

悬浮颗粒形状对其在多孔介质中迁移和沉积特性的影响

蒋思晨, 白 冰

(北京交通大学 土木建筑工程学院, 北京 100044)

摘 要: 悬浮颗粒在多孔介质中迁移的研究在地下水回灌、地下污染物扩散、核废料处置、石油开采等领域有重要的理论意义和应用价值。为了研究形状对颗粒迁移的影响, 对 1 组球状颗粒 (10 μm 中位粒径) 和 2 组杆状颗粒 (长径比为 3:1 和 6:1) 进行了三阶段室内土柱试验, 得到了不同形状颗粒在多种溶液离子强度条件下的穿透曲线。结合 DLVO 理论分析了悬浮颗粒沉积和释放机制, 阐释了形状对颗粒迁移行为的影响。试验结果表明, 颗粒形状对迁移特性有重要影响, 当离子强度较低时 (6 mmol/L), DLVO 势能曲线展现较高能量壁垒, 各种形状颗粒沉积主要为次级势阱沉积; 当离子强度较高时 (150 mmol/L), 球状颗粒因能量壁垒较高, 其滞留机制仍以次级势阱沉积为主, 但长径比为 6:1 的杆状颗粒在次级势阱和初级势阱都有沉积, 这和杆状颗粒的静电性能和优先方向有关。对于杆状颗粒, 边位沉积比端位沉积具有更深的次级势阱和更大的影响距离, 边位沉积是更加稳定的沉积方式和沉积的优先方向。基于 Derjaguin 近似方法的 DLVO 理论计算显示, DLVO 理论预测结果和土柱试验结果吻合较好。

关 键 词: 悬浮颗粒; 颗粒形状; DLVO 理论; 穿透曲线; 优先方向

中图分类号: TU 411

文献标识码: A

文章编号: 1000-7598 (2018) 06-2043-09

Influence of particle shape on the suspended particle transport and deposition in porous media

JIANG Si-chen, BAI Bing

(School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: The study on transport and deposition of suspended particles in porous media is important to groundwater recharge, underground pollutant diffusion, nuclear waste disposal and oil exploitation. Most natural suspended particles are non-spherical. To study the effect of shape on particle migration, soil column tests with three-phases were carried out on spherical particles (10 μm in median particle diameter) and rod-shaped particles (aspect ratios of 3:1 and 6:1). The breakthrough curves of different shape particles under different ionic intensities were obtained. The mechanism of the deposition and release of suspended particles was analyzed by DLVO theory, and the effect of shape on particle migration behavior was explained. When the ionic strength is low (6 mmol/L), the DLVO interaction energy profile shows higher energy barriers. So particles of various shapes is mainly retained in secondary minimum. When the ionic strength is high (150 mmol/L), the retention mechanism of spherical particles is the secondary minimum retention due to high energy barriers. The 6:1 rod-like particles are retained in the secondary minimum and the primary minimum, relating to the electrostatic properties and the preferential orientation of the rod-like particles. For rod-like particles, a side-on orientation provides a deeper attractive well and larger influential distance than an end-on orientation. A side-on configuration is a more stable deposition method and preferred orientation for particle deposition. The Derjaguin approximation method is used in the DLVO calculation. The results show that the theoretical prediction agrees well with the soil test results.

Keywords: suspended particles; particle shape; DLVO theory; breakthrough curves; preferred orientation

收稿日期: 2017-12-19

基金项目: 国家自然科学基金 (No.51678043, No.51478034); 北京市自然科学基金 (No.8182046)。

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (51678043, 51478034) and the Beijing Natural Science Foundation (8182046).

第一作者简介: 蒋思晨, 女, 1987 年生, 博士研究生, 主要从事环境岩土工程方面的研究工作。E-mail: 12115266@bjtu.edu.cn

通讯作者: 白冰, 男, 1966 年生, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事复杂环境条件下岩土介质力学特性方面的研究工作。E-mail: baibing66@263.net

1 引言

悬浮颗粒在多孔介质中滞留和迁移特性的研究,在地下水回灌、地下污染物扩散、核废料处置、石油开采等领域有重要的理论意义和应用价值,已成为环境岩土工程研究的重点课题之一^[1-2]。土壤环境中存在很多细小颗粒,会随着地下水迁移,已有研究主要集中在直径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的胶体粒子,因其具有较高的比表面积和较强的吸附能力,从而对土壤中溶质迁移、污染物扩散有促进作用^[3-4]。直径介于 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的悬浮颗粒,在土壤中也是广泛存在的,很多黏土矿物、氧化物和腐殖质颗粒在这个尺寸级别中大量赋存。已有研究显示因其具有与胶体相似的性能,在溶质迁移和污染物的扩散中也起到了非常重要的作用^[5-7]。

近年来,悬浮颗粒在多孔介质中的迁移研究逐渐受到国内外学者的关注。刘泉声等^[8]研究了粒径对颗粒迁移特性的影响,发现随着粒径增加,到达相对浓度峰值时间增加;笔者所在团队^[9-14]研究了颗粒浓度、渗流速度、多孔介质孔隙结构、水动力、重力等对多孔介质中悬浮颗粒迁移和沉积特性的影响,得到了一系列的研究成果。例如,当浓度一定时,随着渗流速度增加,穿透曲线中颗粒的相对浓度增大,水动力作用对颗粒出流浓度的影响越来越大,而孔隙结构的影响则相对减弱等。Ahfir^[15]、Bennacer^[16]等研究了多孔介质内部结构以及土柱长度对颗粒迁移的影响;Alem 等^[17]研究了水动力对高岭石悬浮颗粒的渗透迁移的影响。

然而,上述这些研究忽略了一个很重要的因素——悬浮颗粒的形状。事实上,在自然条件下大部分的天然土体颗粒和生物类胶体颗粒的形状均为非球形的,如黏土胶体颗粒有平板状的(高岭石、伊利石、蒙脱石颗粒),有杆状的(叶腊石颗粒);细菌类胶体颗粒形状更加多样,有杆状的、细丝状的、螺旋状的;除了自然胶体颗粒,工程纳米颗粒(碳纳米管等)一般多为长径比较高的杆状颗粒。Salerno 等^[18]研究了胶体形状对过滤速度的影响,结果显示碰撞效率会随着长径比的增加而增大。Xu 等^[19]研究了花生状胶体在饱和多孔介质中的沉积机制,发现花生状颗粒的沉积率与颗粒和介质尺寸比呈线性相关。值得注意的是,以上关于胶粒形状对迁移的影响只针对于胶体尺寸级别,而在颗粒尺寸级别,目前还未有对于悬浮颗粒的形状对其沉积和迁移机制影响的相关研究。

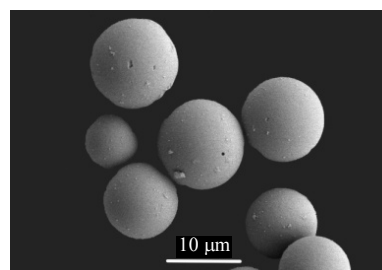
基于此,本文将从试验和理论两方面探究颗粒形状对其在饱和多孔介质中的迁移和沉积特性的影

响,以及阐释和揭示形状对颗粒滞留和运移过程的影响机制。

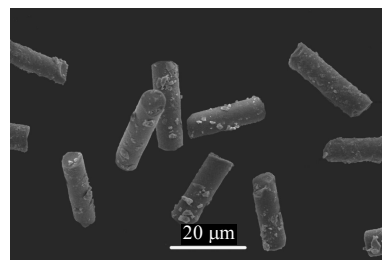
2 试验概况

2.1 试验材料

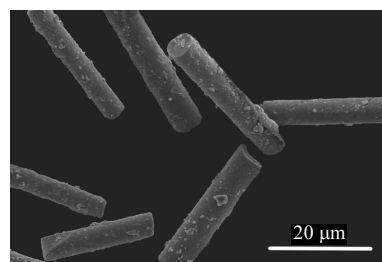
为了确保试验所用颗粒的物理和化学性能基本一致,选用了同厂家经过相同工艺制作的3组不同形状的硅微粉颗粒,其中球状颗粒的平均水动力半径通过激光粒度仪(Nano-Zetasizer)测量,中位粒径为 $10\text{ }\mu\text{m}$, 曲率系数 $C_c=1.4$, 不均匀系数 $C_u=3$, 球形率大于 95%;杆状颗粒采用了与球形颗粒体积大致相同,长径比不同的颗粒。图1为3组颗粒的电镜扫描图片。杆状颗粒尺寸通过软件测量电镜照片中100个颗粒尺寸求平均值,尺寸参数见表1。



(a) 球状颗粒



(b) 3:1 杆状颗粒



(c) 6:1 杆状颗粒

图1 颗粒扫描电镜照片

Fig.1 SEM images of the suspended particles

表1 球状和杆状颗粒尺寸参数

Table 1 Spherical and rod-shaped particles size parameters

颗粒形状	长径比	主半轴长度 $a/\mu\text{m}$	次半轴长度 $c/\mu\text{m}$
球状	1:1	5.00	5.00
杆状	3:1	9.08	3.03
杆状	6:1	14.42	2.40

3 组硅微粉的密度为 2.26 g/cm^3 , 大于水的密度, 所有颗粒亲水并带负电荷。由于天然土柱固相颗粒的大小、形状、尺寸分布以及表面结构等具有多样性, 为了减少不确定性因素对本文研究内容的干扰, 选用了单分散体系玻璃小球作为多孔介质。玻璃小球中 SiO_2 含量大于 99.98%, 直径为 2~3 mm, 试验前经过酸洗后用高纯去离子水冲洗并烘干。颗粒和介质材料都选用了 SiO_2 , 以减少不同材料引起表面化学作用的干扰。3 种颗粒和玻璃小球在不同离子强度下的电泳淌度值通过激光粒度仪测量得到。

2.2 试验仪器

用于稳态饱和和流迁移试验装置如图 2 所示, 有机玻璃圆柱长度为 300 mm, 内径为 80 mm。蠕动泵抽取水箱中的液体自上而下流入试验土柱。流量计精确测量水流流量, 通过调节阀保持流量稳定。进水口和出水口处的筛网, 用来保证渗流液体能均匀的进出整个土柱。土柱出口处, 每隔一定时间接取 30 mL 出流液, 通过浊度仪测定其浊度, 再根据浊度与颗粒浓度之间的关系计算颗粒浓度^[10]。

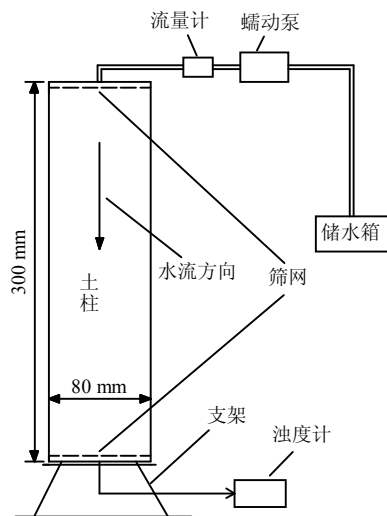


图 2 土柱迁移试验装置示意图

Fig.2 Schematic representation of the experimental set-up

2.3 试验方法

土柱采用湿装法, 分 10 层填装, 每层在填装时, 击实相同次数, 以保证土体整体的均一性, 水面高于土层表面 1~2 cm, 确保土柱饱和。土柱试验在达西渗流速度为 0.0084 cm/s 条件下进行, 颗粒悬液的颗粒浓度为 0.1 g/mL 。

为了避免多孔介质的孔隙体积大小及流速差异造成的试验结果可比性差的缺陷, 引入孔隙体积数代替时间作为颗粒穿透曲线的横坐标^[11]。孔隙体积

(pore volume 简称 PV) 是指流过土柱的累计液体体积和含水多孔介质中孔隙体积的比值。每次试验前, 注入约 $10PV$ 背景溶液进行冲洗, 每个土柱试验分为 3 个阶段: ①持续注入一定 PV 的颗粒悬液, 为了在试验中达到稳定的峰值浓度, 持续时间略有不同 (见表 2); ②注入背景溶液, 直到出流液中颗粒含量为 0; ③注入去离子水 (de-ionized water 简称 DI water), 直到出流液中颗粒含量为 0。背景溶液在这里指土柱试验中作为颗粒悬液分散体系中的连续介质液相^[4,19], 土柱试验一共分为两组, 每组的背景溶液离子强度 (ionic strength 简称 IS) 不同。第 1 组试验 $IS=6 \text{ mmol/L}$, 第 2 组试验 $IS=150 \text{ mmol/L}$ 。IS 的变化通过 NaCl 添加量的不同来调整。两组试验溶液的 $\text{pH}=10$, 通过加入 $0.1 \text{ mmol/L NaHCO}_3$ 和 $0.1 \text{ mmol/L Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 随后加入 $0.01 \text{ mol/L HCl/NaOH}$ 溶液进行调整得到^[20-21]。在 pH 值为 10 的情形下悬液环境为单分散体系, 此时硅微粉颗粒和作为收集器的玻璃小球表面都带负电荷, 颗粒与颗粒之间以及颗粒与收集器之间的静电吸引相互作用能最小, 从而确保颗粒悬液的稳定性, 并保证颗粒的吸附为无利条件下的吸附^[21]。另外, 溶液在该化学条件下, 玻璃小球表面残存的金属氧化物由带正电荷转变为带负电荷, 从而可以忽略由金属氧化物导致的表面不均匀性引起的吸附^[22]。

表 2 土柱试验不同阶段颗粒回收量及回收总量
Table 2 Particle recovery in different stages of soil column tests

颗粒形状	IS/ (mmol/L)	PV_0	$M_{1,2}$ / %	M_3 / %	M_s / %	M_t / %
球状	DI water	1.8	94.4		5.8	100.2
	6 mmol/L/DI water	4.4	85.7	7.4	5.3	98.4
	150 mmol/L/DI water	4.5	52.9	36.5	7.7	97.1
3:1 杆状	DI water	2.0	95.9		4.2	100.1
	6 mmol/L/DI water	4.3	83.3	8.9	4.9	97.1
	150 mmol/L/DI water	4.2	49.1	31.6	6.7	87.4
6:1 杆状	DI water	2.1	96.5		2.7	99.2
	6 mmol/L/DI water	4.3	81.6	10.7	4.5	96.8
	150 mmol/L/DI water	4.4	46.7	25.5	5.9	78.1

注: PV_0 为土柱试验第 1 阶段注入的悬液孔隙体积数; $M_{1,2}$ 为土柱试验第 1 阶段和第 2 阶段回收的颗粒质量占总注入颗粒质量的百分比; M_3 为土柱试验第 3 阶段回收的颗粒质量百分比; M_s 为土柱中滞留的颗粒质量百分比; M_t 为颗粒回收总量百分比, $M_t=M_{1,2}+M_3+M_s$ 。

在每次土柱渗流试验结束后, 对土柱中滞留的颗粒进行回收和计算。将土柱中的玻璃小球分 10 次挖出, 放入三角瓶中, 加入适量去离子水, 在振荡器上震荡 2 h, 取上层悬液测量颗粒浓度, 从而得到每部分土柱中颗粒质量, 最后得到颗粒滞留总量,

列于表 2 中。

3 颗粒滞留机制和 DLVO 理论

悬浮颗粒在饱和多孔介质中的滞留机制主要包括 3 种^[23]:

(1) 表面筛滤: 当颗粒尺寸大于介质孔隙尺寸时, 不能通过孔隙进行输运, 颗粒会在介质表面发生沉积。

(2) 阻塞筛滤: 当颗粒尺寸足够小, 可以进入介质中运移, 但是当运移到某个位置, 如多孔介质固相接触点附近或孔隙吼道附近时, 由于孔隙空间较小限制了颗粒的运移, 颗粒会发生阻塞筛滤。有大量的研究工作致力于探索当阻塞显著发生时, 胶体与接收器间的临界直径比 a_p/a_q , 发现当 $a_p/a_q > 0.008$ 时, 阻塞筛滤成为滞留的主要机制^[19,21,24]。本次试验选用的颗粒尺寸与收集器尺寸比值为 0.003 4, 远小于控制阻塞筛滤的临界直径比, 因此, 认为筛滤引起的滞留较小。

(3) 物理化学沉积: 包括两种沉积机制, 一种是碰撞引起的沉积 (如重力沉积, 拦截沉积和布朗运动沉积), 另一种是吸附引起的沉积, 两种机制协同作用, 共同影响颗粒的物理化学沉积。

当颗粒与介质表面碰撞时并不一定会发生沉积, 因为在颗粒和收集器之间很小的距离上作用了静电力、化学力和水动力等, 这时控制吸附的最主要因素是颗粒和介质固相表面之间的静电相互作用力^[23]。颗粒在收集器表面的吸附沉积主要由颗粒-收集器相互作用的势能控制, 相互作用势能可以由经典 DLVO 理论描述^[25]。该理论提出了总位能 V_t 等于范德华引力位能 V_A 和双电层静电斥力位能 V_R 之和, 如式 (1) 所示。

$$V_t = V_A + V_R \quad (1)$$

DLVO 能量曲线显示了总位能和距离之间的关系, 并且区分出了吸引和排斥区域。吸引区域包括主级势阱和次级势阱部分, 排斥区域由能量壁垒 (简称能垒) 部分表征。尽管 DLVO 理论主要用于胶体之间或胶体与固相收集器之间相互作用能计算, 但是本次研究选用的颗粒尺寸为胶体到悬浮颗粒的过渡尺寸, 已有研究成果表明 DLVO 理论对于该尺寸范围的颗粒是适用的^[26]。

在球状颗粒和收集器表面之间的相互作用势能的计算中, 较常用的是 Gregory^[27]给出的考虑了范德华力迟滞性的吸引位能表达式和 Hogg 等^[25]给出的常电势双电层排斥势能表达式, 如下:

$$V_A = -\frac{A_H a_p}{6y(1+14y/\lambda)} \quad (2)$$

$$V_R = \pi \varepsilon_0 \varepsilon_r a_p \left\{ 2\psi_1 \psi_2 \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa y)}{1 - \exp(-\kappa y)} \right] + (\psi_1^2 + \psi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa y)] \right\} \quad (3)$$

式中: A_H 为 Hamaker 常数, 采用 2×10^{-20} , 表面电势用 zeta 电势代替; y 为胶粒与收集器表面之间相互作用的距离; a_p 为胶粒半径; λ 为相互作用力的特征波长 (一般取值 100 nm); ε_0 为真空介电常数; ε_r 为溶液的相对介电常数; ψ_1 、 ψ_2 分别为胶粒和固相收集器的表面电势; κ 为 Debye 长度倒数, 表达式如下:

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2e^2 I_c N_A} \right)^{0.5} \quad (4)$$

式中: e 为元电荷, $e = 1.60 \times 10^{-19}$ C; I_c 为溶液离子强度 (mol/L); N_A 为阿佛加德罗常数, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$; k_B 为 Boltzmann 常数, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度, $T = 298$ K。

在杆状颗粒与接收器表面之间的相互作用能的计算中, 采用 Derjaguin 近似方法, 此方法可以应用于任意弯曲的表面之间的相互作用位能的计算^[29], 表达式如下:

$$V(h) = \frac{2\pi}{\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}} \int_h^\infty E(L) dL \quad (5)$$

式中: $V(h)$ 代表曲面 1 和曲面 2 之间的相互作用能; $\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}$ 用来表征颗粒形状; $E(L)$ 为距离为 L 的两无限平板间相互作用总势能; h 为两曲面间最近点间距离。为了在 DLVO 理论计算中考虑颗粒的几何特性, Liu^[28]、Bhattacharjee^[29]等提出了几何因数 $\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}$ 来表征颗粒形状, 它取决于杆状颗粒相对于收集器表面的方向。颗粒在接近收集器表面时, 相对方向是任意的, 当主轴平行于收集器表面时为边位沉积, 当主轴垂直于收集器表面时为端位沉积, 如图 3 所示。对于端位沉积, $\sqrt{\lambda_1 \lambda_2} = a/c^2$, 对于边位沉积, $\sqrt{\lambda_1 \lambda_2} = 1/a$ 。其中 a 为主半轴长度, c 为次半轴长度, 由表 1 列出。通过对这两种情况的讨论来初步分析杆状颗粒吸附的规律。

在 $E(L)$ 的计算中选用了 Elimelech 等^[30]提出的距离为 h 的平行的两无限平板间单位面积上的范德华相互作用能表达式:

$$E_{VDW} = -\frac{A_H}{12\pi h^2} \quad (6)$$

以及 Hogg 等^[25]提出的距离为 h 的平行的两无限平板间单位面积上的范德华相互作用能表达式:

$$E_{\text{edl}} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r K}{2} (\psi_1^2 + \psi_2^2) (1 - \coth(\kappa h) + \frac{2\psi_1 \psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \operatorname{cosech}(\kappa h)) \quad (7)$$

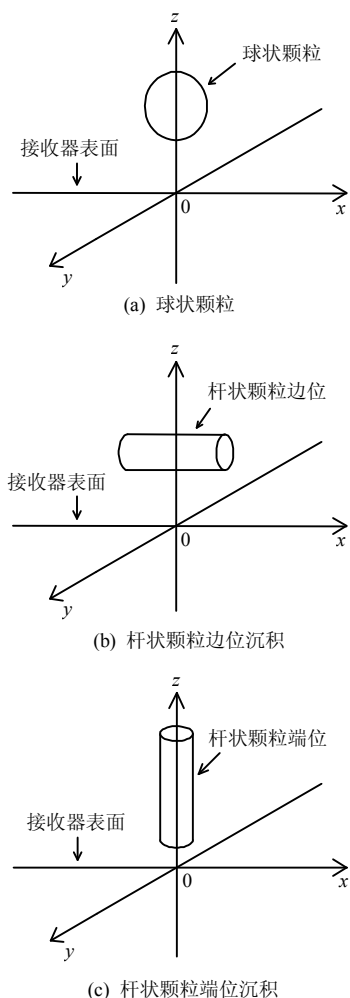


图3 颗粒沉积方向示意图
Fig.3 Schematic diagrams of particle deposition orientation

Zeta 电势是由电泳淌度值通过 Smoluchowski 方程转化而来^[4, 22, 28]。尽管不少学者探索研究新的方法来确定非球颗粒的电动电势, 但是目前这些方法的准确性还未可知。而 Seymour 等^[22]在研究中发现, Smoluchowski 方程在分析确定杆状胶态粒子的电动电势时是较为合理的, 虽然与其他方法有细小差异, 但并不影响 DLVO 相互作用能走向和趋势。

图4显示了电泳淌度随 IS 的变化规律。随着 IS 降低, 各样本的电泳淌度(绝对值)有升高的趋势。在相同 IS 时, 杆状颗粒的电泳淌度比球状颗粒小,

且 6:1 杆状颗粒比 3:1 颗粒电泳淌度小。从图4中可以看到, 形状的不同对于电泳淌度有重要影响。根据非球颗粒在交变电场中的动态移动理论^[31], 在非球颗粒表面可能产生离子切向流, 会集结散布在表面特定区域附近的电荷, 从而引起其他区域电荷的减少。对于杆状颗粒, 电荷可能优先聚集在端部, 导致颗粒表面与溶液间离子密度梯度的变化, 从而影响颗粒的电泳淌度^[32]。

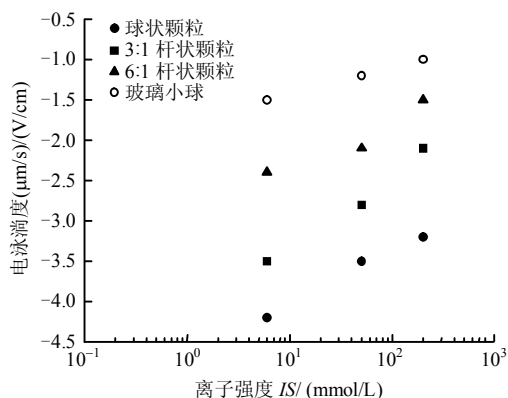
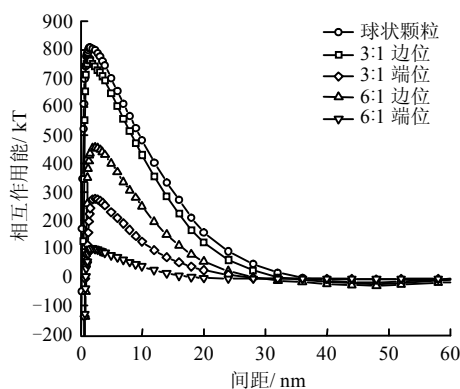


图4 球状颗粒和杆状颗粒在不同 IS 下的电泳淌度测量值
Fig.4 Mobility measurements for spherical and rod-shaped particles under different ionic strength conditions

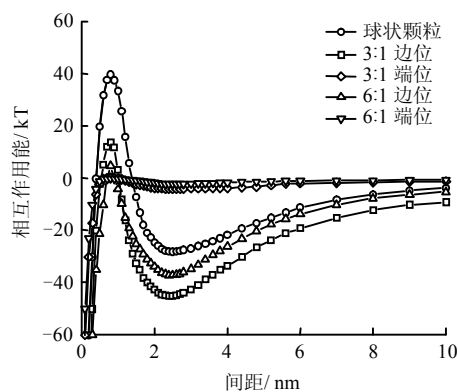
图5为3组颗粒与介质小球表面间的 DLVO 能量图。相互作用能根据颗粒相对收集器方位的不同有较大差异。图5(a)中可以看出, 当杆状颗粒为边位沉积时, 能垒是端位沉积的 2.9 倍 (3:1) 和 4.4 倍 (6:1)。无论采取边位还是端位沉积, 6:1 颗粒的能垒比 3:1 颗粒的能垒要低, 主要是因为 6:1 颗粒的电泳淌度低于 3:1 颗粒。由于 DLVO 能与颗粒的直径大小呈正比关系, 所以在相同条件下, 尺寸较大的悬浮颗粒比尺寸较小的胶体的次级势阱要大, 从而更易在次级势阱吸附^[4]。因此, 一些学者认为, 次级势阱吸附的影响只针对悬浮颗粒和较大胶体而言, 其对悬浮颗粒迁移行为的影响应该得到重视。在 6 mmol/L 电解质溶液中, 颗粒的次级势阱由大到小分别为 -23.58 (6:1 边位)、-18.49 (3:1 边位)、-13.72 (球)、-1.82 (3:1 端位)、-0.87 (6:1 端位)。

图5(b)显示, 3组颗粒的次级势阱都随着 IS 的增大而增大, 势阱距离随之减小, 能垒高度随 IS 的升高而降低。球状颗粒能垒较高, 其次是 3:1 颗粒和 6:1 颗粒, 这主要是因为颗粒的电泳淌度随长径比的增加而降低。球状颗粒因能垒较高, 当其他外力产生的动能无法超越能垒时, 很难在初级势阱吸附。杆状颗粒边位沉积的次级势阱比球状颗粒深, 但是能垒很小, 尤其颗粒端位沉积的能垒非常小,

因此到达初级势阱吸附的可能性增大。



(a) 6 mmol/L



(b) 150 mmol/L

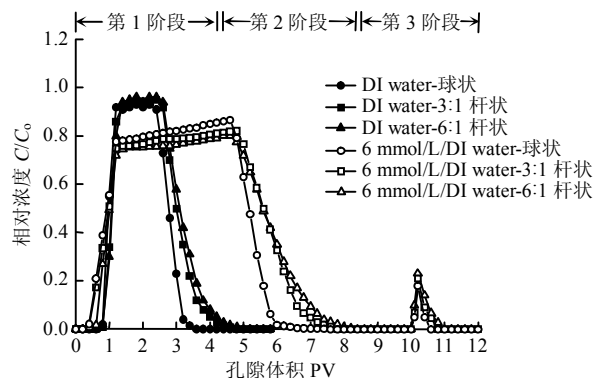
图5 不同 IS 条件下DLVO相互作用能随相互作用距离增加的变化曲线

Fig.5 Calculated DLVO interaction energies under different ionic strength conditions as a function of separation distance

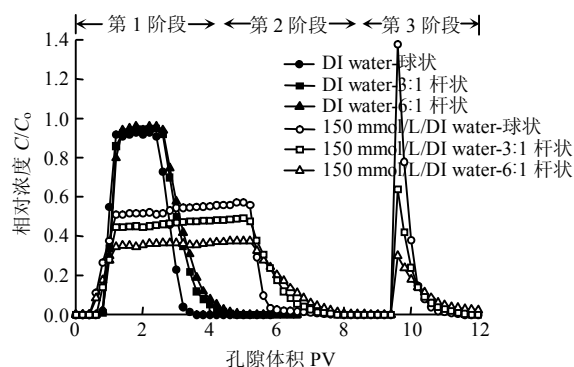
4 土柱试验结果分析

图6给出了两组试验中长径比不同的3组颗粒的土柱试验穿透曲线, 悬浮颗粒在去离子水中的穿透曲线作为对照组, 同时出现在图6(a)和图6(b)中。在去离子水中, 颗粒与介质小球间的相互作用能曲线不存在次级势阱, 有很大的能垒^[6, 30], 因此, 颗粒的沉积主要由筛滤作用产生。从图中可以看到, 3组颗粒的浓度峰值比较接近, 另外表2中的回收量 $M_{1,2}$ 也显示出流数量相近, 分别为94.4% (球)、95.9% (3:1)、96.5% (6:1), 这同时也表明了此次试验筛滤作用不是颗粒沉积的主要机制。

结合图5的DLVO能量图和图6的土柱试验穿透曲线图, 分析在不同离子强度下3组颗粒迁移行为的异同点。根据DLVO理论, 随着 IS 升高, 次级势阱会越深, 吸附的颗粒增多, 从而出流就会减少。从图6试验结果中也可以看到, 在试验的第1阶段, 无论是6 mmol/L离子强度下还是在150 mmol/L



(a) 6 mmol/L



(b) 150 mmol/L

图6 不同形状颗粒的土柱试验穿透曲线

Fig.6 Breakthrough curves of different shape particles

离子强度下, 3组颗粒在电解质溶液中的出流浓度峰值都小于在去离子水中的出流浓度峰值。试验结果验证了DLVO能量图的理论分析的正确性。在6 mmol/L电解质溶液中, 颗粒的出流浓度峰值由高到低分别是: 球状颗粒>3:1颗粒>6:1颗粒。这主要是由于, DLVO能量图中6:1杆状颗粒的次级势阱略深, 使其吸附颗粒较多, 出流较少, 峰值略低; 同时DLVO能量图中也显示, 3组颗粒的次级势阱深度都较低, 且相差不大, 所以3组颗粒在试验第1阶段的出流浓度峰值也相差不大。在150 mmol/L电解质溶液中, 3组颗粒出流峰值有明显差距。杆状颗粒出流浓度峰值比球状颗粒低, 可能有两部分原因, 首先从图5(b)DLVO能量图中可以看到杆状颗粒边位沉积的次级势阱比球状颗粒深, 且影响距离大, 因此, 吸附的颗粒多, 出流少。其次, 球状颗粒能垒较高, 所以很难到达初级势阱吸附, 而杆状颗粒的能垒较小, 使其在水动力等外力作用下克服能垒, 进入初级势阱吸附的可能性增加。因此, 杆状颗粒不仅在次级势阱吸附的颗粒较多, 且这些吸附的颗粒仍有进入初级势阱形成更稳定吸附的可能性, 所以总体来看, 杆状颗粒比球状颗粒出流少。

另外, 6:1 颗粒的能垒最小, 因此, 6:1 杆状颗粒更容易到达初级势阱, 形成更稳定的吸附, 所以其出流量最少。

在试验第 2 阶段, 穿透曲线进入下降段, 两组试验都显示出杆状颗粒出流曲线比球状颗粒下降缓慢。这可能是由于杆状颗粒在运移过程中的重新定向产生的迟滞造成的。有学者研究显示^[33-34], 杆状颗粒与球状颗粒的运动轨迹有较大不同, 球状颗粒通常会平行于通道壁面或水流迹线, 而杆状颗粒经常改变方向, 沿着带旋转的震荡轨迹运移。由于 DLVO 相互作用能会随着颗粒相对收集器方向的不同而改变, 在颗粒运移的过程中会引起扭矩, 从而引导颗粒采用更加稳定的方式沉积^[22]。本次研究中从图 5(b)DLVO 能量图中可以看到, 边位沉积比端位沉积具有更深的次级势阱和更大的影响距离, 所以对于杆状颗粒而言, 边位沉积可能是更加稳定的沉积方式和沉积时采用的优先方向。同时, 当吸附颗粒上作用了较大的力和力矩时, 可能抵消掉由吸引相互作用能产生的力和力矩, 从而导致吸附颗粒的解吸或重新排列。另外, 不同长径比颗粒受到的水动力的影响可能也不尽相同。6:1 颗粒下降段更加缓慢, 可能由于长径比较大, 使颗粒在运移过程中重新定向所消耗的时间更长。

试验中的第 3 阶段, 当溶液从较高 IS 的电解质溶液 (6 mmol/L 或 150 mmol/L) 转换为去离子水 (0.001 5 mmol/L) 时, DLVO 理论计算的次级势阱将会消失, 从而在次级势阱吸附的颗粒会被释放, 而在初级势阱吸附的颗粒因为能垒的升高, 更难被释放出来, 因此, 在这个阶段出流的颗粒, 主要是沉积在次级势阱的颗粒^[4, 30]。从图 6 试验结果中可以看到, 两组试验中, 球状颗粒和杆状颗粒的出流浓度曲线都出现了第 2 次峰值, 与 DLVO 能量图的预测是一致的, 说明对于球状颗粒和杆状颗粒而言, 次级势阱吸附是颗粒滞留的重要机制。

图 6(a)中, 3 组颗粒的出流浓度峰值相对较小, 主要是因为 6 mmol/L 电解质溶液中下, DLVO 能量图的次级势阱深度小, 因此, 吸附颗粒少。其中 6:1 杆状颗粒的出流峰值相对高一些, 这是由于其次级势阱相对较大引起的。然而 3 组颗粒之间的差距并不显著, 这是由于杆状颗粒比球状颗粒受到的水动力和力矩要大, 会抵消掉由吸引相互作用能产生的力和力矩, 从而在一定程度上减少了次级势阱吸附的颗粒数量。

图 6(b)中, 杆状颗粒在第 3 阶段的出流浓度峰值小于球状颗粒, 从表 2 中可以看到, 出流量分别

是 36.5% (球)、31.6% (3:1)、25.5% (6:1)。6:1 颗粒的出流浓度峰值最小, 这是由于无论是边位沉积还是端位沉积, 6:1 颗粒的能垒都很小, 使其容易进入初级势阱形成不可逆吸附, 因此出流量最少。由此可以看出 6:1 颗粒的吸附为初级势阱主导的吸附。3:1 颗粒在第 3 阶段的出流颗粒数量比 6:1 颗粒要多, 这是由于其边位沉积的能垒相对较高, 而端位沉积能垒较低, 使得在次级势阱吸附的颗粒当采取边位沉积时, 较难进入初级势阱吸附, 因此, 当 IS 下降时, 这些在次级势阱吸附的颗粒就被释放出来。从表 2 中可以看出, 杆状颗粒的总回收量 M_t 较小, 其中 6:1 颗粒的 M_t 最小, 为 78.1%, 这是由于在初级势阱的吸附是不可逆的, 因此, 会有一部分颗粒无法回收。这说明在一定条件下, 杆状颗粒在次级势阱和初级势阱都有可能发生沉积, 而球状颗粒的沉积主要为次级势阱沉积。由此可见, 在本次研究中, DLVO 理论能量图的预测分析, 与试验中颗粒的滞留和迁移行为是基本吻合的。

对于杆状颗粒, 由于 DLVO 相互作用能会随着颗粒相对收集器方向的不同而改变, 且边位沉积比端位沉积具有更深的次级势阱和更大的影响距离, 因此, 边位沉积可能是更加稳定的沉积方式。相反地, 若假设端位沉积为主要沉积方式, 则吸附的颗粒可能会经历两种情况: ①由于端位沉积状态会引起更大的水动力和力矩, 且次级势阱很小, 从而导致在次级势阱吸附的颗粒容易解吸到溶液中; ②由于端位沉积的能垒很小, 使其在受到外力作用时更容易越过能垒进入初级势阱吸附。这两种情况会产生同一个结果, 就是在次级势阱吸附的颗粒数量会显著降低, 而这与试验中在第 3 阶段有较多颗粒释放的情况完全不符, 因此, 这个假设不成立。从而进一步证实, 对于杆状颗粒, 边位沉积是更加稳定的沉积方式和沉积的优先方向。

表 2 是土柱试验颗粒在不同阶段的回收量, 其中 M_3 是在试验第 3 阶段的回收量, 即在次级势阱吸附的颗粒数量。在 150 mmol/L 的 IS 条件下, 球状颗粒回收量最多, 为 36.5%, 杆状颗粒相对较少, 分别为 31.6% 和 25.5%。这说明对于球状颗粒, 次级势阱沉积是主要的沉积方式。表 2 中 M_t 是总回收量, 3:1 和 6:1 颗粒的 M_t 远小于 1, 说明了杆状颗粒在初级势阱和次级势阱都有沉积。 M_s 是渗透试验结束后, 土柱中滞留颗粒的回收量, 这一部分颗粒主要是由筛滤作用引起的沉积。在同组试验中, 球状颗粒比杆状颗粒的回收量大, 这归因于控制颗粒筛滤作用的关键尺寸是颗粒的短轴尺寸^[16], 球状颗粒

的短轴尺寸最大, 因此, 筛滤作用较明显。

5 结 论

通过土柱渗透试验和 DLVO 理论分析研究了 1 组球状颗粒 (10 μm 中位粒径) 和 2 组杆状颗粒 (长径比为 3:1 和 6:1) 在饱和多孔介质中的迁移和沉积特性, 得到如下结论:

(1) 颗粒的形状和溶液化学条件对颗粒的迁移特性有重要影响, 当 IS 较低 (6 mmol/L) 时, DLVO 位能图展现较高能垒, 各种形状颗粒只在次级势阱沉积; 当 IS 较高 (150 mmol/L) 时, 球状颗粒因能垒较高, 其滞留机制仍以次级势阱沉积为主, 而杆状颗粒在初级势阱和次级势阱都有可能沉积, 这和杆状颗粒的静电性能和优先方向有关。

(2) 从出流颗粒回收量可以看到, 当 IS 较高时 (150 mmol/L), 球状颗粒大部分滞留量为次级势阱沉积 (36.5%), 而 6:1 颗粒在次级势阱 (25.5%) 和初级势阱 (<21.9%) 都有沉积。

(3) 在计算杆状颗粒和收集器表面间 DLVO 相互作用势能时, 采用了 Derjaguin 近似方法, 其中几何因式 $\sqrt{\lambda_1 \lambda_2}$ 的选取随相对方位的不同而改变, 结果显示理论预测和试验结果吻合较好。

(4) 结合 DLVO 势能图和试验结果分析, 对于杆状颗粒, 边位沉积比端位沉积具有更深的次级势阱和更大的影响距离, 因此, 边位沉积是更加稳定的沉积方式, 是颗粒沉积时采用的优先方向。

参 考 文 献

- [1] 陈云敏. 环境土工基本理论及工程应用[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(1): 1—46.
CHEN Yun-min. A fundamental theory of environmental geotechnics and its application[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2014, 36(1): 1—46.
- [2] UTSUNOMIYA S, KERSTING A B, EWING R C. Groundwater nanoparticles in the far-field at the Nevada test site: Mechanism for radionuclide transport[J]. **Environmental Science and Technology**, 2009, 45(5): 1293—1298.
- [3] 张文静, 周晶晶, 刘丹, 等. 胶体在地下水中的环境行为特征及其研究方法探讨[J]. 水科学进展, 2016, 27 (4): 629—638.
ZHANG Wen-jing, ZHOU Jing-jing, LIU Dan, et al. A review: Research methods that describe the environmental behavior of colloids in groundwater[J]. **Advances in Water Science**, 2016, 27(4): 629—638.
- [4] 沈重阳. 无利条件下胶体在多孔介质中的滞留和运移[D]. 北京: 中国农业大学, 2008.
- SHEN Chong-yang. Transport and retention of colloids in porous media under unfavorable conditions[D]. Beijing: China Agricultural University, 2008.
- [5] AHFIR N D, HAMMADI A, ALEM A, et al. Porous media grain size distribution and hydrodynamic forces effect on transport and deposition of suspended particles[J]. **Journal of Environmental Sciences**, 2017, 53(3): 161—172.
- [6] NGUELEU S K, GRATHWOHL P, CIRPKA O A. Effect of natural particles on the transport of lindane in saturated porous media: Laboratory experiments and model-based analysis[J]. **Journal of Contaminant Hydrology**, 2013, 149(2): 13—26.
- [7] BAI Bing, XU Tao, GUO Zhi-guang. An experimental and theoretical study of the seepage migration of suspended particles with different sizes[J]. **Hydrogeology Journal**, 2016, 24(8): 2063—2078.
- [8] 刘泉声, 崔先泽, 张程远, 等. 粒径对多孔介质中悬浮颗粒迁移-沉积特性的影响[J]. 岩土工程学报, 2014, 36(10): 1777—1783.
LIU Quan-sheng, CUI Xian-ze, ZHANG Cheng-yuan, et al. Effects of particle size on characteristics of transportation and deposition of suspended particles in porous media[J]. **Chinese Journal of Geotechnical Engineering**, 2014, 36(10): 1777—1783.
- [9] BAI Bing, LONG Fei, RAO Deng-yu, et al. The effect of temperature on the seepage transport of suspended particles in a porous medium[J]. **Hydrological Processes**, 2017, 31(2): 382—393.
- [10] 陈星欣, 白冰, 闫瑜龙, 等. 悬浮颗粒的浓度对其在饱和和多孔介质中迁移和沉积特性的影响[J]. 岩土力学, 2012, 33(8): 2343—2348.
CHEN Xing-xin, BAI Bing, YAN Yu-long, et al. Influence of concentration of suspended particles on transport and deposition characteristics in saturated porous media[J]. **Rock and Soil Mechanics**, 2012, 33(8): 2343—2348.
- [11] 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.
- [12] BAI Bing, JIANG Si-chen. Thermally induced pore

- pressure and consolidation volumetric strain for saturated soils[J]. **Bulgarian Chemical Communications**, 2017, 49(Supp.): 19—24.
- [13] JANG Si-chen, BAI Bing, ZHANG Peng-yuan, et al. Effect of gravity and particle size distribution on the suspended particle transport and deposition in a saturated porous medium[J]. **Fresenius Environmental Bulletin**, 2016, 25(12A): 5638—5649.
- [14] BAI Bing, WANG Jia-qing, ZHAI Zhen-qian, et al. The penetration processes of red mud filtrate in a porous medium by seepage[J]. **Transport in Porous Media**, 2017, 117(2): 207—227.
- [15] AHFIR N D, BENAMAR A, ALEM A, et al. Influence of internal structure and medium length on transport and deposition of suspended particles: A laboratory study[J]. **Transport in Porous Media**, 2009, 76(2): 289—307.
- [16] BENNACER L, AHFIR N D, BOUANANI A, et al. Suspended particles transport and deposition in saturated granular porous medium: Particle size effects[J]. **Transport in Porous Media**, 2013, 100(3): 377—392.
- [17] ALEM A, ELKAWAFI A, AHFIR N D, et al. Filtration of kaolinite particles in a saturated porous medium: Hydrodynamic effects[J]. **Hydrogeology Journal**, 2013, 21(3): 573—586.
- [18] SALERNO M B, FLAMM M, LOGAN B E, et al. Transport of rodlike colloids through packed beds[J]. **Environmental Science and Technology**, 2006, 40(20): 6336—6340.
- [19] XU Shang-ping, LIAO Qian, SAIERSJ A E. Straining of nonspherical colloids in saturated porous media[J]. **Environmental Science and Technology**, 2008, 42(3): 771—778.
- [20] WANG C, BOBBA A D, ATTINTI R, et al. Retention and transport of silica nanoparticles in saturated porous media: Effect of concentration and particle size[J]. **Environmental Science and Technology**, 2012, 46: 7151—7158.
- [21] BRADFORD S A, TORKZABAN S, WALLKER S L. Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media[J]. **Water Research**, 2007, 41(13): 3012—3024.
- [22] SEYMOUR M B, CHEN Ge-xin, SU Chun-ming, et al. Transport and retention of colloids in porous media: Does shape really matter?[J]. **Environmental Science and Technology**, 2013, 47(15): 8391—8398.
- [23] MCDOWELL-BOYER L M, HUNT J R, SITAR N. Particle transport through porous media[J]. **Water Resources Research**, 1986, 22(13): 1901—1921.
- [24] MAY R, AKBARIYEH S, LI Y. Pore-scale investigation of nanoparticle transport in saturated porous media using laser scanning cytometry[J]. **Environmental Science and Technology**, 2012, 46(18): 9980—9986.
- [25] HOGG R, HEALY T W, GUERSTENAU D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. **Transactions of the Faraday Society**, 1966, 62: 1638—1651.
- [26] 夏震寰. 电化学理论[R]. 北京: 清华大学水利系泥沙研究室, 1980.
- XIA Zhen-huan. Electrochemical theory[R]. Beijing: Sediment Research Laboratory in the Department of Water Conservancy of Tsinghua University, 1980.
- [27] GREGORY J. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction[J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1981, 83(1): 138—145.
- [28] LIU Qiang, LAZOUSKKAYA V, HE Qing-xiang, et al. Effect of particle shape on colloid retention and release in saturated porous media[J]. **Journal of Environmental Quality**, 2010, 39(2): 500—508.
- [29] BHATTACHARJEE S, CHEN J Y, ELIMELECH M. DLVO interaction energy between spheroidal particles and a flat surface[J]. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2000, 165(1—3): 143—156.
- [30] ELIMELECH M, GREGORY J, JIA X, et al. Particle deposition and aggregation: Measurement, modeling, and simulation[M]. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995.
- [31] LOEWENBERG M, OBRIEN R W. The dynamic mobility of nonspherical particles[J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1992, 150(1): 158—168.
- [32] OBRIEN R W, WARD D N. The electrophoresis of a spheroid with a thin double-layer[J]. **Journal of Colloid and Interface Science**, 1988, 121(2): 402—413.
- [33] GAVZE E, SHAPIRO M. Motion of inertial spheroidal particles in a shear flow near a solid wall with special application to aerosol transport in microgravity[J]. **Journal of Fluid Mechanics**, 1998, 371: 59—79.
- [34] BLASER S. Forces on the surface of small ellipsoidal particles immersed in a linear flow field[J]. **Chemical Engineering Science**, 2002, 57(3): 515—526.