

几种物理因素对四氧化三铁纳米颗粒在有机质存在条件下的饱和多孔介质中迁移滞留行为的影响

胡俊栋¹, 鞠莉¹, 寇小明², 王学军¹, 金妍³

(1. 北京大学城市与环境学院, 地表过程分析与模拟教育部重点实验室, 北京 100871; 2. Electromagnetic Materials Laboratory, Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Newark, Delaware, 19716, USA; 3. Environmental Soil Physics Lab, Department of Plant and Soil Sciences, University of Delaware, Newark, Delaware, 19716, USA)

摘要:近些年来,环境研究者对纳米颗粒的迁移性进行了部分研究,但是对环境稳定性低、反应活性高的金属氧化物工程纳米颗粒在多孔介质中的运移沉积行为的系统探讨还很不足,尤其是对其在有机质(NOM)存在条件下迁移行为的了解非常有限。本研究选用四氧化三铁磁纳米颗粒(MENPs)作为研究对象,采用填充柱淋溶实验法,对其在饱和多孔介质中的迁移滞留行为展开探讨,其目的是考察几种主要介质环境物理因素对其在天然有机质存在条件下的纵向淋溶过程及其在介质中滞留量的影响作用。结果显示,不利吸附条件下的MENPs集聚体在多孔介质中的吸附滞留及迁移性能取决于多种合力的作用效果。其中,孔隙水流速增大时,MENPs在多孔介质中的迁移性增强,滞留性减弱,滞留MENPs在介质中的逐层分布随孔隙水流速改变而变化;而且,MENPs在多孔介质中的迁移滞留性与介质颗粒的表面物理性质也有关,天然有机质的存在一定程度上可以改善石英砂表面的异质性。另外,介质颗粒粒径大小也是影响MENP-介质间滞留机制的重要因子。当多孔介质颗粒粒径大小改变时,MENPs穿透曲线及滞留分布曲线随之变化明显,MENPs的吸附沉积机制也相应有所不同。

关键词:四氧化三铁纳米颗粒;饱和多孔介质;迁移;滞留;DLVO(Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek)理论;物理因子;有机质

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2010)10-2017-08

Transport and Retention Behaviors of Magnetite Nanoparticles Under Varying Physical Conditions in Saturated Porous Media in the Presence of NOM

HU Jun-dong¹, JU Li¹, KOU Xiao-ming², WANG Xue-jun¹, JIN Yan³

(1. College of Urban and Environmental Sciences, MOE Lab. of Earth Surface Process, Peking University, Beijing 100871, China; 2. Electromagnetic Materials Laboratory, Department of Physics and Astronomy, University of Delaware, Newark, Delaware, 19716, USA; 3. Environmental Soil Physics Lab, Department of Plant and Soil Sciences, University of Delaware, Newark, Delaware, 19716, USA)

Abstract: In recent years, more and more researches on the mobility of nanoparticles (NPs) in porous media have been done. However, for the metal oxide NPs which are of low environmental stability and high interactivity, the understanding of their transport and deposition behaviors in porous media are still far from enough, especially when in the presence of NOM. In this study, we conducted a series of column experiments and systematically examined the effects of the physical factors on the transport and retention behaviors of magnetite (Fe_3O_4) engineered nanoparticles (MENPs), selected as a model for metal oxide NPs, during leaching through the saturated porous media. The results showed that in unfavorable deposition conditions (with constant chemical factors) the mobility or deposition of MENPs substantially depended on the effects of multiple forces which were induced by several physical factors. With the increase of pore velocity, the mobility of MENPs was enhanced and the retention onto porous media was decreased obviously. Accordingly, the spatial retention profiles in porous media were found varied greatly at different pore velocities. Besides, it was also observed that the physical properties (the surface roughness and size of the grain) of porous media (collector) influenced the mobility and deposition of MENPs dramatically. The presence of NOM could reduce the

收稿日期: 2009-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(40525003)

作者简介: 胡俊栋(1979—),女,山东青岛人,在读博士,主要从事土壤胶体与纳米颗粒环境行为研究。E-mail: jidhu@pku.edu.cn

surface heterogeneity of quartz sands. With the different diameters of collector grain, the BTCs and retention profiles of MENPs changed obviously and the mechanisms of retention were also found different.

Keywords: magnetite nanoparticles; saturated porous media; transport; retention; DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) theory; physical factors; NOM

四氧化三铁纳米颗粒 (Magnetite Engineered Nanoparticles, MENPs) 是具有磁性特征的一类特殊纳米颗粒 (粒径小于 100 nm 的微粒物质), 在众多各元素组成的纳米颗粒中, 其属于表面反应活性较高的一类金属氧化物纳米颗粒^[1]。MENPs 目前应用广泛, 涉及化工、塑料、纺织、电子等多个工业领域^[2]。MENPs 的又一个重要作用是作为纳米吸附剂用于环境工程修复领域^[3-4]。被广泛应用的工程纳米颗粒进入环境系统所产生的环境效应和潜在威胁, 也是近几年来环境研究者的关注重点之一。MENPs 进入到环境多孔介质中 (土壤、蓄水层), 其颗粒-多孔介质间表面反应如何, 介质体对其截留、去除作用如何, 亦是理解 MENPs 自身运移以及与其他环境物质 (有机质、污染物) 协同迁移过程的关键问题。许多研究者通过对大粒径胶体颗粒的研究指出, 除了化学因素作用可以影响胶态微颗粒迁移滞留行为以外, 物理条件 (孔隙水流速及冲刷力、胶体颗粒及介质颗粒大小、介质颗粒表面粗糙度等) 也是重要的影响因素^[5-7]。因此, 了解工程纳米颗粒在包括物理条件因子在内的多种可能环境条件下的环境行为方式和受影响机制, 对全面了解工程纳米颗粒在环境中的运移归趋特征有着重大意义。

本研究采用了饱和填充柱迁移实验方法, 探讨了 MENPs 在所设计的几种物理条件下 (水流速度、石英砂/玻璃珠、介质颗粒大小) 迁移和滞留行为表现。本实验系统的化学条件为高 pH 和较高离子强度下的不利吸附条件, 以及有机质的存在条件: 无胡敏酸 (HA) 存在时和 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 存在时。目的是尝试理解物理条件变化是否对有机质在 MENPs 迁移滞留行为的影响中起作用; 如果有作用, 则是怎样的作用, 其程度如何。

1 材料与方法

1.1 多孔介质填充材料——石英砂/玻璃珠

填充柱迁移实验中采用的石英砂是 Accusand, 40~60 目 (Unimin Corporation, Lesueur, MN)。砂粒大小为 $300 \sim 355 \mu\text{m}$, 密度为 $2.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。玻璃珠分别筛

取了 3 个不同介质粒径范围 (20~30 目, 40~60 目, 60~80 目)。在进行实验之前, 所用的石英砂/玻璃珠全部过尼龙网筛, 以去除其中粒径不符合需要的部分。随后按照严格的酸洗步骤, 将过筛后的石英砂/玻璃珠仔细反复清洗, 清除其中所含的杂质及表面金属氧化物等。清洗步骤以前人文献方法为基础^[8]略加改进。

1.2 实验材料准备

1.2.1 四氧化三铁纳米颗粒 (MENPs)

本研究采用共沉淀方法配制合成 MENPs 储备悬液^[9-10], 分散稳定剂为 TMAH ($(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$) 表面活性剂 (图 1)。所配制的 EMNPs 储备悬液经稀释后, 用于迁移实验的悬液浓度为 $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, pH 为 9.8 ± 0.2 , 初始离子强度 $\text{IS} = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 。图 2 是稀释后的 EMNPs 分散悬液的原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM) 图像, 所用原子力显微镜为 Bioscope II AFM (Veeco Instrument Inc.)。此分散液经动力光散射纳米颗粒粒度仪 (Zetasizer Nano, ZEN3600, Malvern Instruments Ltd.) 所测得的纳米颗粒水力学平均粒径值为 $(58.0 \pm 0.3) \text{ nm}$ 。

1.2.2 腐植酸 (HA)

实验所选用的天然有机质是购自国际腐殖质协

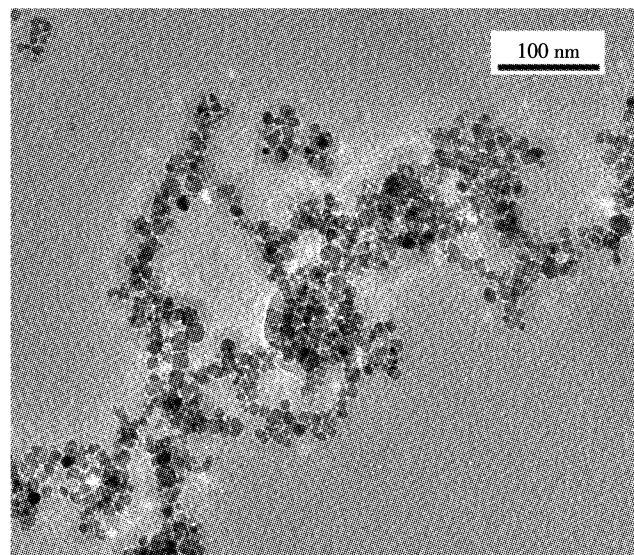


图 1 四氧化三铁纳米颗粒 TEM 图像

Figure 1 TEM graph of as-prepared MENPs

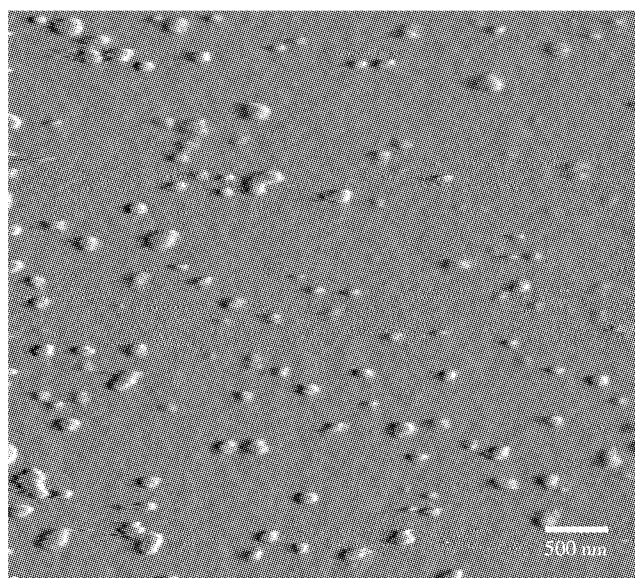
图 2 四氧化三铁悬液 AFM 图像($IS=5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$)

Figure 2 AFM graph of dispersed MENPs suspension

会(IHSS)的 Elliott 土壤胡敏酸标准样品 1S102H。样品为棕黑色粉末状物质,其主要元素组成为: H_2O 8.2%;Ash 0.88%;C 58.13%;H 3.68%;O 34.08%;N 4.14%;S 0.44%;P 0.24%。将 0.1 g 样品加入到 500 mL 去离子水中,置于磁力搅拌器上搅拌 1 周。之后,将悬液过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜,并调滤液 pH 值由 3.4 至 6.7。经 TOC 和紫外分光光度两种方法定量,确定储备液中 HA 的 C 含量为 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。将储备液稀释 20 倍,以达到实验设计的 NOM 添加量 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 MENPs 饱和填充柱迁移滞留实验

1.3.1 饱和填充柱装置

为了考察 MENPs 在多孔介质中迁移时的沉积与释放过程,本研究进行了一系列饱和石英砂填充柱实验。迁移实验中的淋溶采取三段式操作步骤。本迁移实验系统在文献报道的同类装置基础上进行了部分改进^[1]。实验装置见图 3。

实验所用填充柱柱体长 10 cm,内径 3.8 cm,采用双通道同步注入系统。部分收集器被用来收集淋出液,样品收集间隔设置为 5 min。填充柱经背景液整夜饱和和淋溶稳定后,三段式 MENPs 迁移实验开始。第一阶段中(phase 1),相当于 3 孔隙体积的(pore volume, PV)的 MENPs 及环境条件溶液(一定 pH,离子强度或 HA 的电解质溶液)被注入填充柱;随后的第二阶段(phase 2)注入的是 4 PV 无 MENPs 的电解质溶液;第三阶段(phase 3)注入的是 4 PV 的纯净去离子水(无 MENPs,无电解质组分,pH 不变),以获得由可逆

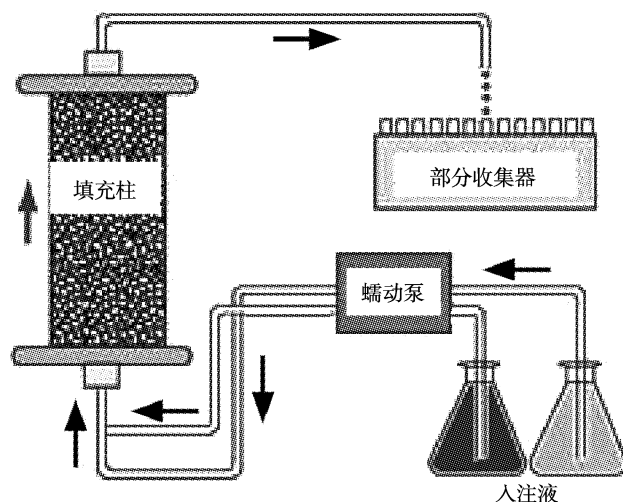


图 3 饱和填充柱迁移实验装置示意图

Figure 3 The saturated column set-up

吸附机制中释放出来的 MENPs。

1.3.2 实验操作方法

在粒径为 40~60 目的石英砂(sand)和玻璃珠(glass)填充柱中分别进行了孔隙水流速为 5.292 、 26.46 、 $52.92\text{ cm}\cdot\text{h}^{-1}$ 的 MENPs 迁移实验。饱和后的填充柱的孔隙体积(PV)分别为 35.25 cm^3 (40~60 目 sand)、 38.1 cm^3 (20~30 目 glass)、 37.76 cm^3 (40~60 目 glass)和 37.1 cm^3 (>60 目 glass)。实验所获取的穿透曲线和滞留分布曲线结果,用来考察讨论水流速度、介质粒径及表面粗糙度对 MENPs 在有/无 HA 作用时的迁移滞留影响。本迁移实验的环境 pH 条件控制为 pH10,离子强度为 $15\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaCl}$,有机质 HA 的浓度分别为 0 和 $2\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。缓冲溶液为 $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaOH}$ 。

淋出收集样中的 MENPs 浓度通过两种方法测定:紫外分光光度法(UV-VIS)和振动样品磁强计法(VSM)。在系统中无 HA 存在时,MENPs 浓度测定采用 UV-VIS 法。每一组实验开始前,MENPs 悬液的最大吸收峰都需重新扫描确定($194\sim 208\text{ nm}$),UV-VIS 标准曲线需重新标定,以避免不同组实验间由 MENPs 标样差异性而带来的测定误差。图 4 是其中一组实验的吸收波长扫描图以及 MENPs 浓度标线图。当背景液中有 HA 存在时,由于 HA 悬液与 MENPs 悬液各自唯一最大吸收峰位置重合,当填充柱系统中有 HA 参与迁移时,淋出液中的 MENPs 无法用 UV-VIS 定量,此时采用的则是 VSM 法,通过测定样品中磁强度大小来确定 MENPs 的质量浓度。填充柱每组淋出液体积确定后,经浓缩采用 VSM 法进行测量,得到一系列的磁滞回线,可得每单位体积的

磁矩值 M_s' 。MENPs 原液干燥后颗粒粉未经 VSM 也测得磁矩, 即每单位质量 MENPs 的磁矩值 M_s 。 M_s/M_s' 即是每个淋出液中 MENPs 的质量浓度值。图 5 是 MENPs 悬液原样的磁滞回线图。

当迁移实验三段步骤全部完成、淋溶过程停止

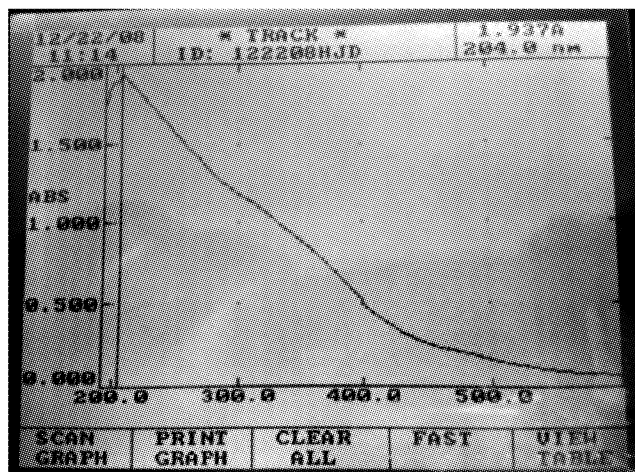


图 4 MENPs 紫外分光光度吸收波长扫描图
以及 204 nm 波长下的标准曲线图

Figure 4 Wavelength scan by UV-VIS, and the calibration curve determined at 204 nm

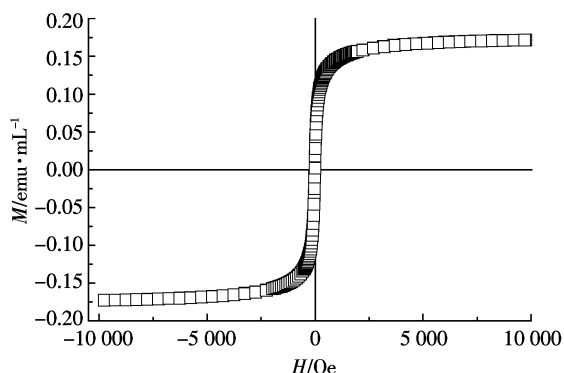


图 5 VSM 测定的 MENPs 悬液磁滞回线

Figure 5 Magnetization curve obtained by VSM for original MENPs suspension

后,随即进行填充柱逐层拆解,共拆分 10 层。将每层提取出的饱和介质置于 50 mL 容器中,加入去离子水至 50 mL,分别经手动振荡及超声提取分步获取持留在介质中的 MENPs。提取出的 MENPs 被确定浓度,分别为阻滞在介质中和主能量井吸附沉积在介质表面的 MENPs 量。

2 结果与讨论

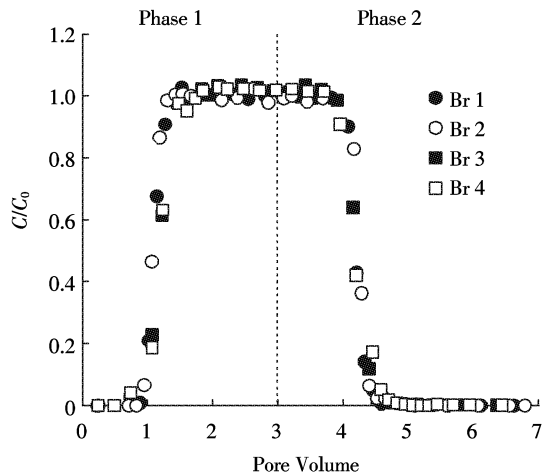
实验中所得到的 MENPs 在饱和填充柱中的淋溶曲线及持留量分布曲线结果,被用来分析讨论 MENPs 纳米颗粒在不同水流速度、多孔介质粒径及表面粗糙度条件下的迁移、滞留行为,其中也涉及到阻滞(straining)、熟化(ripening)和堵塞(blocking)作用因素。

通常认为,当多孔介质中颗粒的粒径与介质颗粒粒径的比值超过某个临界值时,阻滞过程容易发生。其中,阻滞主要是指微颗粒被阻滞在三面介质颗粒表面组成的孔隙中。造成这种滞留的主要因素为物理因素,即相对于孔隙的大小,微颗粒因粒径较大而不能穿过颗粒间狭缝而被截留在孔隙中^[12]。随着 MENPs 在介质表面沉积速率不断增大,高台区出流液 MENPs 浓度不断减小,这个迁移现象也被称为熟化作用。通常认为,熟化作用是已沉积到介质表面的胶体颗粒充当了额外吸附介质的角色,继而继续吸附胶体颗粒,从而使介质表面上的微颗粒沉积层由单层(monolayer)转变为多层(multilayer),吸附沉积量增大,沉积速率呈持续上升趋势^[13]。熟化作用与堵塞作用相比的根本区别在于,即时环境化学条件有利于颗粒间接触集聚(aggregation),胶体颗粒在介质表面的沉积覆盖是多层的,而不是单层的^[14]。

MENPs 在多孔介质迁移过程中的阻滞量可由其淋溶结束后在介质中的总持留量与其最终沉积在介质表面的非可逆持留部分的差值来获得。下文讨论中,四氧化三铁纳米颗粒多孔介质中的持留量剖面分布图(主要是其超指数分布状态)被用来讨论各条件对阻滞作用大小的影响。其中,微颗粒多孔介质中可逆沉积部分和不可逆沉积部分的讨论以及总质量守恒计算在 Bradford et al^[15]和 Shen C Y et al^[16]论文里都有表述;微颗粒持留量剖面分布图的“超指数分布状态”问题则在 Bradford et al^[17]一文中有相关讨论。

2.1 孔隙水流速影响

由示踪剂 Br 迁移结果(图 6)可得知,流速变化对惰性示踪剂 Br 在本实验系统饱和石英砂介质中的



(1,2,3,4 指的是指 4 组实验)

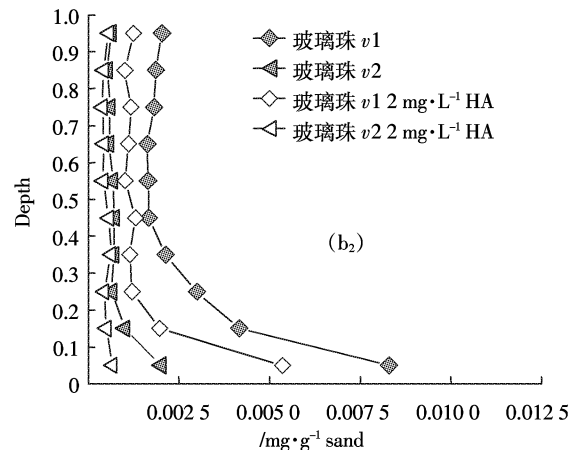
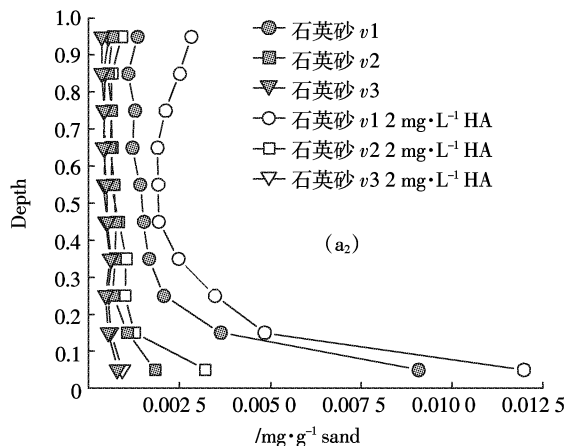
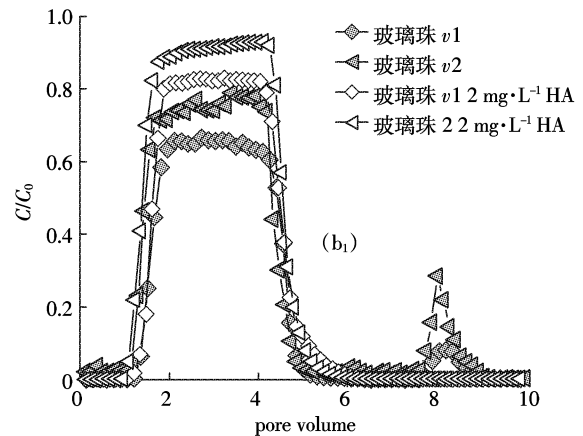
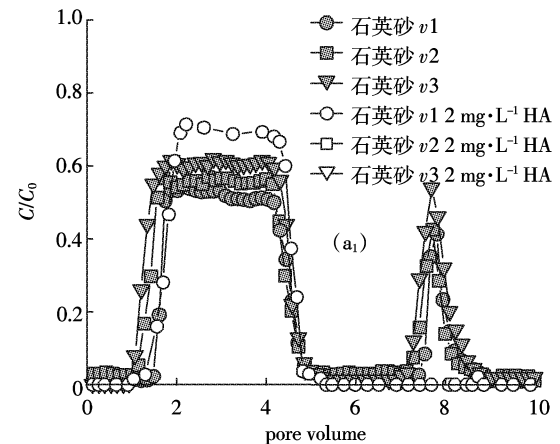
(1,2,3,4 indicate four experiment runs)

图 6 示踪剂 Br 的迁移穿透曲线

Figure 6 Breakthrough curves of tracer Bromide

迁移过程基本无影响。这说明在高/低流速作用下,本实验所有填充柱系统的介质水动力学特征是稳定的,无明显差异。

MENPs 迁移实验结果显示水流速度对 MENPs 多孔介质中迁移影响趋势明显 (图 7)。石英砂系统中,高水流速度(v_2, v_3)时 MENPs 的出流量明显大于低水流 v_1 速度时, C/C_0 出峰平台值随流速的增大而加大 (图 7a₁, b₁)。随着水流速度由 v_1 提高至 v_2 及 v_3 , 图中熟化作用现象减弱且消失, C/C_0 高台点值明显平稳。由此可推测,高流速时 MENPs 沉积速率较为稳定,且明显小于低流速时。第二出峰高度随水流速度的增大而升高,这可能是因为,由 DLVO 次能量并吸附中释放出来的这部分 MENPs,被高流速孔隙水流产生的高拖曳力拖离介质表面而进入水流出流的可能性要高于低孔隙水流速条件时。而且,高流速时 MENPs 的穿透时间要明显提前于低流速时的穿透时



$v_1=5.292 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$, $v_2=26.46 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$, $v_3=52.92 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ 。其中,实心点为无 HA 作用条件,空心点为 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 存在条件。

$v_1=5.292 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$, $v_2=26.46 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$, $v_3=52.92 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ in presence (solid symbol) and absence (empty symbol) of HA.

图 7 3 种水流速度下 MENPs 在石英砂和玻璃珠饱和填充柱中的穿透曲线和滞留空间分布曲线

Figure 7 Breakthrough curves and spatial distribution profiles of MENPs in the porous media

间。孔隙水流速对 MENPs 初始出流速度(出流上升段斜率)影响不大,对 MENPs 淋出释放速度(曲线释放下降段斜率)虽也无明显影响,只呈现出微弱的增大作用。 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 作用存在时, MENPs 出流高台值、初始出流速度、淋出速度受孔隙水流速大小的影响趋势皆类似于无 HA 系统。从 MENPs 持留量空间分布数据中(图 7a₂, b₂)可知,流速增大减少了 MENPs 在介质表面的持留量,减弱了曲线超指数分布趋势。这说明除了 HA 作用外,孔隙水流速的增大,也可以使 MENPs 在介质中的吸附、阻滞作用大幅减小。

2.2 多孔介质表面不同粗糙度影响

玻璃珠介质系统中(只考察了 v_1 和 v_2 两个流速条件)所有实验条件下的 MENPs 迁移滞留行为对流速和 HA 条件变化的响应趋势与在石英砂系统中总体上一致。但是在 MENPs 迁移出流量上,玻璃珠介质系统的穿透曲线高台 C/C_0 值总体上高于石英砂系统(图 7b₁)。这说明 MENPs 在玻璃珠介质中的迁移性明

显大于石英砂系统。而且,低流速 v_1 无 HA 条件时的熟化作用虽有出现但不明显,说明此时 MENPs 在玻璃珠表面的沉积速率较之在石英砂表面的相对稳定,并无明显累积增大趋势。高流速 v_2 时,沉积速率则呈现累积降低趋势,高台点值逐渐增大,推测此时有堵塞效应(blocking)产生。与石英砂系统相比, MENPs 在玻璃珠介质中的持留量明显小于石英砂介质(图 7b₂),分布曲线超指数趋势减弱,填充柱入口层的持留量减小。与表面粗糙、形状不规则且表面性质不均一的石英砂颗粒相比,玻璃珠颗粒的表面则是平滑的、表面性质均一的,且其形状为规整球体(图 8)。由于这些表面性状的不同,玻璃珠介质对 MENPs 所能提供的吸附、沉积点位要比石英砂介质少得多。而且,石英砂介质颗粒接触面长度和面积均比玻璃珠介质表面的大,微颗粒在石英砂中发生吸附阻滞的可能性也要比在玻璃珠系统中大得多。因此,玻璃珠系统较之石英砂系统, MENPs 呈现出高出流量、低持留量、

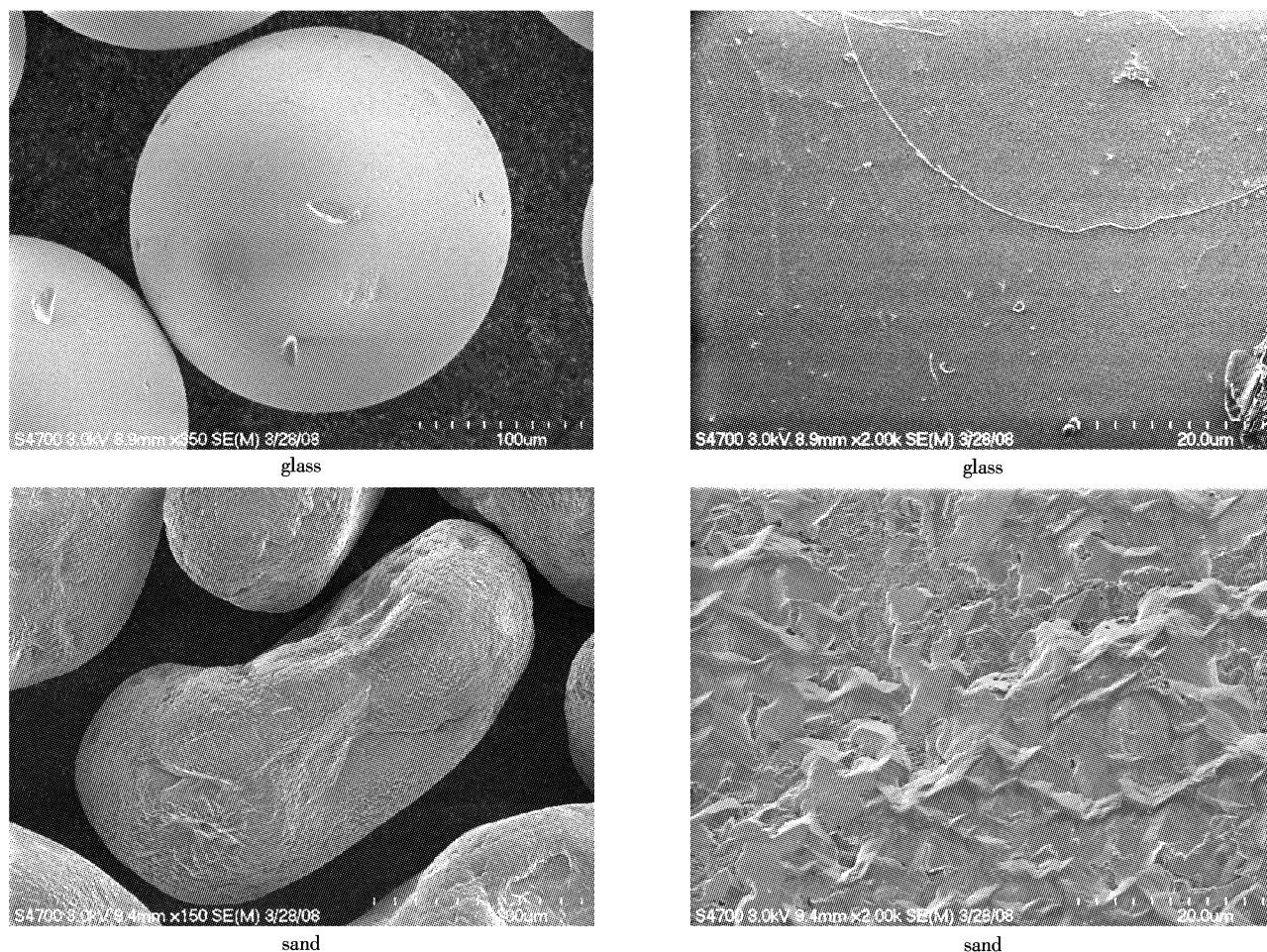


图 8 玻璃珠、石英砂颗粒表面特征 SEM 扫描图

Figure 8 SEM images for the surfaces of glass beads and quartz sands

低沉积速率的行为特点。

将图 7a₁ 与图 7a₂ 的第二出峰部分相比较,无 HA 作用时,石英砂系统的第二出峰高度要高于玻璃珠系统的第二出峰值。这意味着 MENPs 在石英砂介质表面的次能量井吸附量明显大于其在玻璃珠表面的次能量井吸附。在 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 作用下,MENPs-石英砂介质间的 DLVO 次能量井极浅,以致该条件下 MENPs 的第二出峰淋出量为 0。因此时玻璃珠表面电势 ZP 测定值为 -70.0 mV ,大于同条件下的石英砂表面 ZP 电势值 -60.0 mV ,故当 $2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ HA 存在时,MENPs 在玻璃珠介质中的次能量井吸附也是极小或不存在的。因此,MENPs 在玻璃珠介质中也无由次能量井吸附释放而产生的第二出峰现象发生(图 7b₁)。

2.3 多孔介质颗粒粒径影响

实际环境土壤介质中介质颗粒的大小和分布也是一项重要的介质特征。实验结果显示(图 9a),介质粒径减小,MENPs 出流浓度(C/C_0 高台值)下降,初始出流速率降低,介质中沉积点位完全被 MENPs 占据的过程变缓,穿透曲线中的第二出峰高度值则随之增大。本组实验中,当介质颗粒粒径减小时,MENPs-介质间碰撞效率增大,介质对 MENPs 的去除效率增大,因而不利于 MENPs 在其中的迁移,出流量减小。这些出流浓度差异结果还证实,阻滞沉积机制在 MENPs 介质滞留过程中的确起着重要作用。而且,阻滞沉积机制的这种重要性是随着介质颗粒粒径的增大而减小的。图 9b 中,MENPs 在多孔介质中的滞留总量随介质颗粒粒径的减小而增大。而且,MENPs 在小粒径介质中的分布曲线呈现明显超指数分布特点,此时填充柱入口 MENPs 滞留量高,中部介质层滞留量较低,出口附近滞留量稍高。而当介质颗粒粒径增大时,填充柱入口层的 MENPs 滞留量明显减小;介质层位置加深,MENPs 在逐层中的滞留量逐渐增加,以致最终出口层滞留量大于入口层滞留量。当介质粒径增至最大尺度的 0.71 mm 时,此时介质孔隙体积最大,MENPs 滞留总量在 3 种粒径介质中为最小;入口处并未出现滞留高值,而在填充柱出口处 MENPs 滞留量却最大。本研究 MENPs 分布滞留曲线形状所表现出的这一变化特性,作者认为很可能是 MENPs 在迁移过程中同时发生失稳集聚作用,颗粒粒径由此而不稳定且随迁移时间持续增大所造成的。因此可知,多孔介质颗粒大小能够显著影响 MENPs 的迁移行为和其滞留分布曲线形状。尤其是当 MENPs 在特定化学条件下的迁移过程中(如本研究的 $15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

NaCl)表现出明显的粒径时间/空间变化分布时,多孔介质的颗粒粒径的大小对 MENPs 滞留(阻滞)的影响作用则更加明显。本实验结果中,MENPs 在中尺度粒径介质中的分布趋势是高/低尺度粒径介质中分布趋势的中间过渡情况(图 9b)。

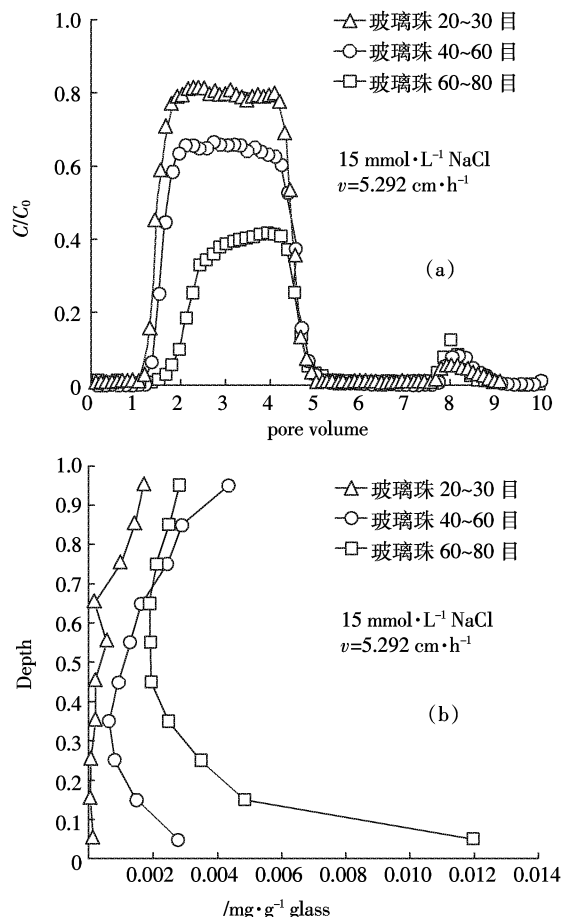


图 9 MENPs 在 3 种不同粒径范围的玻璃珠填充介质中的迁移滞留曲线

Figure 9 Breakthrough curves and the spatial distribution profiles of MENPs in the porous media of three different glass beads sizes

3 结论

(1) MENPs 在自然环境多孔介质中的迁移过程很可能是非稳态的,即 MENPs 在淋溶过程中除吸附沉积和对流扩散作用之外,极易发生自身失稳集聚,从而加剧其在介质中的阻滞滞留和熟化滞留作用,即使是孔隙水中有一定浓度的溶解性有机质存在时。

(2) 不利吸附条件时的 MENPs 集集体在多孔介质中的吸附滞留及迁移性大小取决于多种作用力的合力作用效果。这些力的作用大小与介质孔隙水流速、多孔介质形状及表面粗糙度、多孔介质颗粒大小等物理条件密切相关。在实验离子强度条件下,本研

究实验结果表明 MENPs 非稳态时饱和多孔介质中迁移滞留动力学受环境物理条件的影响显著。

(3) 孔隙水流速度的增大,除了能够加快MENPs在填充柱中的穿透过程、增大 MENPs 迁移性、减少其在介质表面的阻滞沉积量之外,还可改变 MENPs 多孔介质中滞留剖面分布状态,使其在多孔介质中滞留剖面分布更加均匀。而且,高孔隙水流速,能够加大因次能量并吸附机制而沉积在介质表面的 MENPs 的释放量。但是水流速度的变化并未改变有机质 HA 对 MENPs 迁移滞留动力学机制的影响效果。

(4) 表面光滑的多孔介质对 MENPs 的持留量明显小于表面粗糙的介质。这很可能是由于属于后者的石英砂介质系统能够为 MENPs 提供更多的次能量并吸附点位及阻滞/熟化沉积点位。

(5) 小粒径颗粒介质系统对 MENPs 的截留效果非常显著,介质颗粒的粒径越小,因熟化/阻滞机制而持留在介质中的 MENPs 就越多。而且,多孔介质颗粒大小对 MENPs 在介质中的剖面滞留分布情况具有明显的影响作用。

参考文献:

- [1] Teja A S, Koh P Y. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles[J]. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 2009, 55:22–45.
- [2] Majewski P, Thierry B. Functionalized magnetite nanoparticles – Synthesis, properties, and bio-applications[J]. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2007, 32:203–215.
- [3] Ngomsik A F, Bee A, Draye M, et al. Magnetic nano- and microparticles for metal removal and environmental applications: A review[J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2005, 8:963–970.
- [4] Shipley H J, Yean S, Kan A T, et al. Adsorption of arsenic to magnetite nanoparticles: Effect of particle concentration, pH, ionic strength, and temperature[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2009, 28: 509–515.
- [5] Ko C H, Elimelech M. The "shadow effect" in colloid transport and deposition dynamics in granular porous media: Measurements and mechanisms[J]. *Environmental Science & Technology*, 2000, 34:3681–3689.
- [6] Xu S P, Gao B, Saiers J E. Straining of colloidal particles in saturated porous media[J]. *Water Resources Research*, 2006, 42:1–10.
- [7] Xu S P, Saiers J E. Colloid straining within water-saturated porous media: Effects of colloid size nonuniformity[J]. *Water Resources Research*, 2009, 45:1–8.
- [8] Zhuang J, Jin Y. Virus retention and transport through Al-oxide coated sand columns: Effects of ionic strength and composition[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 60:193–209.
- [9] Si S F, Li C H, Wang X, et al. Magnetic monodisperse Fe₃O₄ nanoparticles[J]. *Crystal Growth & Design*, 2005, 5:391–393.
- [10] Zhang Q A, Thompson M S, Carmichael-Baranaskas A Y, et al. Aqueous dispersions of magnetite nanoparticles complexed with copolyether dispersants: Experiments and theory[J]. *Langmuir*, 2007, 23:6927–6936.
- [11] Hahn M W, O'Melia C R. Deposition and reentrainment of Brownian particles in porous media under unfavorable chemical conditions: Some concepts and applications[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38:210–220.
- [12] Herzig J P, et al. Flow of suspensions through porous media application to deep filtration[J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1970, 62: 8–35.
- [13] Kuhn F, et al. Transport of iron oxide colloids in packed quartz sand media: Monolayer and multilayer deposition [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 231:32–41.
- [14] Liu D L, et al. Colloid deposition dynamics in flow-through porous media – role of electrolyte concentration [J]. *Environmental Science & Technology*, 1995, 29:2963–2973.
- [15] Bradford S A, et al. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media[J]. *Water Resources Research*, 2002, 38:1327–1339.
- [16] Shen C Y, et al. Kinetics of coupled primary- and secondary-minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41:6976–6982.
- [17] Bradford S A, et al. Transport and straining of E-coli O157:H7 in saturated porous media[H]. *Water Resources Research*, 2006, 42:1–12.