

孙慧敏, 殷宪强, 曹秀蓉. 2012. 离子强度对蒙脱石胶体在饱和多孔介质中运移与释放的影响[J]. 环境科学学报, 32(5):1120-1125

Sun H M, Yin X Q, Cao X R. 2012. The effect of solution ionic strength on the transport and release of montmorillonite colloid in saturated porous media [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 32(5):1120-1125

离子强度对蒙脱石胶体在饱和多孔介质中运移与释放的影响

孙慧敏^{1,2}, 殷宪强^{1,2,*}, 曹秀蓉³

1. 西北农林科技大学资源环境学院, 杨凌 712100

2. 农业部黄土高原农业资源与环境修复重点开放实验室, 杨凌 712100

3. 商洛市农产品质量安全检验检测中心, 商洛 726000

收稿日期: 2011-07-21 修回日期: 2011-08-29 录用日期: 2011-08-31

摘要:胶体在介质中的沉积和释放过程直接影响污染物的迁移和固定能力, 本文以蒙脱石胶体作为主要实验材料, 通过室内模拟实验, 研究了不同离子强度条件下, 蒙脱石胶体在多孔介质中的迁移和释放规律。结果表明: 溶液离子强度的变化, 会强烈影响蒙脱石胶体的运移及释放过程, 随着溶液离子强度的增加, 胶体在多孔介质中的沉积量增大, 而当降低溶液的离子强度, 又会使沉积在多孔介质中的胶体得以释放, 并且离子强度改变次数越多, 胶体的释放总量越大。

关键词:离子强度; 蒙脱石; 运移; 释放

文章编号: 0253-2468(2012)05-1120-06 中图分类号: X53 文献标识码: A

The effect of solution ionic strength on the transport and release of montmorillonite colloid in saturated porous media

SUN Huimin^{1,2}, YIN Xianqiang^{1,2,*}, CAO Xiurong³

1. College of Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling 712100

2. Key Lab for Agricultural Resources and Environmental Remediation in Loess Plateau of Agriculture Ministry of China, Yangling 712100

3. Shangluo Agricultural Products Quality and Safety Inspection Center, Shangluo 726000

Received 21 July 2011; received in revised form 29 August 2011; accepted 31 August 2011

Abstract: The migration and immobility of pollutants is affected by the deposition and release of colloid in porous media. In this study, a series of simulation experiments were conducted to investigate the migration and release of montmorillonite in porous media at different solution ionic strength (IS). The results showed that the transport and release of montmorillonite were significantly influenced by solution IS. The deposition of colloid increased with the increasing IS, while the release of colloid adsorbed in the porous media decreased with the decreasing IS, and the total amount of released colloid increased with the changing times of IS.

Keywords: ionic strength; montmorillonite; transport; release

1 引言(Introduction)

在土壤和水体系中广泛存在着自然胶体, 由于胶体具有特殊的表面化学性质, 因此, 胶体在多孔

介质中的运移过程与溶质的运移相比更为复杂。胶体在渗流区域的运移依赖于其渗透速率、弥散作用以及其他可以影响胶体在稳定固相表面吸附和释放的过程(Saiers and Ryan, 2006)。而对于胶体及胶

基金项目: 国家科技支撑计划项目专题(No. 2006BAD09B04); 西北农林科技大学科研专项(No. 07ZR044); 西北农林科技大学博士科研启动基金(No. 2010BSJJ072)

Supported by the Subject of National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (No. 2006BAD09B04), the Special Research Foundation of Northwest A&F University (No. 07ZR044) and the Starting Research Foundation for the Ph. D. of Northwest A&F University (No. 2010BSJJ072)

作者简介: 孙慧敏(1977—), 女, 讲师(博士), E-mail: huiminsun@126.com; *通讯作者(责任作者), E-mail: xianqiongyin@yahoo.com

Biography: SUN Huimin(1977—), female, lecturer (Ph. D.), E-mail: huiminsun@126.com; *Corresponding author, E-mail: xianqiongyin@yahoo.com

体携带污染物的运移,则着重于污染物和胶体之间的吸附-解吸过程、胶体颗粒之间的聚合-分散过程、胶体在固相表面的附着-分离过程以及胶体在多孔介质孔隙中的过滤、堵塞、变形、优先流和对流-弥散等过程。在这一系列过程中,胶体在介质中的沉积和释放过程需要给予特别关注。一般认为胶体沉积释放动力学过程遵循着一级化学动力学法则(Amrhein *et al.*, 1993; de Jonge *et al.*, 1998; Saiers *et al.*, 1994)。

许多研究表明,胶体在多孔介质中的运移受多种因素的影响(Cao *et al.*, 2002; Elimelech and O'Melia 1990a; Gamarlinger and Kaplan 2001; Goldenberg *et al.*, 1989; James and Chrysikopoulos 2000; McDowell-Boyer 1992; Sutherland 2003; Wan and Tokunaga 1997; Yao *et al.*, 1971; 刘庆玲等2007)。研究溶液化学条件的扰动对于自然条件下胶体及携带污染物的胶体的迁移和释放具有重要的实际意义,因为,存在于多孔介质中的胶体在稳定的溶液条件下一般是不可移动的(McCarthy and Zachara 1989; Roy and Dzombak 1996),但当其中的某一因素发生变化时,胶体颗粒的存在方式也会发生变化,此时胶体就会发生释放、沉积、聚合、迁移等行为过程。在实际环境过程当中,如果土壤环境中由于灌溉水污染等原因,使土壤具有了不同的pH值变化和较高的离子强度,当土壤经过降水冲刷使得土壤环境中pH值和离子强度发生改变,此时土壤中的一些胶体物质,如:无机粘土矿物胶体、细菌和病毒等病原体微生物等自然胶体就会释放。并且这种溶液离子强度的改变是经常和多频率的,土壤胶体对污染物具有强烈的吸附作用,在胶体移动的过程中会显著促进污染物的迁移,进而对深层土壤环境,甚至地下水环境产生严重威胁。因此,充分了解胶体在不同环境条件下的土壤介质中释放、沉积过程规律,探讨影响胶体释放和沉积的重要因素,将对于理解胶体在土壤环境中迁移过程及在污染物运移过程中所起到的作用具有重要意义(Grolimund and Borkovec 2005; Roy and Dzombak 1996)。

以往的许多研究在做胶体穿透曲线时通常输入同浓度电解质溶液后,在流出液中检测不到胶体就结束了,根据质量守恒定律计算,还有大量的胶体存留在介质当中,因此,本研究以蒙脱石胶体作为研究对象,通过饱和石英砂柱出流实验,研究溶

液电解质浓度改变对胶体释放的影响,为预测水土环境中污染物的行为提供理论依据,为污染物土壤迁移的数值模拟提供重要的理论和参数支持。

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 供试材料

将5.0 g 蒙脱石胶体粉末(Cloisite Na⁺)加入1000 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1000 mL的三角烧瓶中,静置24 h,虹吸上清液备用。胶体原始溶液浓度在稀释前用重量法进行测定。实验中所用胶体的制备方法为:在胶体储备液中分别加入KCl溶液,稀释配成离子强度为0.001、0.01和0.1 mol·L⁻¹的200 mg·kg⁻¹的蒙脱石胶体悬浊液。用ZetaPlus电位及粒度分析仪(Zeta-PALS, Brookhaven Instruments Corporation, Holtsville, NY)测定胶体的ξ电位和粒径(表1)。

表1 不同离子强度条件下胶体的平均颗粒粒径和ξ电位

Table 1 The particle size and Zeta potential of colloid in different ionic strength

离子强度 /(mol·L ⁻¹)	蒙脱石胶体	
	平均颗粒粒径 /nm	ξ电位 /mV
0.1	1771.43	-42.86
0.01	336.05	-32.26
0.001	221.05	-31.61

在穿透实验中用石英砂作为多孔介质,粒径为0.4~0.5 mm,试验前用0.1 mol·L⁻¹NaOH和去离子水进行反复清洗。

2.2 实验方法

实验所用玻璃柱的直径为2.5 cm,高为15 cm,采用湿法装填石英砂于玻璃柱内。为了在装填的过程中保持均匀且不产生气泡,首先将少量的石英砂轻轻倒入到柱子底部8 mL的蒸馏水中,当砂面处于液面以下1 cm左右处,再用玻璃棒搅拌玻璃柱中的砂子。然后继续添加8 mL去离子水于柱中,按照前面方法装填。同样方法装填,直到柱高达到15 cm。每个柱子用砂约130 g左右,孔隙率为0.42左右。

用去离子水冲洗砂柱,至出流液澄清之后,继续用不同离子强度的KCl溶液冲洗砂柱5 h,当柱体的离子强度达到稳定之后,切换为相同离子强度的胶体溶液开始实验,淋入胶体溶液1 h,然后换成相同离子强度的水溶液冲洗2 h,整个穿透过程保持离

子强度不变。当胶体在多孔介质中的穿透过程结束之后,通过采取逐步降低离子强度的方式,使沉积在砂柱中的胶体进行释放。即在输入同浓度电解质溶液后没有胶体流出的情况下,再输入较低浓度的电解质,并且按照一定的浓度梯度递减,直到用蒸馏水冲洗,测定每次离子强度的降低对胶体出流的影响。具体为:对于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的胶体穿透砂柱结束后,用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液冲洗2 h,然后再用 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的KCl溶液冲洗2 h,最后再用纯水冲洗2 h,其他离子强度的依次类推。整个实验过程流速控制为 $0.2 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$,出流液用自动接样器承接,每6 mL换1次接样瓶,测承接液中胶体浓度。胶体浓度的测定采用紫外分光光度计在波长243 nm处比色测定(Anderson 2005)。

3 结果与分析(Results and analysis)

3.1 胶体在多孔介质中的运移规律

图1是蒙脱石胶体在不同离子强度下的穿透曲线。从图中可以看出,其运移的过程是随着溶液离子强度的升高,胶体穿透曲线的峰值降低。当离子强度达到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,胶体在多孔介质中运移呈现出胶体全部沉积、峰值为零的现象,此结果与 Elimelich(1990a; 1990b)、刘庆玲(2008)等所得的结果一致。另外,在不同离子强度条件下,胶体的出流时间基本相同,均在1个孔隙体积左右,在任何离子强度条件下,蒙脱石胶体的穿透曲线均对称,没有“拖尾”现象发生,进一步说明随着离子强度的升高,抑制了胶体和多孔介质之间的吸附反应。

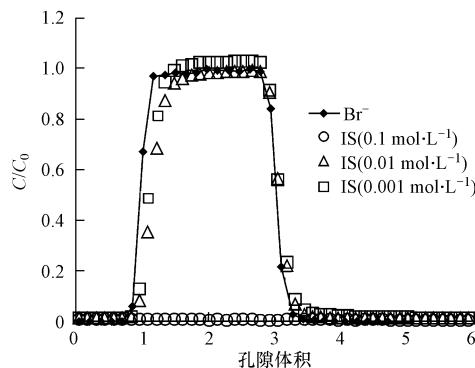


图1 不同离子强度条件下蒙脱石胶体在饱和砂柱中的穿透曲线

Fig. 1 The breakthrough curve of montmorillonite colloid in water-saturated sand column with different ionic strength perturbation

回收率是根据质量守恒定律,通过对胶体穿透

曲线进行积分,加和求得,可以近似表示回收的胶体占输入胶体的比率。比较3个不同离子强度的穿透曲线发现(见表2),离子强度越低,其回收率越高。离子强度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,胶体回收率可达到100%,而当离子强度增加到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,胶体穿透曲线的回收率为零。蒙脱石胶体为2:1型胀缩性晶体结构,所带电荷为同晶替代作用所产生的永久电荷。蒙脱石具有较高的阳离子交换性能,表现出较强的吸附性,且容易使颗粒分裂成很细的带电粒子,因此对石英砂介质具有较高的排斥力。当溶液离子强度增加,使得分散的胶体粒子不断絮凝形成较大颗粒而沉降到介质表面,因而回收率降低。

表2 不同离子强度条件下胶体在饱和砂柱中穿透的回收率

Table 2 The recovery rate of colloid transport in water saturated sand column with different ionic strength perturbation

胶体	离子强度/(mol·L⁻¹)	回收率
蒙	0.1	0
脱	0.01	97.51%
石	0.001	104.32%

3.2 胶体在多孔介质中的释放规律

电解质浓度的递减强度是影响胶体释放过程的一个重要因素。由图2可见,孔隙体积为0~6时,为不同离子强度条件下胶体的穿透曲线,之后每4个孔隙容积为1次胶体的释放过程,因此穿透曲线可分为三相:①输入一定离子强度的胶体悬着液;②输入相同离子强度的电解质溶液;③输入降低离子强度的电解质溶液和蒸馏水。我们可以发现每次离子强度的变化均有胶体的释放,但每次胶体释放的数量有所差异。当离子强度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随着离子强度的逐渐降低,胶体释放曲线的峰值表现为峰1远远小于峰2和峰3(图2a)。由表1可知,蒙脱石胶体的离子强度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其 ξ 电位为-42.86,说明其胶体及其稳定,而当其离子强度降到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其 ξ 电位变为-32.26,胶体稳定性降低,当在改变其离子强度为 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其 ξ 电位是-31.61,胶体稳定性变化不大。曲线中的峰值1为离子强度由 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变化为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的过程中所释放的胶体,由于多孔介质对胶体的强烈吸附作用,因而在过程中胶体释放曲线的峰值低,随着离子强度的逐渐减小,多孔介质对胶体的吸附力逐渐减弱,胶体释放强度增大。图2b和2c中,胶体的 ξ 电位没有出现强烈的变化,说明胶体稳定性差异不大,因而,曲线所显现出的胶体

释放峰值也没有明显差异。

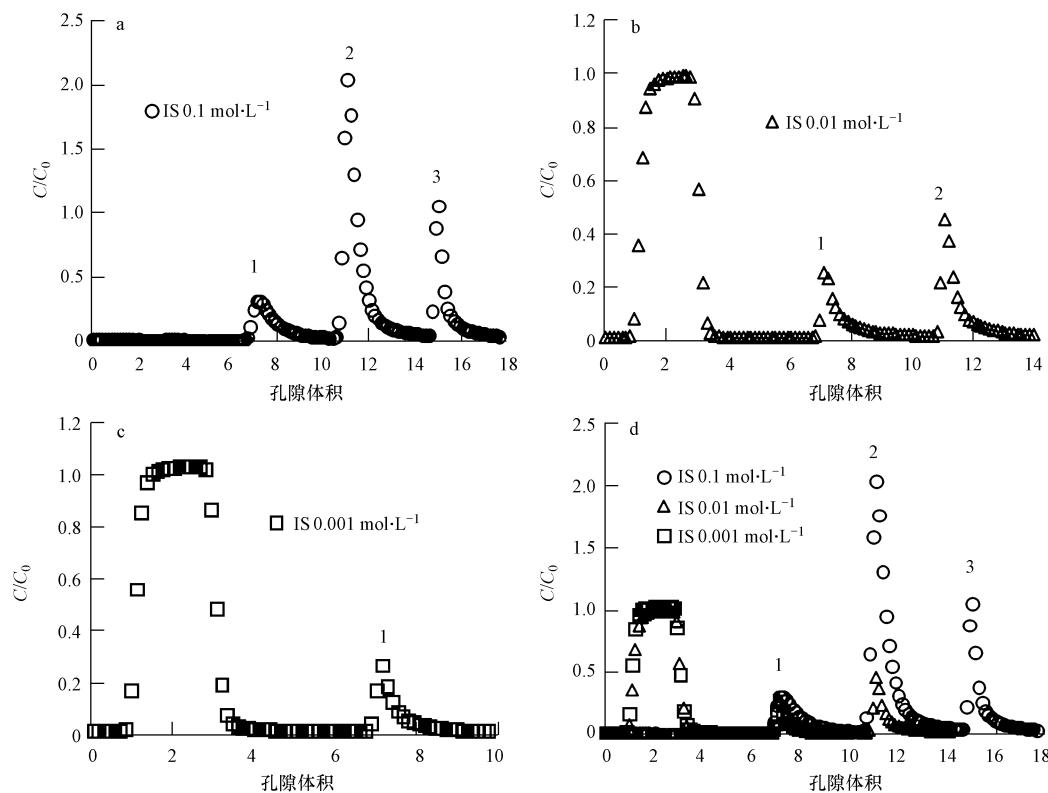


图2 蒙脱石胶体在饱和砂柱中的释放过程曲线

Fig. 2 The curves of montmorillonite colloid release in water saturated sand column

表3为不同离子强度条件下蒙脱石胶体释放率和总淋出率,由表3可以看出,不同离子强度条件下所释放出胶体的总量随着离子强度的降低即离子强度降低次数的减少而呈现递减的趋势,但是和胶体穿透过程中所回收的胶体相加而得到的总淋出

率均大于100%。这可能是由于多孔介质内部溶液由电解质溶液换为蒸馏水时,离子强度的显著降低可能会使石英砂中具有胶体性质的小颗粒释放出来随水流发生移动所致(McDowell-Boyer, 1992),具体原因还有待进一步研究证明。

表3 不同释放阶段蒙脱石胶体释放率

Table 3 The release rate of montmorillonite in different release stages in water saturated sand column

离子强度/(mol·L⁻¹)	释放率1	释放率2	释放率3	总释放率	总淋出率
0.1	22.35%	79.63%	32.25%	134.23%	134.23%
0.01	11.51%	16.05%		27.56%	125.00%
0.001	8.54%			8.54%	112.86%

注:释放率1、2、3=每次改变离子强度所释放胶体量/输入胶体总量×100%,总淋出率=穿透曲线的回收率+总释放率,穿透曲线回收胶体总量见表2。

4 讨论(Discussion)

胶体在多孔介质表面的移动性包含了一系列相当复杂的物理化学过程,目前对于这些过程的研究,比较常用的理论有经典过滤理论、DLVO理论等。

传统的胶体过滤理论是假设胶体与介质表面

不存在排斥作用,即仅考虑自然条件下胶体与介质颗粒发生碰撞与粘附等作用时所产生的吸附反应。该理论已经被广泛应用于描述多变情形下饱和多孔介质中的胶体动力学(Elimelech and O'Melia, 1990a; Tufenkji and Elimelech, 2004; Yao et al., 1971)。然而最近的研究工作表明,过滤理论在应用于饱和颗粒介质中的自然胶体时可能需要进行相

应的修正 (Bradford *et al.*, 2006; Johnson *et al.*, 2007; Ren *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2008). 有关胶体稳定性的 DLVO 理论描述了界面相互作用能与作用间距的关系, 运用 DLVO 理论可有效解释胶体的吸附现象。但也有研究指出, DLVO 理论对于某些特定条件下的实验结果也无法很好描述, 这一理论的应用仍具有一定的局限性。

针对离子强度对蒙脱石胶体在多孔介质中迁移和释放过程的影响, 根据胶体过滤理论, 在流动的多孔介质体系中, 胶体的吸附反应包括两个步骤: 胶体向固相表面的迁移以及胶体与固相表面的相互作用。这两种作用均受到对流、弥散以及胶体和固相颗粒表面特性的影响。该理论认为, 溶液中的胶体通过拦截、沉积和扩散 3 种方式附着在固相颗粒表面。而在不同条件下将有不同的影响因素发挥作用, 如对于细小颗粒, 迁移作用主要受扩散作用控制, 而对于大颗粒, 其密度明显大于水, 沉淀是主要作用, 而且颗粒直径越大, 拦截作用越突出(李孟和刘新明, 2006)。随着离子强度的增加, 胶体表面的扩散双电层的厚度将被压缩, 影响胶体表面电动电位的主导因素就成为分子间的范德华引力, 此时粘土矿物胶体的颗粒粒径大小就成为影响胶体沉淀的主要原因。再者, 根据 DLVO 能量理论, 低离子强度下的胶体的扩散双电层较厚, 胶体颗粒间排斥力高, 有利于胶体溶液保持稳定, 随着离子强度的增加, 使得胶体扩散双电层厚度变小, 胶体颗粒间双电层排斥力降低, 这种变化有利于胶体的絮凝沉淀。当离子强度达到一定程度之后, 胶体颗粒之间的排斥力消失, 吸引力占主导, 总的界面作用力始终表现为吸引力, 此时称为有利化学吸附条件, 胶体颗粒全部沉积到介质表面。两种理论在描述胶体在介质表面移动过程中各有利弊, 目前的研究着重于不断的完善胶体迁移理论, 以便更好地描述各种条件下胶体在多孔介质中的吸附过程。

5 结论(Conclusions)

1) 随着溶液离子强度的增加, 蒙脱石胶体的颗粒粒径增大, 胶体在多孔介质中的沉积量也增大, 强烈影响蒙脱石胶体的迁移过程, 当离子强度达到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 表现出强烈的凝聚性, 并且形成的大胶体稳定性也较高, 此时蒙脱石胶体全部沉积在多孔介质中。

2) 溶液的离子强度也会强烈影响蒙脱石胶体

的释放过程。每次溶液离子强度的降低, 都会使沉积在多孔介质中的胶体得以释放, 并且离子强度降低次数越多, 胶体的释放总量越大。

参考文献(References):

- Amrhein C, Mosher P A, Strong J E. 1993. Colloid-assisted transport of trace metals in roadside soils receiving deicing salts [J]. Soil Sci Soc Am J, 57(1): 212-217
- Anderson C W. 2005. Turbidity (version 2.1): U. S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations, book 9, chap. A6., section 6. 7 [OL]. 2010-09-20. <http://pubs.water.usgs.gov/twri9A6/>
- Bradford S A, Simunek J, Bettahar M, *et al.* 2006. Significance of straining in colloid deposition: Evidence and implications [J]. Water Resour Res, 42(12): W12S15
- Cao X, Ma L Q, Chen M, *et al.* 2002. Impacts of phosphate amendments on lead biogeochemistry at a contaminated site [J]. Environ Sci Technol, 36: 5296-5304
- de Jonge H, Jacobsen O H, de Jonge L W, *et al.* 1998. Particle-facilitated transport of prochloraz in undisturbed sandy loam soil columns [J]. J Environ Qual, 27(6): 1495-1503
- Elimelech M, O'Melia C R. 1990a. Effect of particle size on collision efficiency in the deposition of Brownian particles with electrostatic energy barriers [J]. Langmuir, 6(6): 1153-1163
- Elimelech M, O'Melia C R. 1990b. Kinetics of deposition of colloidal particles in porous media [J]. Environmental Science & Technology, 24(10): 1528-1536
- Gamerding A P, Kaplan D I. 2001. Colloid transport and deposition in water saturated Yucca Mountain tuff as determined by ionic strength [J]. Environmental Science and Technology, 35(16): 3326-3331
- Goldenberg L C, Hutzcheon I, Wardlaw N. 1989. Experiments on transport of hydrophobic particles and gas bubbles in porous media [J]. Transport in Porous Media, 4(2): 129-145
- Grolimund D, Borkovec M. 2005. Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media: mathematical modeling and laboratory column experiments [J]. Environ Sci Technol, 39: 6378-6386
- James S C, Chrysikopoulos C V. 2000. Transport of polydisperse colloids in a saturated fracture with spatially variable aperture [J]. Water Resour Res, 36(6): 1457-1465
- Johnson W P, Li X Q, Yal G. 2007. Colloid retention in porous media: Mechanistic confirmation of wedging and retention in zones of flow stagnation [J]. Environmental Science & Technology, 41(4): 1279-1287
- 李孟, 刘新明. 2006. 国内外深层过滤理论的最新研究进展 [J]. 中国水运, 6(10): 45-46
- Li M, Liu X M. 2006. The domestic and foreign in-depth filtration theory newest research progresses [J]. China Water Transport, 6(10): 45-46 (in Chinese)
- 刘庆玲, 徐绍辉, 刘建立. 2007. 离子强度和 pH 对高岭石胶体迁移影响的实验研究 [J]. 土壤学报, 44(3): 425-429

- Liu Q L, Xu S H, Liu J L. 2007. Effects of ionic-strength and pH on kaolinite transport in saturated porous media [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 44(3): 425-429 (in Chinese)
- 刘庆玲, 徐绍辉, 刘建立. 2008. 饱和多孔介质中高岭石胶体和 SiO_2 胶体运移行为比较 [J]. *土壤学报*, 45(3): 445-451
- Liu Q L, Xu S H, Liu J L. 2008. Comparison between kaolinite and SiO_2 colloid in transport behavior in saturated porous media [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 45(3): 445-451 (in Chinese)
- McCarthy J E, Zachara J M. 1989. Subsurface transport of contaminants [J]. *Environ Sci Technol*, 23(5): 496-502
- McDowell-Boyer L M. 1992. Chemical mobilization of micro sized particles in saturated porous media under steady flow conditions [J]. *Environ Sci Technol*, 26(3): 586-593
- Ren J H, Packman A I, Welty C. 2000. Correlation of colloid collision efficiency with hydraulic conductivity of silica sands [J]. *Water Resources Research*, 36(9): 2493-2500
- Roy S B, Dzombak D A. 1996. Colloid release and transport processes in natural and model porous media [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 107: 245-262
- Saiers J E, Hornberger G M, Liang L. 1994. First- and second-order kinetics approaches for modeling the transport of colloidal particles in porous media [J]. *Water Resources Research*, 30 (9): 2499-2506
- Sutherland R A. 2003. Lead in grain size fractions of road-deposited sediment [J]. *Environ Pollut*, 121: 229
- Tufenkji N, Elimelech M. 2004. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(2): 529-536
- Wan J, Tokunaga T K. 1997. Film straining of colloids in unsaturated porous media: conceptual model and experimental testing [J]. *Environmental Science & Technology*, 31(8): 2413-2420
- Xu S P, Liao Q, Saiers J E. 2008. Straining of nonspherical colloids in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 42(3): 771-778
- Yao K M, Habibian M T, O'Melia C R. 1971. Water and waste water filtration. Concepts and applications [J]. *Environmental Science & Technology*, 5(11): 1105-1112