降至低速时, 胶体的沉淀系数 K_a 和吸附系数 α 的数值均出现明显增大, 如在 $I=0.0015$

mol L^{-1} 情况下, Kaolinite 胶体 K_a 由 0.095 增大至 6.79, α 由 0.26 增大至 30.0; 对于 SiO_2 胶体, K_a 则由 0.048 增大至 5.88, α 由 0.07 增大至 13.4。相对而言, 平均孔隙水流速对 Kaolinite 胶体运移的影响大于对 SiO_2 胶体的影响。

图 6 显示了平均孔隙水流速变化对 Kaolinite 胶体和 SiO_2 胶体表面覆盖度 θ 的影响。可以看出, 在初始出流阶段, 两个流速条件下的表面覆盖度 θ 无明显变化, 可认为此时 θ 不受流速的影响; 在出流峰值阶段, 低流速条件下的表面覆盖度 θ 开始有明显的增大。同时比较图 6c 和图 6d 以及图 6e 和图 6f 发现, 相同条件下, 流速变化对 Kaolinite 胶体运移的影响均大于对 SiO_2 胶体的影响。这表明, 水动力条件对大颗粒的胶体粒子影响较大。

同时比较表 2 中不同流速下胶体的最大运移距离 L_T , 发现在流速发生由高到低的变化时, 胶体的最大运移距离 L_T 也逐渐减小。在 $I = 0.0015$ mol L^{-1} 情况下, Kaolinite 胶体在高、低两个平均孔隙水流速下的最大运移距离 L_T 分别为 16.0 m 和 0.053 m, 相差两个数量级。

4 结 论

1) 随溶液离子强度的升高, Kaolinite 胶体和 SiO_2 胶体在饱和多孔介质中的絮凝沉淀均有明显增加。由于 Kaolinite 胶体平均颗粒粒径大于 SiO_2 胶体, 其运移受静电作用力变化的影响较大, 当溶液离子强度升高时其沉淀增幅更大。

2) 平均孔隙水流速的变化影响着介质与胶体颗粒间的相互作用力, 流速的升高可促进 Kaolinite 胶体和 SiO_2 胶体在多孔介质中的移动, 表现为胶体沉淀量减少、最大运移距离增加。水动力条件对大颗粒的 Kaolinite 胶体运移的影响大于对 SiO_2 胶体的影响。

3) 本文仅对溶液离子强度和平均孔隙水流速两个因素影响下的 Kaolinite 胶体和 SiO_2 胶体的运移行为作了分析。在研究胶体在多孔介质中的运移行为时, 还应该考虑诸如溶液 pH、电导率、多孔介质类型、孔隙度和含水量等多种物理、化学因素的综合作用, 以便更准确地表征胶体在地下环境中的运移行为。

参 考 文 献

[1] Mills W B, Liu S, Fong F K. Literature review and model

(COMET) for colloid/metals transport in porous media. Ground Water, 1991, 29: 199~208

- [2] Ryan J N, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater. Colloid Surf. A, 1996, 107: 1~56
- [3] Kretzschmar R, Borkovec M, Grolimund D. Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport. Adv. Agron., 1999, 66: 121~193
- [4] McGeachan M B, Lewis D R. Transport of particulate and colloid sorbed contaminants through soil. Part 1. General principles. Biosyst. Eng., 2002, 83: 255~273
- [5] 刘庆玲, 徐绍辉. 地下环境中胶体促使下的污染物运移研究进展. 土壤, 2005, 37(2): 129~135. Liu Q L, Xu S H. Colloid facilitated transport of contaminants in subsurface environment (In Chinese). Soils, 2005, 37(2): 129~135
- [6] Ramsay J D F. The role of colloids in the release of radio nuclides from nuclear waste. Radiochim. Acta, 1988, 44/45: 165~170
- [7] Grolimund D, Borkovec M, Bamettler K. Colloid facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: A laboratory column study. Environ. Sci. Technol., 1996, 30: 3118~3123
- [8] Saiers J E, Hornberger G M. The role of colloidal kaolinite in the transport of cesium through laboratory sand columns. Water Resour. Res., 1996, 32: 33~41
- [9] Zhuang J, Flury M, Jin Y. Colloid facilitated cesium transport through water saturated Hanford sediments and Ottawa sand. Environ. Sci. Technol., 2003, 37: 4905~4911
- [10] Chen T H, Peng S C, Xu H F. Mechanism for Cu^{2+} sorption on Parlyorskite. Pedosphere, 2005, 15(3): 334~340
- [11] Zhuang J, Jin Y. Comparison of Hanford colloids and Kaolinite transport in porous media. Vadose Zone J., 2004, 3: 395~402
- [12] Goldenberg L C, Hutcheon I, Wardlaw N. Experiment on transport of hydrophobic particles and gas bubbles in porous media. Transp. Porous Media, 1989, 4: 129~145
- [13] Elimelech M, O'Melia C R. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media. Environ. Sci. Technol., 1990, 24: 1528~1536
- [14] Elimelech M, O'Melia C R. Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of Brownian particles with electrostatic energy barriers. Langmuir, 1990, 6: 1153~1163
- [15] McDowell Boyer L M. Chemical mobilization of micro sized particles in saturated porous media under steady flow conditions. Environ. Sci. Technol., 1992, 26: 586~593
- [16] Wan J, Tokunaga T. Film straining of colloids in unsaturated porous media: Conceptual model and experimental testing. Environ. Sci. Technol., 1997, 31: 2413~2420
- [17] James S C, Chrysikopoulos C V. Transport of polydisperse colloids in a saturated fracture with spatially variable aperture. Water Resour. Res., 2000, 36: 1457~1465
- [18] Garmendinger A P, Kaplan D I. Colloid transport and deposition in water saturated Yucca Mountain tuff as determined by ionic strength. Environ. Sci. Technol., 2001, 35: 3326~3331
- [19] 刘庆玲, 徐绍辉, 刘建立. 离子强度和 pH 对高岭石胶体运移

- 影响的实验研究. 土壤学报, 2007, 44(3): 425~ 429. Liu Q L, Xu S H, Liu J L. Effects of ionic strength and pH on kaolinite transport in saturated porous media (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(3): 425~ 429
- [20] Lenhart J J, Sayers J E. Transport of silica colloids through unsaturated porous media: Experimental results and model comparisons. Environ. Sci. Technol., 2002, 36: 769~ 777
- [21] Yao K M, Habibiyan M T, O' Melia C R. Water and waste water filtration: Concepts and applications. Environ. Sci. Technol., 1971, 5: 1 105~ 1 112
- [22] McDowell Boyer L M, Hunt J R, Sitar N. Particle transport through porous media. Water Resour. Res., 1986, 22: 1 901~ 1 921
- [23] McCarthy J F, Zachara J M. Subsurface transport of contaminants. Environ. Sci. Technol., 1989, 23(5): 496~ 502

COMPARISON BETWEEN KAOLINITE AND SiO₂ COLLOID IN TRANSPORT BEHAVIOR IN SATURATED POROUS MEDIA

Liu Qingling¹ Xu Shaohui^{2†} Liu Jianli¹

(1 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 Department of Environmental Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071, China)

Abstract Colloid transport in porous media is controlled, to a large extent, by surface properties of the colloid per se and physical and chemical factors, like ionic strength, pore water velocity, etc. An outflow experiment using saturated quartz column was conducted and designed to have three level of ionic strength (i.e. 0.001 5, 0.01 and 0.03 mol L⁻¹) and two pore water velocities (i.e. 21 and 5 cm h⁻¹) to analyze deposition and transport process of Kaolinite and SiO₂. Results show that deposition processes of Kaolinite and SiO₂ were distinctly enhanced with increasing ionic strength, while higher pore water velocity tended to facilitate movement of Kaolinite and SiO₂, thus covering a much longer transport distance. Further analysis indicates that ionic strength and pore water velocity had a more significant impact on transport of Kaolinite (≥ 500 nm in particle size) than of SiO₂ (190 nm in diameter). The findings may further understanding of the mechanism of colloid promoting transport of pollutants, and are of some guiding significance to overall objective assessment of pollution risks of the underground environment.

Key words Kaolinite; SiO₂; Transport; Porous media