

饱和多孔介质中胶体运移模拟方法研究进展

林丹彤¹, 胡黎明^{1*}, 沈重阳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.中国农业大学资源与环境学院, 北京 100083)

摘要: 阐述了国内外针对胶体在饱和多孔介质中运移模拟方法的研究进展: 胶体在多孔介质中由于对流和弥散作用发生运移, 而由于表面沉积和筛滤作用滞留在多孔介质中, 通常采用含有滞留项的对流弥散方程对胶体的运移行为进行宏观描述, 并通过拟合得到胶体运移和滞留的宏观参数, 但是对流弥散方程是对试验曲线的宏观描述, 无法解释其背后的微观机理; 胶体的运移和滞留作用由胶体的微观受力决定, 包括胶体在水中的布朗运动和有效重力, 胶体-胶体/胶体-固相表面之间的相互作用以及流场作用在胶体上的力 3 个部分; 为了实现从微观受力到宏观参数的升尺度计算, 研究者们提出了胶体过滤理论及其后续的修正方法对沉积速率等宏观参数进行预测, 然而现有方法通常基于简化的流场, 忽略了多孔介质复杂孔隙结构和表面特性的影响; 孔隙结构模型是多孔介质孔隙结构的简化模型, 基于该模型能够从胶体在多孔介质中的微观力学分析出发, 预测胶体的宏观运移行为, 然而已有研究中尚未全面的考虑胶体在多孔介质中运移和滞留的多种作用。本文总结了该领域待解决的问题, 包括建立考虑微观机理的对流弥散方程, 发展考虑多孔介质孔隙结构的胶体过滤理论以及完善基于孔隙结构模型的胶体运移模拟方法。

关键词: 胶体; 多孔介质; 运移; 滞留; 模拟

中图分类号: X13 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6923(2022)02-0914-11

Review on modeling the transport and retention of colloids in saturated porous media. LIN Dan-tong¹, HU Li-ming^{1*}, SHEN Chong-yang² (1.State Key Laboratory of Hydro-Science and Engineering, Department of Hydraulic Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2.College of Resources and Environment Science, China Agricultural University, Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2022,42(2): 914-924

Abstract: The research progress on the modeling of colloid transport and retention in saturated porous media is reviewed. Colloids transport in porous media due to convection and dispersion but retain in porous media due to surface deposition and straining. The advection dispersion equation with retention term can effectively describe the form of the breakthrough curves and the retention profiles in the one-dimensional column tests, and the macroscopic transport and retention parameters of the colloid can be obtained through fitting. However, the convection dispersion equation is a macroscopic description of the test curves and cannot explain the microscopic mechanism behind them. The micromechanical analysis of colloid decides its transport and retention behavior, including the Brownian motion of the colloid itself, the interaction between colloid- colloid/colloid-solid surface, and the force of the flow field acting on the colloid. Macroscopic parameters of colloidal movement in porous media can be predicted based on colloidal filtration theory and its subsequent modification methods. However, existing methods are usually based on a simplified structure and internal flow field of porous media, ignoring the influence of pore structure and surface characteristics of porous media. The pore structure model is a simplified model of porous media pore structure. Based on this model, the macroscopic transport and retention behavior of colloids can be predicted considering the micromechanical analysis of colloids. However, the various effects of colloid transport and retention in porous media have not been fully considered in current studies. The problems to be solved in this field are summarized, including the establishment of convection dispersion equation considering microscopic mechanism, the development of colloid filtration theory considering pore structure of porous media, and the improvement of colloid transport and retention simulation method based on pore structure model.

Key words: colloid; porous media; transport; retention; modeling

胶体在自然界中广泛存在,如病毒、细菌、黏土颗粒、腐殖酸、微塑料等均属于胶体^[1]。随着纳米技术的发展,近年来出现的多种人工合成的纳米材料,如碳纳米管,纳米零价铁在水中的粒径范围也通常属于胶体范围^[2-4]。胶体与地下水中的污染物协同作用会造成污染物的加速迁移^[5]。近年来在环境修复领域,将铁及铁氧化物、锌、钛氧化物、碳纳米管、

酶等纳米材料注入被污染的含水层进行地下水的原位修复,其修复机理与环境风险尚需深入研究^[2]。

胶体在多孔介质中的运移是一个多相之间相

收稿日期: 2021-07-13

基金项目: 国家重点研发计划课题(2020YFC1806502);国家自然科学基金资助项目(51979144);水沙科学与水利水电工程国家重点实验室科研项目(2020-KY-01)

* 责任作者, 教授, gehu@tsinghua.edu.cn

相互作用的复杂过程,胶体在多孔介质中随着地下水的对流和弥散作用发生运移,同时发生表面沉积和筛滤作用等过程从而滞留在多孔介质中^[6],因此胶体的运移能力受到滞留过程的控制.胶体的运移和滞留受到胶体粒径和浓度^[7],胶体和多孔介质表面的粗糙度与化学性质^[8],多孔介质孔隙结构^[9],地下水的流速和化学性质^[10]等因素的影响,同时可能伴随着胶体的团聚^[11],其背后的机理可能包括多种物理和化学作用.

对于胶体的宏观运移和滞留行为,目前通常采用含有滞留项的对流弥散方程来对其进行描述,通过拟合得到宏观参数;胶体运移和滞留在微观层面受到胶体微观受力的控制,研究者们通过开展胶体在多孔介质中的微观力学分析来对其进行研究;为了建立微观作用与宏观参数之间的联系,研究者们提出了胶体过滤理论及其修正方法来实现宏观参数的预测;近年来,孔隙结构模型开始被应用到胶体运移和滞留的模拟中.本文介绍胶体在多孔介质中运移模拟的研究进展,总结该领域亟待解决的问题,为开展相关研究提供参考.

1 含有滞留项的对流弥散方程

为了研究特定环境化学条件下胶体在多孔介质中的运移和滞留规律,通常采用简化的室内模型试验来对该过程进行模拟,目前最常用的手段是一维柱试验^[12-14].通常在圆柱形的柱中填充如玻璃珠,砂土等多孔介质材料并通过外接蠕动泵构造饱和流场,从柱的一端注入一定体积的胶体悬浮液,之后继续注入不含胶体的背景液,从柱的另一端收集出流液,测量不同时刻出流液中胶体的含量绘制胶体的出流曲线,注入过程结束后可拆开一维柱,分层取出多孔介质并测量不同位置处滞留在多孔介质中的胶体含量,绘制胶体的滞留曲线^[4].一维柱试验的典型结果包括出流曲线和滞留曲线,如图 1 所示.

为了描述柱试验中观察到的试验现象,研究者们类比污染物在多孔介质中的运移过程,提出了含有滞留项的对流弥散方程来对胶体的运移和滞留过程进行描述^[15]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{U}{\theta} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

式中: C 为地下水中的液相胶体浓度, ML^{-3} ; S 为沉

积在多孔介质中的固相胶体浓度, MM^{-1} ; t 为时间; T ; x 为迁移距离, L ; ρ_b 为多孔介质的密度, ML^{-3} ; θ 为多孔介质的孔隙率; D 为纵向弥散系数, L^2T^{-1} ; U 为达西流速, LT^{-1} .公式中的第 2 项通常可以采用沉积释放动力学模型进行计算^[16]:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \frac{n}{\rho_b} \psi k_{\text{att}} C - k_{\text{det}} S \quad (2)$$

式中: k_{att} 为胶体的沉积速率, T^{-1} ; k_{det} 为胶体的释放速率, T^{-1} .基于一维柱试验研究得出了不同类型的出流曲线,如图 1(a)所示,并采用沉积速率的修正系数 ψ 来对上述出流曲线形式进行描述^[17].

当式(2)中 ψ 取值为 1 时,表明胶体的沉积过程满足一级沉积动力学模型.然而,在试验观察中,常观察到出流曲线的平台段呈现出随时间上升的趋势,表明沉积速率随时间降低,该现象称为动力阻碍^[18];而其他研究者则报道过出流曲线的平台段呈现出随时间下降的趋势,该现象表明沉积速率随时间上升,该现象称为动力淤堵^[19].

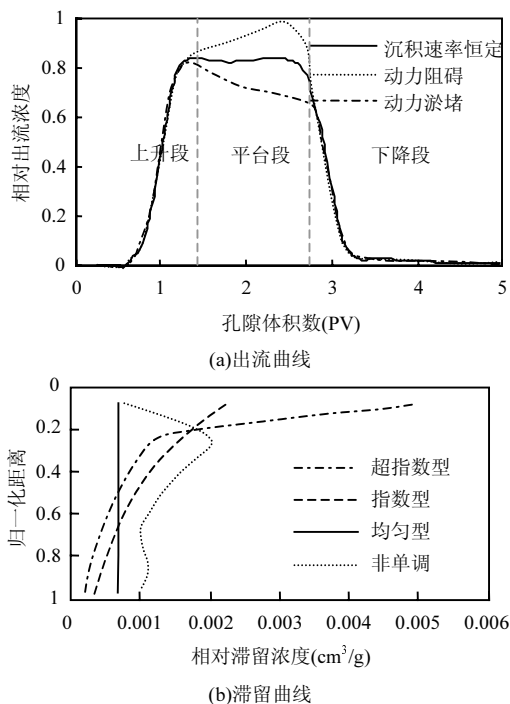


图 1 一维柱试验的典型结果

Fig.1 Typical results of one-dimensional column tests

动力阻碍是指当胶体与胶体之间的相互作用为斥力时,先沉积的胶体会占据固相表面的沉积位点并阻碍后续胶体的沉积,导致胶体的沉积速率不断下降,因此在平台段呈现出相对出流浓度随时间

上升的现象,该条件下 ψ 的表达式如下^[20]:

$$\psi = 1 - \frac{S}{S_{\max}} \quad (3)$$

式中: $S_{\max}$,为单位质量多孔介质中能够沉积的最大胶体浓度, MM^{-1} .

动力淤堵是指当胶体之间的相互作用表现为引力时,先沉积的胶体将促进后续胶体的沉积,导致胶体在沉积过程中沉积速率不断上升,因此呈现出相对出流浓度随时间下降的现象,此时修正系数 ψ 可表示为^[21]:

$$\psi = 1 + A_1 S^{\beta_1} \quad A_1 > 0 \quad (4)$$

式中: A_1 和 β_1 为描述动力淤堵过程的经验参数.

根据式(2)得到的滞留曲线随距离应呈现指数型变化趋势,然而在试验观察中常出现滞留浓度随距离均匀变化^[22],非单调变化^[23],以及在入口处大量滞留的超指数型变化^[24],如图 1(b)所示.当动力阻碍作用存在时,由于胶体在多孔介质中的滞留存在最大滞留浓度,因此当注入时间足够长时可能出现均匀型滞留曲线^[25].有学者指出非单调滞留曲线可能与胶体自身的团聚过程以及胶体的异质性有关^[26].Bradford 等^[27]认为超指数型的滞留曲线是由筛滤作用导致的,并提出如下公式对该现象进行描述:

$$\psi = \left(\frac{d_c + x}{d_c} \right)^{-\beta} \quad (5)$$

式中: β 是控制滞留剖面曲线形状的经验参数^[28].该公式是为了描述试验现象而提出的经验公式,其他研究提出了包括固相表面的化学异质性^[29],胶体的异质性^[30],胶体释放^[31]以及胶体团聚^[32]在内的不同的作用来解释超指数型滞留曲线的成因,目前学术界对这一现象的微观机理尚存在争议.

目前,研究者们采用式(1)~式(5)对试验中所得到的出流曲线和滞留曲线进行拟合,得到在不同条件下的运移和滞留参数(k_{att} , k_{det} , $S_{\max}$ 等),然而拟合参数是对特定条件下试验现象的宏观描述,不能反映其内部的微观机理.此外,基于柱试验的报道中常出现不一致的结论.例如, Hu 等^[33]报道了针对碳纳米颗粒的柱试验结果,其研究表明注入浓度越高其相对出流浓度越高,然而 Li 等^[34]针对纳米零价铁的柱试验研究则表明注入浓度越高其相对出流浓度越低,上述现象用连续介质模型无法进行直接的解释.

除了连续介质模型外,近年来也有学者采用不

同的方法对胶体在多孔介质中的运移和滞留过程进行了模拟,如 Kermani 等^[35]采用 Lattice Boltzmann-smoothed profile 方法对胶体在孔隙结构中的运移,滞留和团聚过程进行了直接的模拟,充分考虑了胶体在流场和多孔介质表面的受力状态; Naftaly 等^[36]采用连续时间游走颗粒追踪法对金,银胶体在多孔介质中的运移过程进行了模拟,并与二维模型试验的结果进行了比对.此外,多孔介质中不动水区域也将影响胶体的滞留和释放过程^[37].

2 胶体在多孔介质中的微观力学分析

对流弥散方程是对胶体运移过程的宏观描述,无法反映其背后的微观机理.胶体在多孔介质中的弥散,表面沉积和筛滤作用均与胶体在多孔介质中的微观受力密切相关,本文将胶体在多孔介质中的微观受力总结为胶体在水中的布朗运动和有效重力,胶体-胶体/胶体-固相表面之间的相互作用以及流场作用在胶体上的力 3 个部分.

2.1 胶体在水中的布朗运动和有效重力

在不考虑多孔介质及孔隙水流动的情况下,胶体在水中受到的作用包括由于水分子热运动而产生的布朗运动以及重力和浮力共同作用而产生的有效重力.

由于胶体的粒径较小,在溶液中受到周围水分子热运动的不断撞击,从而表现出布朗运动的特征,并具有一定的动能.胶体的布朗运动是导致其在孔隙水中扩散的原因,其能量可以用 Maxwell 概率密度函数来描述^[38]:

$$f(E_{\text{kin}}) = \frac{2}{\sqrt{\pi} k_B T} \sqrt{\frac{E_{\text{kin}}}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}}{k_B T}\right) \quad (6)$$

式中: E_{kin} 为胶体布朗运动的动能, ML^2T^{-2} ; $f(E_{\text{kin}})$ 为该能量所对应的概率; k_B 为 Boltzmann 常数 $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$; T 为绝对温度, K.

此外,当胶体的密度及粒径较大时,其在溶液中所受重力的影响也将较为显著.胶体在水中所受的有效重力 F_G (排除浮力后)可表示为^[39]:

$$F_G = \frac{4}{3} \pi r_c^3 (\rho_c - \rho_f) g \quad (7)$$

式中: r_c 胶体半径, L; ρ_c 为胶体密度, ML^{-3} ; ρ_f 为流体密度, ML^{-3} ; g 为重力加速度, L^2T^{-1} . 式中加粗符号表示矢量.

2.2 胶体-胶体/胶体-固相表面之间的相互作用

胶体-胶体之间,胶体-固相表面之间的相互作

用势能决定了胶体的稳定性和沉积特性,DLVO 理论是目前被广泛应用的计算相互作用势能的理论.经典的 DLVO 理论以界面之间相互吸引力和相互排斥力为基础,主要考虑范德华力,双电层力的作用^[40],其中范德华力是界面之间的引力,双电层力是由于界面带有电荷而产生的相互作用力,当界面带有同种电荷时表现为斥力,异种电荷时表现为引力.近年来,在经典 DLVO 理论的基础上,相关研究发展了拓展 DLVO 理论,将更多界面之间的相互作用纳入到相互作用势能的计算当中,例如增加了由于原子或分子的电子云重叠而带来的斥力,称为波恩力^[41].对于胶体-胶体之间的相互作用上述作用力所产生的势能可用如下公式计算^[42-44]:

$$\Phi(h) = \Phi^{\text{el}}(h) + \Phi^{\text{vdW}}(h) + \Phi^{\text{Bom}}(h) \quad (8)$$

$$\Phi^{\text{vdW}}(h) = -\frac{A_{123}r_c r_{c2}}{6h(r_c + r_{c2})} \left[1 + \frac{14h}{\lambda_0}\right]^{-1} / k_B T \quad (9)$$

$$\Phi^{\text{el}}(h) = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 r_c r_{c2}}{(r_c + r_{c2})} \left\{ 2\zeta_1 \zeta_2 \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(\kappa h)} \right] + (\zeta_1^2 + \zeta_2^2) \ln[1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} / k_B T \quad (10)$$

$$\Phi^{\text{Bom}}(h) = \frac{A_{123}\sigma_c^6}{7560} \left[\frac{8r_c + h}{(2r_c + 7)^7} + \frac{6r_c - h}{h^7} \right] / k_B T \quad (11)$$

式中: Φ^{vdW} , Φ^{el} , Φ^{Bom} 分别代表了双电层势能, 范德华势能以及波恩势能; h 为胶体-胶体之间的距离, L; r_c 和 r_{c2} 分别为参与计算的 2 个胶体的半径, L; λ_0 为特征波长; A_{123} 为胶体和胶体之间的 Hamaker 常数, $\text{M}^2\text{L}^7\text{T}^{-2}$; ζ_1 和 ζ_2 分别为 2 个胶体所带的表面电位, ML^2T^{-2} ; ϵ_0 是真空介电常数, $\text{I}^2\text{T}^4\text{M}^{-2}\text{L}^{-2}$; ϵ 是液体的相对介电常数; κ 是 Debye 长度的倒数, L^{-1} ; σ_c 为碰撞直径, L. 当 r_{c2} 远大于 r_c 时, 上述公式也可以用于计算胶体与多孔介质固相表面之间的相互作用势能.

DLVO 理论通常将相互作用势能除以 $k_B T$ 进行无量纲化, 绘制无量纲的相互作用势能 Φ 随着距离 h 的变化关系, 称为势能曲线. 在同时考虑范德华力, 双电层力和波恩力产生的势能时, 根据条件的不同势能曲线可能出现多种形式, 如图 2 所示. 后来的研究者根据不同胶体的特点将包括疏水力, 位阻排斥力和磁力等作用考虑到相互作用势能的计算当中^[45].

势能曲线的极小值点称为势阱, 当同时存在 2 个极小值点时距离较近的称为第一势阱, 距离较远的称为第二势阱, 其值分别为 $\Phi_{1\min}$ 和 $\Phi_{2\min}$. 当胶体进入第一势阱时容易形成稳定的团聚或沉积, 而当

胶体进入第二势阱时则可能形成不稳定的团聚或沉积^[46]. 势能曲线的极大值点称为势垒 $\Phi_{\max}$, 只有胶体布朗运动的动能能够越过势垒时才可能进入初级势阱发生稳定的团聚或沉积, 因此势垒的高低通常用来定性的判断团聚或沉积发生的难易程度^[46].

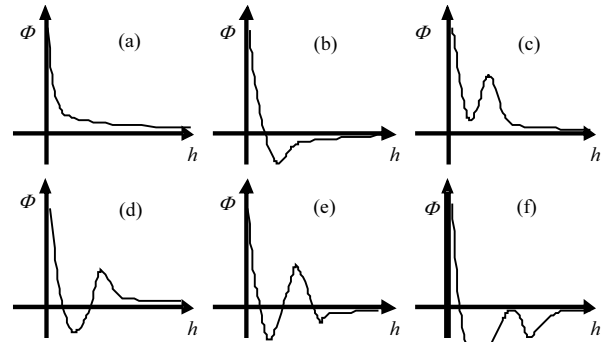


图 2 势能曲线的可能形式

Fig.2 Possible forms of potential energy curves

传统的 DLVO 理论通常将胶体和固相表面简化为光滑均质的球和平面. 实际上, 天然的胶体和固相表面通常不是光滑均质的, 存在着纳米级的高低不平的突起(纳米粗糙度)和正负电荷的不均匀分布(化学异质性), 可以通过原子力显微镜获得其表面特性. 研究表明胶体和固相表面的纳米粗糙度和化学异质性将对势能曲线产生极大的影响^[6], 化学异质性可能导致势垒的降低从而提高胶体的表面沉积^[47], 纳米粗糙度的存在则可能抑制高离子强度条件下胶体的表面沉积^[8]. 化学异质性和纳米粗糙度对相互作用势能的影响常用来解释试验结果与传统 DLVO 理论预测结果之间的差异^[48].

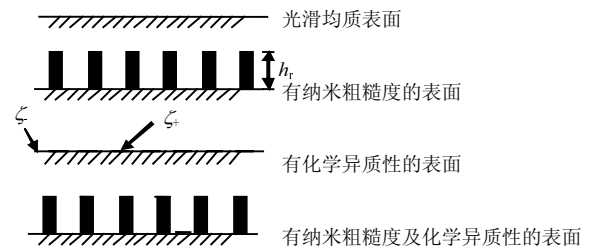


图 3 表面粗糙度和化学异质性的简化描述方法^[50]

Fig.3 Simplified methods for describing nanoscale roughness and chemical heterogeneity

近年来许多研究提出了对表面粗糙度和化学异质性的简化描述方法, 并对 DLVO 理论进行了拓展. 其中, Wang 等^[49]采用表面元积分技术, 研究了表面分形对胶体沉积过程的影响; Bradford 等^[50]将表面的纳米

粗糙度简化为条形的突起,将化学异质性简化为表面上所带的正电荷和负电荷,并且假设两者对相互作用势能的影响可以线性叠加,如图 3 所示.图 3 中 h_r 为纳米粗糙度的高度, L ; ζ_+ 和 ζ_- 为所带的正负电荷, ML^2T^{-2} .

2.3 流场作用在胶体上的力和力矩分析

当胶体处于固相表面附近时,不仅受到与固相表面之间的相互作用力,同时也受到固相表面附近的流场的作用,两者之间的力矩平衡决定了胶体是否在该位置处停留.根据受力大小和方向的不同,胶体在固相表面可能发生抬升,滑动和滚动等作用^[51],一般认为滚动对胶体的表面沉积起决定作用^[52].拓展 DLVO 理论中所计算的相互作用力称为粘附力 F_A , MLT^{-2} , 其力矩称为粘附力矩 T_A , ML^2T^{-2} ; 胶体在流场中所受到的拖曳力 F_D , MLT^{-2} , 其力矩称为水动力力矩 T_H , ML^2T^{-2} . T_A 和 T_H 的相对大小决定了胶体在该位置处的运动状态,当 $T_H > T_A$ 认为胶体会在该位置继续滚动至流场的其他位置,而当 $T_H \leq T_A$ 则胶体在该位置处有可能发生沉积^[53].

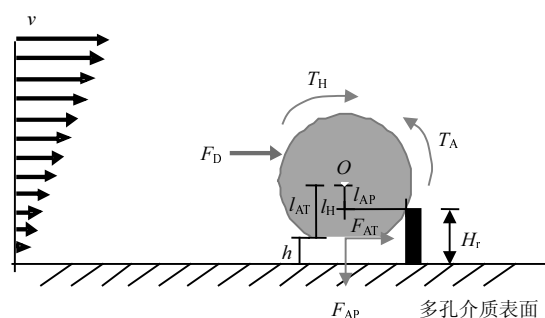


图 4 胶体在有微米粗糙度的固相表面附近的受力及力矩^[50]

Fig.4 Force and torque of colloid near a solid surface with microscopic roughness

当固相表面上存在较大尺度的微米粗糙度时,胶体在固相表面滚动的接触点将发生变化,进而影响其力矩平衡^[54].如图 4 所示,其中: v 为固相表面附近的流速, LT^{-1} , 在层流条件下 v 的方向平行于表面; l_{AP} 为粘附力 F_A 的垂直分量 F_{AP} 的力臂, L ; l_{AT} 为 F_A 水平分量 F_{AT} 的力臂, L ; l_H 是拖曳力的力臂, L ; H_r 为固相表面上微米粗糙度的高度, L .

3 胶体过滤理论

通过对流弥散方程可以描述柱试验中胶体迁移和滞留的宏观行为,方程中所用到的沉积速率(k_{att})和最大沉积浓度(S_{max})等参数通常通过拟合得到.基

于胶体在多孔介质中的微观受力分析,能够从理论上预测胶体在多孔介质中的运移行为.为了建立微观受力与宏观参数之间的联系,从而实现对 k_{att} 和 S_{max} 等宏观参数的理论预测,研究者们提出了胶体过滤理论(CFT)及其后续的修正方法.

3.1 收集效率系数 η

胶体过滤理论由 Yao 等^[55]提出,近年来得到了不断的发展.在该理论中,将胶体沉积在固相表面的过程称为“收集”过程,将多孔介质中最小的收集单元称为“收集器”.胶体过滤理论通常包括 2 个部分:①力学模型:在完全沉积条件下,考虑胶体在多孔介质中的拦截,重力沉积和布朗扩散,求解胶体在特定流场下到达收集器表面的比例,该比例系数称为胶体的收集效率系数 η ;②拟合公式:对上述模型在不同输入参数组合条件下的计算结果进行拟合,将 η 表示为描述胶体和流场特性的无量纲数的函数^[1].

TE 公式为近年来较为常用的一个,其表达式为^[56]:

$$\eta_0 = 2.4 A_s^{1/3} N_R^{-0.081} N_{Pe}^{-0.715} N_{vdW}^{-0.052} + 0.55 A_s N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.081} N_G^{1.11} N_{vdW}^{-0.053} \quad (12)$$

公式中参数均无量纲,其定义如表 1 所示.

基于胶体收集效率系数 η 的概念,根据胶体的质量平衡可以求出胶体的沉积速率 k_{att} 的表达式:

$$k_{att} = \frac{3(1-\theta)}{2\theta d_s} U \eta \quad (13)$$

式中: d_s 为球形收集器直径, L .

表 1 TE 公式中参数定义

Table 1 Definition of parameters in TE equation

定义	公式
粒径比 N_R	$N_R = \frac{2r_c}{d_s} \quad (14)$
Peclet 数 N_{Pe}	$N_{Pe} = \frac{U d_s}{D_e} \quad (15)$
van der Waals 数 N_{vdW}	$N_{vdW} = \frac{A}{k_B T} \quad (16)$
引力参数 N_A	$N_A = \frac{A}{12\pi\mu_c^2 U} \quad (17)$
重力参数 N_G	$N_G = \frac{2r_c^2(\rho_c - \rho_f)g}{9\mu U} \quad (18)$
孔隙率参数 A_s	$A_s = \frac{2(1-\gamma^3)}{2-3\gamma+3\gamma^3-2\gamma^6} \quad (19)$
扩散系数 D_e [$L^2\text{T}^{-1}$]	$D_e = \frac{k_B T}{6\pi\mu_c} \quad (20)$

注: r_c 胶体半径, L ; ρ_c 为胶体密度, ML^{-3} ; ρ_f 为流体密度, ML^{-3} ; μ 为流体粘性, $\text{MT}^{-1}\text{L}^{-1}$; g 为重力加速度, L^2T^{-1} ; γ 为描述孔隙率的参数, $\gamma = (1-\theta)^{1/3}$.

胶体过滤理论通常基于简化的多孔介质结构及流场进行计算,常见的简化多孔介质结构包括单个球体,半球阵列和悬浮球阵列,其中悬浮球阵列使用较多.近年来也有学者提出了将多孔介质中狭长的管道(即孔喉)作为收集器的计算方法,即采用圆柱形管或者收缩管及其中的流场进行计算.不同研究者所采用的简化多孔介质结构类型如表 2 所示^[6].上述简化的多孔介质结构如图 5 所示.

表 2 胶体过滤理论中采用的简化流场^[6]
Table 2 Simplified flow field used in colloid filtration theory

文献来源	流场条件
[55]	单个球体
[57]	悬浮球阵列
[58]	面心立方堆积体
[56]	悬浮球阵列
[59]	均匀球堆积,悬浮球阵列
[60]	半球阵列
[61]	悬浮球阵列
[62]	悬浮球阵列
[63]	悬浮球阵列

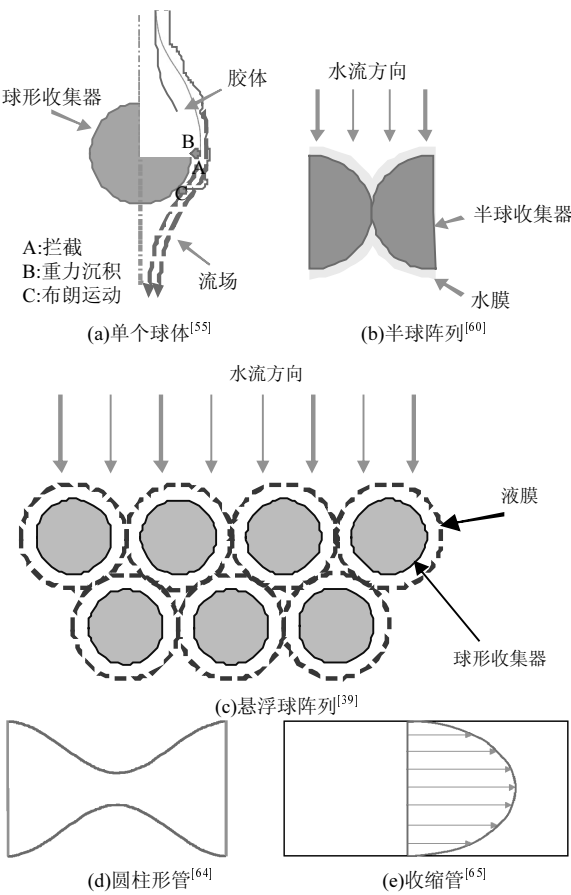


图 5 胶体过滤理论中的收集器类型
Fig.5 Collector used in colloid filtration theory

通过式(13)胶体过滤理论初步实现了表面沉积过程的升尺度计算,实现了 k_{att} 的理论预测.然而,胶体过滤理论中所采用的一些基本假设与实际情况有较大的差异:

(1)假设多孔介质固相表面为完全沉积边界条件,即认为胶体达到多孔介质边壁后立即发生收集.这一条件仅适用于胶体与固相表面之间不存在势垒的有利沉积条件;在胶体与固相表面之间存在势垒的无利沉积条件下,胶体过滤理论的预测结果通常与试验数据有较大的偏差^[66].

(2)假设多孔介质的全部固相表面均可参与胶体的沉积,并且认为其对胶体的收集能力是无限的.已有研究表明多孔介质中仅有一部分固相面积能够参与表面沉积^[67],其收集能力也通常受到包括动力阻碍等作用的限制.

(3)假设收集器的粒径为恒定值,并且所采用的几何关系较为简单,收集器之间没有接触.研究表明多孔介质的粒径级配和复杂孔隙结构对于胶体的表面沉积过程有重要的影响^[68].

Long 等^[59]计算了相同大小的圆球堆积所形成结构的胶体收集效率系数 η ,指出 η 在多孔介质中并非单一值,提出了考虑 η 变化范围的 LH 公式:

$$\eta_0 = (15.56 \pm 0.21) \frac{(1-\theta)^3}{\theta^2} N_R^{0.19 \pm 0.03} N_{Pe}^{-0.65 \pm 0.023} + 0.55 A_S N_R^{1.675} N_A^{0.125} + 0.22 N_R^{-0.081} N_G^{1.11} N_{vdW}^{-0.053} \quad (21)$$

在 Long 等所提出的计算方法中,需要对球堆积结构的流场和胶体运移过程进行直接求解,计算代价较大,因此计算的模型数量和流速范围均受到限制,并且该方法中仅考虑了均匀粒径球堆积的情况,无法反映更复杂的多孔介质孔隙结构特征.

3.2 粘附效率系数 α 和有效沉积面积比 S_f

在实际的地下系统中,胶体与多孔介质固相表面通常同时带有负电荷,两者之间通常为存在势垒的无利条件,在该条件下胶体过滤理论所预测的结果与试验结果有较大的差别^[66].为了在该条件下继续应用胶体过滤理论,研究者们提出了粘附效率系数 α 来对其进行修正, α 表示到达多孔介质固相表面的胶体中粘附在其表面的比例.

当考虑 α 的影响时,胶体的 k_{att} 可表示为^[58]:

$$k_{att} = \frac{3(1-\theta)}{2\theta d_s} U \alpha \eta \quad (22)$$

研究发现,只有有限的固相表面参与了对胶体的收集过程^[69],该部分表面占固相总表面的比例被定义为有效沉积面积比 S_f ^[22].这一概念表明,多孔介质表面对胶体的收集能力是有限的,随着有效沉积面积逐渐被胶体占据,胶体的沉积速率将下降,即发生动力阻碍现象.基于这一概念, Treumann 等^[70]提出了式(3)中最大滞留浓度 $S_{\max}$ 的理论计算公式:

$$S_{\max} = \frac{(1-\lambda)A_s S_f}{A_c \rho_b} \quad (23)$$

式中: λ 为胶体在固相表面单层排布的孔隙率; A_s 为单位体积多孔介质的比表面积, L^{-1} ; A_c 为单个胶体的投影面积, L^2 .

参数 α 和 S_f 的提出能够更合理的描述多孔介质中胶体的表面沉积过程,并且拓展了胶体过滤理论的应用范围.以往的研究表明上述参数 α 和 S_f 与多孔介质和胶体的物理化学性质以及流场条件密切相关,可以采用拟合柱试验出流曲线和滞留曲线的方法对 α 和 S_f 进行求解^[17].

Bradford 等^[71]提出了 α 和 S_f 的理论计算方法,如图 6 所示.该方法从胶体在固相表面的微观受力出发,计算胶体进入势阱的概率,考虑胶体在多孔介质表面的能量平衡和力矩平衡,通过蒙特卡洛模拟从理论上实现了 α 和 S_f 的预测.对于处于固相表面附近的一个胶体,由于其与固相表面之间的相互作用势能随距离快速衰减,因此对该胶体起作用的固相表面是有限的,该面积定义为静电影响面积 A_z , L^2 ,其大小可以用如下公式计算^[72]:

$$A_z \cong \frac{4\pi r_c}{\kappa} \quad (24)$$

认为固相表面由无数个静电影响面积 A_z 组成,当固相表面的表面特性及表面的流速用一定的分布来表示时,可以根据不同参数的概率密度函数采用蒙特卡洛法随机得到任意一个 A_z 内的参数取值,并计算胶体在该 A_z 内的受力情况.通过对胶体的能量平衡和力矩平衡进行分析,计算该 A_z 内的 α 和 S_f .当蒙特卡洛试验的次数足够多时,则 α 和 S_f 的均值趋于稳定,则可将 α 和 S_f 的均值作为该固相表面范围内的参数,进而根据式(22)和式(23)计算得到 k_{att} 和 $S_{\max}$.

上述方法为预测 α 和 S_f 提供了可行的思路.值得注意的是,应用该方法的前提是对多孔介质中的

流场进行准确的描述.多孔介质中的流速分布极大程度上依赖于其孔隙结构,因此,如何描述多孔介质孔隙结构及其内部的流场是对上述方法进行拓展应用的关键.此外,胶体过滤理论及其修正方法仅可用于描述胶体的表面沉积,而无法描述筛滤作用.综上,有必要建立能够充分描述多孔介质孔隙结构并综合考虑多种微观作用的升尺度计算方法.

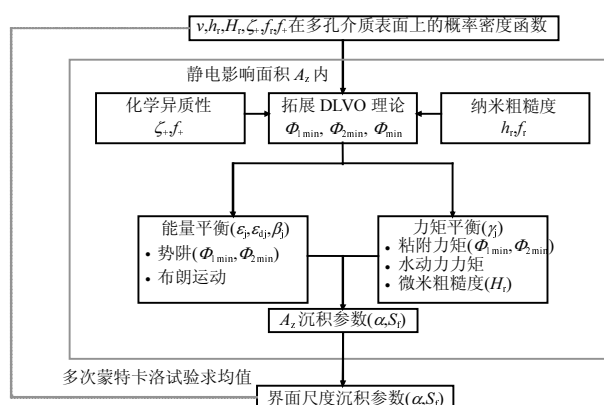


图 6 预测 α 和 S_f 方法流程^[71]

Fig.6 Flowchart of prediction α and S_f methods

4 孔隙结构模型在胶体运移模拟方面的应用

胶体在多孔介质中的运移和滞留过程与多孔介质的孔隙结构密切相关,胶体过滤理论中通常采用的悬浮球阵列模型对多孔介质的孔隙结构进行了较大程度的简化,无法反映多孔介质内部复杂的孔隙结构及孔隙流场特征.孔隙结构模型是描述多孔介质孔隙结构的常用方法,常见的孔隙结构模型可以分为孔隙重构模型和等效孔隙网络模型两类.

4.1 孔隙重构模型模拟胶体运移

孔隙重构模型是指通过球堆积或者计算机断层扫描(CT)的方法直接获取的多孔介质孔隙结构.其中,球堆积模型是指利用离散元等计算机软件,随机生成某一粒径级配条件下的球堆积结构,并通过三角剖分等方法提取其中的孔隙结构^[73];而CT扫描的方法则是通过CT扫描获得孔隙结构的二维图像,再通过二维图像对三维孔隙结构进行重构^[74],从而获得真实岩土试样的孔隙结构.

已有研究利用孔隙重构模型对胶体的运移和滞留过程进行了研究. Sanematsu 等^[75]利用CT图像重构了岩石样本的孔隙结构,并通过有限元方法对其中的流场进行了计算,采用拉格朗日粒子追踪法

对胶体的运移和滞留过程进行了模拟;Molnar 等^[68]基于 X 射线图像对石英砂柱的孔隙结构进行了重构并计算了其中的流场,发现多孔介质中的流场分布与胶体过滤理论中的假设有较大差别,表明胶体过滤理论低估了胶体通过扩散作用到达多孔介质表面的量,导致了胶体过滤理论对胶体运移过程预测的偏差.上述结果表明多孔介质孔隙结构对其内部的流场分布有重要的影响.然而,通过孔隙重构模型所得到的孔隙结构边界非常复杂,在复杂边界条件下的流场求解以及胶体运移的模拟计算代价很大,因此孔隙重构模型在胶体运移和滞留方面的应用通常局限于较小的尺度及特定的孔隙结构.

4.2 等效孔隙网络模型模拟胶体运移

等效孔隙网络模型是多孔介质孔隙结构的简化模型,是基于对多孔介质中孔隙尺寸分布和连通性的统计分析,建立的能够反映多孔介质中物质运输过程的模型.等效孔隙网络模型最初由 Fatt^[76]提出,之后经过不断的演化和发展,逐渐出现了多种不同结构,不同维度的模型.Raouf 等^[77]提出了最大配位数为 26 的等效孔隙网络模型,如图 7(a)所示,该模型中将多孔介质中较大的空腔简化为球型的孔隙,将多孔介质中狭小的通道简化为圆柱形的孔喉,并将孔隙排布在正方形三维网格的格点上,孔隙之间通过孔喉连接,每一个孔隙最多能与周围的 26 个孔隙相连,如图 7(b)所示.

构建上述等效孔隙网络模型所需参数包括孔隙半径,曲率系数,配位数,单元长度,具体定义如下^[73]:(1)孔隙半径均值及标准差[#],孔隙排列在网格格点上,通常假设其半径服从一定的分布,如正态分布,伽马分布.(2)曲率系数[#],在生成满足一定分布的孔隙后,则可以基于曲率系数计算任意两个孔隙之间的孔喉半径,该过程可采用 Acharya 等^[78]提出的 BACON 键模型进行计算.(3)配位数[#],配位数描述的是等效孔隙网络中孔隙的连通情况,其定义为任意孔隙所连接的孔喉数量,配位数在模型中可存在一定的分布,如正态分布^[79].(4)单元长度[#],单元长度是指网格长度,在生成孔隙和孔喉的半径分布和配位数的分布后,调节格点的单元长度进行迭代计算,以达到目标的孔隙率.

基于等效孔隙网络模型,相关研究针对多孔介质中的渗流和物质输运开展了研究工作.Gao^[80]利用等

效孔隙网络模型研究了地下水曝气过程中水汽两相流在砂土中的运移行为;张鹏伟^[81]通过对多孔介质中孔隙尺寸和连通性进行概化,基于试验数据建立等效孔隙网络模型,并对其渗透率进行了计算,证明等效孔隙网络模型对于砂土,砂岩和页岩等介质的渗透率计算均具有有效性.该模型能够有效的刻画多孔介质的孔隙结构及渗流特性.

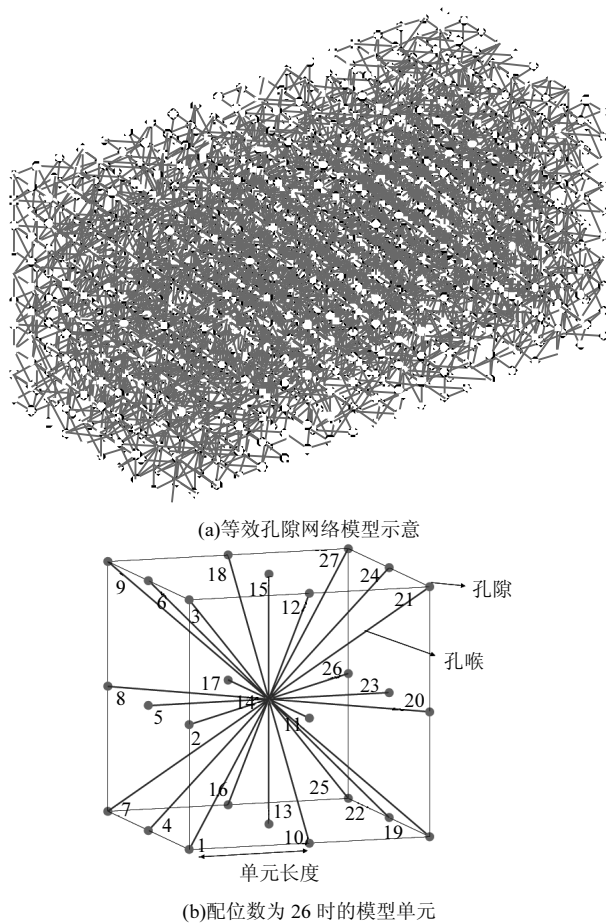


图 7 等效孔隙网络模型示意

Fig.7 Diagram of equivalent pore network model

近年来,等效孔隙网络模型也逐渐被应用到胶体运移和滞留的研究领域.Yang 等^[82]建立了带有收缩管孔喉的等效孔隙网络模型,并利用粒子追踪的方法研究了其中胶体的运移过程;Seetha 等^[83]建立了带有圆柱形孔喉的等效孔隙网络模型,并提出了孔喉尺度沉积速率的表达式;Lin 等^[25]考虑了多孔介质固相表面的粗糙度和化学异质性对表面沉积过程的影响,并提出了胶体在等效孔隙网络模型中发生筛滤过程的模拟方法^[84].等效孔隙网络模型在模拟胶体的运移和滞留方面具有有效性和良好的应

用前景,然而目前应用等效孔隙网络研究多孔介质孔隙结构对胶体表面沉积及筛滤过程的影响还非常有限,需要进一步的研究。

5 总结与展望

在宏观层面,已有研究采用对流弥散方程来描述一维柱试验中得到的宏观现象,并发展了多种修正方法来描述不同的试验曲线形式,拟合得到了胶体宏观运移和滞留参数;在微观层面,已有研究从胶体在多孔介质中的微观力学分析出发,提出了胶体过滤理论及其后续的修正方法实现对宏观参数的直接预测;孔隙网络模型是一种新兴的研究胶体运移和滞留行为的方法,该方法能够建立微观机理与宏观现象之间的联系,有良好的应用前景。为分析和预测胶体在多孔介质中的运移和滞留行为提供了支持。

如下方面值得进一步的研究:建立考虑微观机理的对流弥散方程。对流弥散方程能够拟合胶体运动的宏观参数,然而拟合参数是对试验现象的宏观描述,无法反映其背后的微观机理。发展考虑多孔介质孔隙结构的胶体过滤理论。胶体过滤理论是目前预测胶体运动行为的常用手段,然而该模型中通常采用简化的多孔介质流场条件,忽略了多孔介质的复杂孔隙结构的影响。完善基于孔隙结构模型的胶体运移模拟方法。孔隙结构模型是研究多孔介质中物质运输的有效手段,已有研究尚未全面的考虑胶体在多孔介质中运移和滞留的多种物理作用,孔隙结构参数对胶体运移的宏观参数的影响规律也需要进一步研究。

参考文献:

- [1] Molnar I L, Johnson W P, Gerhard J I, et al. Predicting colloid transport through saturated porous media: A critical review [J]. *Water Resources Research*, 2015,51(9):6804–6845.
- [2] Shang J, Liu C, Wang Z. Transport and retention of engineered nanoporous particles in porous media: Effects of concentration and flow dynamics [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013,417:89–98.
- [3] Yin Y, Zheng W, Yan A, et al. A review on montmorillonite-supported nanoscale zerovalent iron for contaminant removal from water and soil [J]. *Adsorption Science & Technology*, 2021,2021:1–19.
- [4] Mondal A, Dubey B K, Arora M, et al. Porous media transport of iron nanoparticles for site remediation application: A review of lab scale column study, transport modelling and field-scale application [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021,403:123443.
- [5] 代朝猛,周 辉,刘曙光,等.地下水多孔介质中胶体与污染物协同运移规律研究进展 [J]. *水资源与水工程学报*, 2017,28:15–23.
- [6] Dai C M, Zhou H, Liu S G, et al. Review on research on co-transport of contaminants and colloids in the porous media of groundwater [J]. *Journal of Water Resources & Water Engineering*, 2017,28:15–23.
- [7] Shen C, Jin Y, Zhuang J, et al. Role and importance of surface heterogeneities in transport of particles in saturated porous media [J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2019, 50(3):244–329.
- [8] 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 & Technology*, 2012,46(13): 7151–7158.
- [9] Bradford S A, Kim H, Shen C, et al. Contributions of nanoscale roughness to anomalous colloid retention and stability behavior [J]. *Langmuir*, 2017,33(38):10094–10105.
- [10] Li H, Wang P, Jiang S, et al. Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media: effect of hydrodynamic forces and pore structure [J]. *Water Supply*, 2016,16(4):951–960.
- [11] 胡黎明,林丹彤,劳敏慈.多孔介质中纳米零价铁运移行为的试验研究 [J]. *岩土工程学报*, 2021,43(7):1173–1181.
- [12] Hu L M, Lin D T, Lo, Irene. Transport behavior of nano zero-valent iron (nZVI) in porous media [J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2021,43(7):1173–1181.
- [13] Raychoudhury T, Tufenkji N, Ghoshal S. Aggregation and deposition kinetics of carboxymethyl cellulose-modified zero-valent iron nanoparticles in porous media [J]. *Water Research*, 2012,46(6):1735–1744.
- [14] Keller A A, Sirivithayapakorn S, Chrysikopoulos C V. Early breakthrough of colloids and bacteriophage MS2 in a water-saturated sand column [J]. *Water Resources Research*, 2004,40(8):W08304.
- [15] Saberinasr A, Rezaei M, Nakhaei M, et al. Transport of cmc-stabilized nzvi in saturated sand column: The effect of particle concentration and soil grain size [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016,227(10):394.
- [16] Liu Q, Sun Z, Santamarina J C. Transport and adsorption of silica nanoparticles in carbonate reservoirs: A sand column study [J]. *Energy & Fuels*, 2019,33(5):4009–4016.
- [17] Harvey R W, Garabedian S P. Use of colloid filtration theory in modeling movement of bacteria through a contaminated sandy aquifer [J]. *Environmental Science & Technology*, 1991,25(1):178–185.
- [18] Bradford S A, Yates S R, Bettahar M, et al. Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media [J]. *Water Resources Research*, 2002,38(12):63.
- [19] Bradford S A, Wang Y, Kim H, et al. Modeling microorganism transport and survival in the subsurface [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2014,43(2):421–440.
- [20] Leij F J, Bradford S A, Wang Y, et al. Langmuirian blocking of irreversible colloid retention: Analytical solution, moments, and setback distance [J]. *Journal of Environmental Quality*, 2015,44(5): 1473–1482.
- [21] Jiang X J, Tong M P, Lu R Q, et al. Transport and deposition of ZnO nanoparticles in saturated porous media [J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012,401:29–37.
- [22] 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(17): 3681–3689.
- [23] Tosco T, Sethi R. Transport of non-Newtonian suspensions of highly concentrated micro- and nanoscale iron particles in porous media: a

- modeling approach [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(23):9062–9068.
- [22] Bradford S A, Kim H N, Haznedaroglu B Z, et al. Coupled factors influencing concentration-dependent colloid transport and retention in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(18):6996–7002.
- [23] Tong M, Li X, Brow C N, et al. Detachment-influenced transport of an adhesion-deficient bacterial strain within water-reactive porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(8):2500–2508.
- [24] Wang D, Ge L, He J, et al. Hyperexponential and nonmonotonic retention of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanoparticles in an Ultisol [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2014, 164:35–48.
- [25] Lin D, Hu L, 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).
- [26] Bradford S A, Leij F J. Modeling the transport and retention of polydispersed colloidal suspensions in porous media [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 192:972–980.
- [27] Bradford S A, Simunek J, Bettahar M, et al. Modeling colloid attachment, straining, and exclusion in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(10):2242–2250.
- [28] Liang Y, Bradford S A, Simunek J, et al. Sensitivity of the transport and retention of stabilized silver nanoparticles to physicochemical factors [J]. *Water Research*, 2013, 47(7):2572–2582.
- [29] 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.
- [30] Tong M, Johnson W P. Colloid population heterogeneity drives hyperexponential deviation from classic filtration theory [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(2):493–499.
- [31] 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.
- [32] Chatterjee J, Gupta S K. An agglomeration-based model for colloid filtration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(10):3694–3699.
- [33] Hu Z, Zhao J, Gao H, et al. Transport and deposition of carbon nanoparticles in saturated porous media [J]. *Energies*, 2017, 10(8):1151–1167.
- [34] Li H, Zhao Y S, Han Z T, et al. Transport of sucrose-modified nanoscale zero-valent iron in saturated porous media: role of media size, injection rate and input concentration [J]. *Water Science and Technology*, 2015, 72(9):1463–1471.
- [35] 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, 144:103694–103705.
- [36] Naftaly A, Dror I, Berkowitz B. Measurement and modeling of engineered nanoparticle transport and aging dynamics in a reactive porous medium [J]. *Water Resources Research*, 2016, 52(7):5473–5491.
- [37] Wang C Z, Wang R Y, Huo Z L, et al. Colloid transport through soil and other porous media under transient flow conditions—A review [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews—Water*, 2020, 7(4):e1439.
- [38] Simoni S F, Harms H, Bosma T N P, et al. Population heterogeneity affects transport of bacteria through sand columns at low flow rates [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(14):2100–2105.
- [39] Elimelech M. Particle deposition on ideal collectors from dilute flowing suspensions: mathematical formulation, numerical-solution, and simulations [J]. *Separations Technology*, 1994, 4(4):186–212.
- [40] 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.
- [41] Oliveira R. Understanding adhesion: A means for preventing fouling [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 1997, 14(4):316–322.
- [42] Hogg R, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions [J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1966, 62(0):1638–1651.
- [43] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der Waals interaction [J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1981, 83(1):138–145.
- [44] Ruckenstein E, Prieve D C. Adsorption and desorption of particles and their chromatographic separation [J]. *AIChE Journal*, 2010, 22(2):276–283.
- [45] Grasso D, Subramaniam K, Butkus M, et al. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems [J]. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology*, 2002, 1(1):17–38.
- [46] 陈宗淇, 王光信, 徐桂英. 胶体与界面化学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- Chen Z Q, Wang G X, Xu G Y. *Colloid and interface chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 2001.
- [47] Bendersky M, Santore M M, Davis J M. Statistically-based DLVO approach to the dynamic interaction of colloidal microparticles with topographically and chemically heterogeneous collectors [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 449:443–451.
- [48] Bendersky M, Davis J M. DLVO interaction of colloidal particles with topographically and chemically heterogeneous surfaces [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 353(1):87–97.
- [49] Wang H, Zhang W, Zeng S, et al. Interactions between nanoparticles and fractal surfaces [J]. *Water Research*, 2019, 151:296–309.
- [50] Bradford S A, Torkzaban S. Colloid interaction energies for physically and chemically heterogeneous porous media [J]. *Langmuir*, 2013, 29(11):3668–3676.
- [51] Lazouskaya V, Wang L P, Or D, et al. Colloid mobilization by fluid displacement fronts in channels [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 406:44–50.
- [52] Ahmadi G, Guo S, Zhang X. Particle adhesion and detachment in turbulent flows including capillary forces [J]. *Particulate Science and Technology*, 2007, 25(1):59–76.
- [53] 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.
- [54] Vaidyanathan R, Tien C. Hydrosol deposition in granular media under unfavorable surface conditions [J]. *Chemical Engineering Science*, 1991, 46(4):967–983.
- [55] Yao K-M, Habibian M T, O'melia C R. Water and waste water filtration. Concepts and applications [J]. *Environmental Science & Technology*, 1971, 5(11):1105–1112.
- [56] Rajagopalan R, Tien C. Trajectory analysis of deep-bed filtration with the sphere-in-cell porous media model [J]. *AIChE Journal*, 1976, 22(3):523–533.
- [57] Cushing R S, Lawler D F. Depth filtration: Fundamental investigation through three-dimensional trajectory analysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(23):3793–3801.

- [58] Tufenkji N, Elimelech M. Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004,38(2): 529–536.
- [59] Long W, Hilpert M. A correlation for the collector efficiency of Brownian particles in clean-bed filtration in sphere packings by a lattice– Boltzmann method [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009,43(12):4419–4424.
- [60] Ma H, Hradisky M, Johnson W P. Extending applicability of correlation equations to predict colloidal retention in porous media at low fluid velocity [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2013,47(5):2272–2278.
- [61] Nelson K E, Ginn T R. New collector efficiency equation for colloid filtration in both natural and engineered flow conditions [J]. *Water Resources Research*, 2011,47(5):W05543.
- [62] Li J, Xie X, Ghoshal S. Correlation equation for predicting the single-collector contact efficiency of colloids in a horizontal flow [J]. *Langmuir*, 2015,31(26):7210–7219.
- [63] Kamai T, Nassar M K, Nelson K E, et al. Colloid filtration prediction by mapping the correlation - equation parameters from transport experiments in porous media [J]. *Water Resources Research*, 2015, 51(11):8995–9012.
- [64] Seetha N, Majid Hassanizadeh S, Mohan Kumar M S, et al. Correlation equations for average deposition rate coefficients of nanoparticles in a cylindrical pore [J]. *Water Resources Research*, 2015,51(10):8034–8059.
- [65] Chang Y I, Cheng W Y, Liao K Y. General correlation equations for predicting filtration efficiency under unfavorable surface interactions [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017,78: 1–7.
- [66] Shen C, Li B, Huang Y, et al. Kinetics of coupled primary– and secondary–minimum deposition of colloids under unfavorable chemical conditions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2007, 41(20):6976–6982.
- [67] Bradford S A, Bettahar M. Concentration dependent transport of colloids in saturated porous media [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2006,82(1/2):99–117.
- [68] Molnar I L, Sanematsu P C, Gerhard J I, et al. Quantified pore–scale nanoparticle transport in porous media and the implications for colloid filtration theory [J]. *Langmuir*, 2016,32(31):7841–7853.
- [69] Wang Y, Li Y, Fortner J D, et al. Transport and retention of nanoscale C60aggregates in water–saturated porous media [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008,42(10):3588–3594.
- [70] Treumann S, Torkzaban S, Bradford S A, et al. An explanation for differences in the process of colloid adsorption in batch and column studies [J]. *J Contam Hydrol*, 2014,164(4):219–229.
- [71] Bradford S A, Torkzaban S. Determining parameters and mechanisms of colloid retention and release in porous media [J]. *Langmuir*, 2015,31(44):12096–12105.
- [72] Duffadar R D, Davis J M. Dynamic adhesion behavior of micrometer–scale particles flowing over patchy surfaces with nanoscale electrostatic heterogeneity [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008,326(1):18–27.
- [73] 郭豪豪.岩土介质等效孔隙网络模型重建算法及应用研究 [D]. 北京:清华大学, 2019.
- Guo H H. Reconstruction algorithm and application of equivalent pore–network model for geo–materials [D]. Beijing: Tsinghua University, 2019.
- [74] Gao S Y, Meegoda J N, Hu L M. Two methods for pore network of porous media [J]. *International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics*, 2012,36(18):1954–1970.
- [75] Sanematsu P C, Thompson K E, Willson C S. Pore–scale modeling of nanoparticle transport and retention in real porous materials [J]. *Computers & Geosciences*, 2019,127:65–74.
- [76] Fatt I. The network model of porous media [J]. *Transactions of the AIME*, 1956,207(1):144–181.
- [77] Raoof A, Hassanizadeh S M. A new method for generating pore–network models of porous media [J]. *Transport in Porous Media*, 2009,81(3):391–407.
- [78] Acharya R C, Van Der Zee S E a T M, Leijnse A. Porosity–permeability properties generated with a new 2–parameter 3D hydraulic pore–network model for consolidated and unconsolidated porous media [J]. *Advances in Water Resources*, 2004,27(7):707–723.
- [79] Zhang P, Hu L, Meegoda J N, et al. Micro/nano–pore network analysis of gas flow in shale matrix [J]. *Scientific Reports*, 2015,5:13501.
- [80] Gao S. Micromechanical study of two–phase flow during air sparging [D]. New Jersey Institute of Technology, 2012.
- [81] 张鹏伟.岩土介质孔隙结构及微观渗流力学模型研究 [D]. 北京:清华大学, 2017.
- Zhang P W. Pore–structure Model of Geo–materials and Micro–mechanics model for Seepage [D]. Beijing: Tsinghua University, 2017.
- [82] Yang H T, Balhoff M T. Pore–network modeling of particle retention in porous media [J]. *AIChE Journal*, 2017,63(7):3118–3131.
- [83] Seetha N, Raoof A, Mohan Kumar M S, et al. Upscaling of nanoparticle transport in porous media under unfavorable conditions: Pore scale to Darcy scale [J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2017,200:1–14.
- [84] Lin D, Hu L, Bradford S A, et al. Pore–network modeling of colloid transport and retention considering surface deposition, hydrodynamic bridging, and straining [J]. *Journal of Hydrology*, 2021,603:127020.

作者简介: 林丹彤(1993–),女,辽宁抚顺人,清华大学博士后,主要研究方向为环境岩土工程及地下水污染修复.发表论文 8 篇.