

不同载体携带纳米零价铁在多孔介质中的迁移特性

苏 燕¹,赵勇胜²,梁秀春³,李璐璐¹,秦传玉^{2*} (1.吉林大学地下水资源与环境教育部重点实验室,吉林 长春 130021; 2.吉林大学环境工程系,吉林 长春 130021; 3.吉林市水利水电勘测设计研究院,吉林 吉林 132013)

摘要: 批次试验和模拟柱试验探讨了 NZVI 在 3 种载体(水、十二烷基硫酸钠(SDS)溶液和 SDS 泡沫)中的稳定性以及在 3 种载体携带作用下 NZVI 在多孔介质(0.25~0.5mm, 0.5~0.9mm, 0.9~1.4mm)中的迁移特性.由实验可知,对于 NZVI 悬浊液,在 0.9~1.4mm,0.5~0.9mm 和 0.25~0.5mm 介质中,NZVI 从模拟柱中的溢出率分别为 20.9%,17.4% 和 6.5%,NZVI 在介质中分布的均匀性关系为 0.9~1.4mm>0.5~0.9mm>0.25~0.5mm;对于 SDS-NZVI 悬浊液,NZVI 在 0.9~1.4mm 和 0.5~0.9mm 介质中的迁移性较 0.25~0.5mm 介质远远增强,NZVI 在介质中分布均匀性关系为 0.5~0.9mm>0.9~1.4mm>0.25~0.5mm;对于 NZVI 负载泡沫,NZVI 在 0.5~0.9mm 与 0.25~0.5mm 介质中的迁移性较 NZVI 悬浊液和 SDS-NZVI 悬浊液增强,NZVI 在 0.5~0.9mm 介质中分布均匀性较好,0.25~0.5mm 其次,0.9~1.4mm 均匀性最差.研究表明,SDS 溶液和 SDS 泡沫与水相比较均有效促进了 NZVI 在 3 种介质中的运移,然而对于 0.9~1.4mm 介质,SDS 溶液对 NZVI 迁移的促进作用较 SDS 泡沫更明显,对于 0.25~0.5mm 介质,SDS 泡沫对 NZVI 迁移的促进作用较 SDS 溶液更大.

关键词: 载体; 纳米零价铁; 迁移特性; 多孔介质

中图分类号: X523 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2015)01-0129-10

Transport characteristics of nanoscale zero valent iron carried by three different vehicles in porous media. SU Yan¹, ZHAO Yong-sheng², LIANG Xiu-chun³, LI Lu-lu¹, QIN Chuan-yu^{2*} (1.Key Laboratory of Groundwater Resources and Environment, Ministry of Education, Jilin University, Changchun 130021, China; 2.Department of Environmental Engineering, Jilin University, Changchun 130021, China; 3.Hydro and Power Design Institute of Jilin, Jilin 132013, China). *China Environmental Science*, 2015,35(1): 129~138

Abstract: Batch and column experiments were conducted to discuss the stability of NZVI in three vehicles, such as water, sodium dodecyl sulfate (SDS) solution and SDS foam, and the transport properties in three diameter sands (0.25~0.5mm, 0.5~0.9mm, 0.9~1.4mm) within the three vehicles. Three main results were obtained in this work. First, for bare NZVI suspension, the effluent rate of NZVI from column were 20.9%,17.4% and 6.5% for 0.9~1.4mm, 0.5~0.9mm and 0.25~0.5mm diameter sands, respectively. Moreover, the spatial distribution of NZVI particles in porous media met the following order: 0.9~1.4mm>0.5~0.9mm>0.25~0.5mm. For SDS-NZVI suspension, the delivery ability were more enhanced in 0.9~1.4mm, 0.5~0.9mm than that in 0.25~0.5mm diameter sand. The spatial distribution of NZVI particles in porous media met the following order: 0.5~0.9mm >0.9~1.4mm>0.25~0.5mm. For NZVI-laden foam, the mobility of NZVI in porous media was enhanced in 0.5~0.9mm and 0.25~0.5mm diameter sands compared with that of NZVI suspension and SDS-NZVI suspension. The spatial distribution of NZVI particles in 0.5~0.9mm diameter sand was the best, followed by 0.25~0.5mm and 0.9~1.4mm diameter sands. Finally, the results showed that the migration of NZVI in porous media was accelerated by SDS solution and SDS foam compared to water. Besides, the acceleration of transport of NZVI carried by SDS solution was relatively obvious in 0.9~1.4mm diameter sand, while the acceleration of transport of NZVI carried by SDS foam was greater than that by SDS solution in 0.25~0.5mm diameter sand.

Key words: vehicle; nanoscale zero-valent iron; transport characteristic; porous media

收稿日期: 2014-03-28

基金项目: 北京市教育委员会市属高校创新能力提升计划(TJSHG201310772028);吉林大学研究生创新基金(2014097);国家自然科学基金(41302183);博士后科学基金(2013M530987);高等学校博士点基金(20130061120085)

* 责任作者, 副教授, qincyu@jlu.edu.cn

零价铁(ZVI)具有强还原性,对硝基苯、氯代烃以及农药等有机物具有良好的处理效果^[1].其中,纳米零价铁(NZVI)以其较大的比表面积和较高的反应活性,逐渐成为近年来地下环境修复领域较有前景和有效的修复物质之一^[2-5].大量研究表明,NZVI 可以有效地降解氯代溶剂、有机氯农药、有机染料以及修复无机污染物如高氯酸盐、硝酸盐和重金属等^[6-10].但对污染物高效降解并不是广泛利用 NZVI 的唯一要素,如何将 NZVI 颗粒在可控制条件下运送至污染区域成为成功修复地下环境污染的关键因素,也逐渐成为针对该技术研究的重点.

Schrick 在 2004 年提出“载体”的概念,即可以有效地与 NZVI 颗粒结合并起到运输作用,从而促进 NZVI 在多孔介质中的迁移^[11].近年来室内模拟实验表明:在水携带作用下 NZVI 在多孔介质中的迁移距离为几 cm 或者是十几 cm,即使在实际场地环境下,NZVI 的迁移距离也局限在几 cm 甚至更小的范围^[12-13].Schrick 等^[11]利用聚丙烯酸(PAA)溶液作为运输 NZVI 的载体,研究结果表明,NZVI 在多孔介质中的迁移距离远远大于单纯水溶液作为运输载体时的迁移距离.Kanel 等^[14]利用一种阴离子聚合物为运送 NZVI 的载体,并研究了流量,聚合物浓度以及介质厚度对 NZVI 迁移的影响.然而,这些基于水溶液的运输方式都存在一定弊端,如重力流和优先流.前者导致 NZVI 悬浊液在重力作用下垂向迁移,从而限制 NZVI 的水平运移,后者导致 NZVI 悬浊液绕过低渗透性区域,优先进入高渗透区域.基于以上几点,有学者提出利用泡沫作为输送微颗粒的载体,将微颗粒悬浊液通过高速搅拌或者多孔介质形成微颗粒负载泡沫,通过对泡沫施加压力将其运送至污染区域.研究表明,泡沫输送较溶液输送可以有效强化微颗粒水平迁移,增加微颗粒的影响范围^[15-17].Zhong 等^[18]利用泡沫运输多硫化钙对污染土壤中 Cr(VI)进行固定,结果表明,多硫化钙在泡沫携带下,90%的 Cr(VI)被固定,而在水溶液携带下,固定率仅是 25%.Shen 等^[19]研究泡沫携带微颗粒对包气带进行修复,研究表明泡沫对微颗粒具有较好的携带能力,并有效增

大微颗粒的影响范围.

由于实际地下环境介质表面带负电,因此本研究选择十二烷基硫酸钠阴离子表面活性剂作为产生泡沫并携带 NZVI 颗粒的载体物质.由于介质颗粒尺寸对胶体颗粒残留的表面积、孔隙尺寸以及孔隙中流速均有较大影响,然而针对介质颗粒尺寸对 NZVI 在多孔介质中迁移的研究较少^[20].因此本研究选择 3 种不同粒径的多孔介质(0.25~0.5mm,0.5~0.9mm,0.9~1.4mm),研究在不同的载体作用下(水,SDS 溶液,SDS 泡沫),NZVI 在多孔介质中的迁移特性.

1 材料和方法

1.1 实验材料

1.1.1 实验试剂及介质 研究所用试剂均为分析纯.十二烷基硫酸钠(SDS)、七水合硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、聚乙烯吡咯烷酮-30($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_m$, PVPK-30)、硫氰酸钾(KSCN)与过硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)购自北京化工制药厂;硼氢化钾(KBH_4)与盐酸(HCl)购自天津百世精细化学试剂厂.高纯氮气购自长春市巨洋气体有限公司.将筛分的石英砂(0.25~0.5mm,0.5~0.9mm,0.9~1.4mm)在 1:1 盐酸中清洗浸泡 12h,用自来水洗净,直至清洗水的 pH 值为中性.风干后备用.

1.1.2 NZVI 悬浊液的制备 称取 8.34g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 5g(PVPK-30)溶解于 250mL 去氧水中,称取 6.48g KBH_4 溶于 250mL 去氧水中.用滴管将 KBH_4 溶液逐滴加入 FeSO_4 溶液中,边滴加边搅拌,溶液变成黑色时,继续搅拌 30min,形成 NZVI 悬浮液.用磁选法将形成的 NZVI 分选出,用无氧水冲洗 3 次,保存于 600mL 无氧水中.该方法制备的 NZVI 理论浓度是 2.8g/L ^[21].

1.1.3 SDS-NZVI 悬浊液的制备 称取 1.5g (SDS)粉末溶于 100mL 去氧水中,充分搅拌摇匀;称取 8.34g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 5g(PVPK-30)溶解于 250mL 去氧水中,机械搅拌使其充分溶解;将溶解的 FeSO_4 溶液在机械搅拌情况下逐滴加入至 SDS 溶液中,形成 SDS-Fe 混合溶液;称取 6.48g KBH_4 溶于 250mL 去氧水中,充分搅拌溶解;用滴管将 KBH_4 溶液逐滴加入 SDS-Fe 溶液中,边滴加

边搅拌,溶液变成黑色时,继续搅拌 30min,形成 SDS-NZVI 悬浮液.然后用磁选法将形成的 SDS-NZVI 颗粒分选出来,用无氧水冲洗 3 次,保存于 600mL SDS 浓度为 0.25%的无氧水中,备用.该方法制备的 NZVI 理论浓度是 2.8g/L,SDS 理论质量浓度为 0.25%.通过高速搅拌 SDS-NZVI 悬浊液形成 NZVI 负载泡沫.

1.2 试验方法

1.2.1 NZVI 在水和 SDS 溶液中的沉降实验 胶体稳定性是胶体颗粒在溶液中抵抗团聚作用的颗粒分散性,用胶体颗粒在水或者溶液中的沉降性能来表征.批实验考查 SDS 浓度为 0.25%时,NZVI 颗粒在 SDS 溶液中的分散性和稳定性.分别量取 1.1.2 和 1.1.3 中的 NZVI 和 SDS-NZVI 悬浊液 1.5mL 置于比色皿中,在紫外分光光度计 508nm 波长测定吸光度随时间的变化.并绘制相对吸光度(保留吸光度与初始吸光度的比值)和时间的关系图.

1.2.2 NZVI 在 SDS 泡沫中的沉降实验以及 SDS 泡沫对 NZVI 的携带能力 选择 SDS 作为产生泡沫的表面活性剂,本课题组前期研究结果表明,当 SDS 质量浓度为 0.25%时,NZVI 在 0.5~1mm 粒径多孔介质中的迁移性较好,因此本研究选择 SDS 浓度为 0.25%.以胶态微气泡作为研究对象,利用高速搅拌表面活性剂溶液形成泡沫.选择 2000,3000,4000r/min 搅拌速度产生泡沫.将 1.1.3 中形成的 SDS-NZVI 悬浊液在以上 3 种搅拌速度下搅拌形成泡沫,待泡沫稳定后从上、中、下 3 层(每层 4 个样品)取 200μL 泡沫用盐酸消解,用硫氰酸盐比色法测定其中 NZVI 浓度,每层 NZVI 浓度取 4 个样品的平均值.另取 50mL 泡沫,加入 50mL 比色管中,记录泡沫破裂后产生液体的体积,从而换算出泡沫质量 η .最后,根据泡沫质量和总铁量换算出泡沫液膜中 NZVI 的浓度(g/L),并与初始悬浮液中纳米铁量($\approx 2.8\text{g/L}$)进行比较,即得出泡沫对 NZVI 的携带能力.

$$\eta = \frac{V_f - V_1}{V_f}$$

式中: V_f 是泡沫体积(50mL); V_1 是 50mL 泡沫产生的液体体积.

待搅拌达稳定,泡沫量不变时,停止搅拌器并间隔相同时间(3min)从上、中、下 3 层(每层 4 个样品)取 200μL 泡沫用盐酸溶解并测定其中 NZVI 含量(μg),每层 NZVI 含量取 4 个样品的平均值.作图分析每层 NZVI 随时间的变化情况.

1.2.3 模拟柱实验 模拟柱的填充和预处理:实验采用有机玻璃柱,规格为 $\Phi 2\text{cm} \times 20\text{cm}$,见图 1.向模拟柱中均匀填入石英砂.通过填充石英砂的质量和模拟柱的体积计算填充密度.在模拟柱的顶端和底端分别装入纱网保证布水均匀性.从模拟柱底端进水直至饱和,通过通入水的体积和模拟柱石英砂的填充体积计算各种介质的孔隙度.填充完毕后,向模拟柱中通入高纯氮气 15min,以去除其中的氧气.模拟柱参数见表 1.

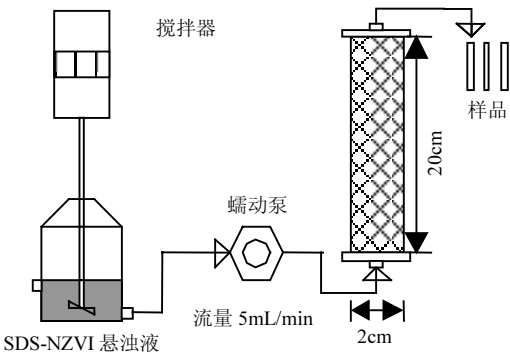


图 1 实验装置示意
Fig.1 Schematic of column experiment

表 1 模拟柱实验条件及参数 θ

Table 1 Experimental conditions and different parameters for column experiments	
项目	数值
模拟柱长和直径(cm)	20,2
NZVI 初始浓度(g/L)	2.8
SDS 质量浓度 (%)	0.25
达西流速(cm/min)	1.59
多孔介质粒径(mm)	0.25~0.5, 0.5~0.9, 0.9~1.4
孔隙度	0.38 (0.25~0.5mm), 0.41 (0.5~0.9mm), 0.43 (0.9~1.4mm)
石英砂填充密度(g/cm ³)	1.449(0.25~0.5mm), 1.465 (0.5~0.9mm), 1.482 (0.9~1.4mm)

模拟柱实验步骤:选择搅拌速度为 3000r/min,表面活性剂浓度 0.25%。通过蠕动泵向 3 个不同介质模拟柱中以液体流量为 5mL/min 的速度泵入 7PVs(pore volume)NZVI 悬浊液、SDS-NZVI 悬浊液和 NZVI 负载泡沫。探究出水中 NZVI 的相对浓度变化以及模拟柱介质中 NZVI 的空间分布情况。

2 结果和讨论

2.1 NZVI 的表征

图 2 是 NZVI 颗粒的 X 射线衍射(XRD)图谱。由图 2 可知,30~90°的 2θ 在 44.75°和 82.6°出现体心立方为 $\alpha\text{-Fe}^0$ 的(110)晶面和(211)晶面弥散衍射峰,由于 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 均在 2θ 为 35.32°有衍射峰并不能较好的区分,因此这些次级峰对应的均是铁的氧化物。对照相应的标准谱图可知,实验室制备的纳米铁主要成分为 $\alpha\text{-Fe}^0$ 。

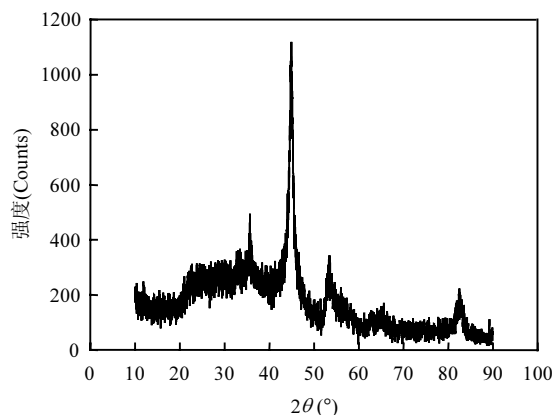


图 2 NZVI 颗粒的 XRD 图谱

Fig.2 XRD pattern of NZVI particles

SDS 改性 NZVI 颗粒透射电镜(TEM)如图 3 所示。大部分 NZVI 颗粒尺寸介于 20~100nm 之间。当 SDS 浓度为 0 时,由于 NZVI 颗粒间磁吸引力及范德华力作用,NZVI 颗粒团聚成热力学稳定性较强的链状或块状结构。然而,当加入 SDS 时,NZVI 颗粒表层包覆透明薄膜,从而使 NZVI 颗粒较均匀的分散于 SDS 溶液中,由此可知,SDS 可以有效抑制 NZVI 颗粒的团聚。

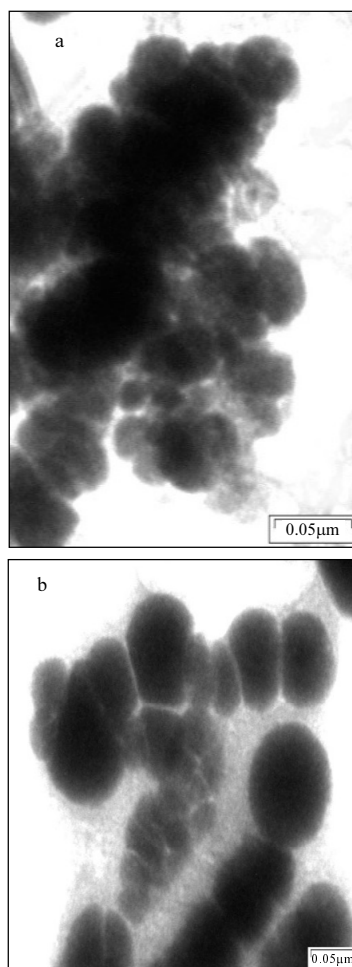


图 3 NZVI 颗粒在不同 SDS 浓度下的透射电镜(TEM)

Fig.3 TEM images of (a) bare NZVI particles; (b) NZVI particles with 0.25% SDS

a. 0%; b. 0.25%

2.2 NZVI 在不同载体中的沉降性能

2.2.1 NZVI 在水和 SDS 溶液中的沉降性能 NZVI 在溶液中的沉降实验表征 NZVI 的稳定性。在该实验中,吸光度的变化主要是由于 NZVI 颗粒的团聚形成较大颗粒沉降,使悬浊液中 NZVI 数量降低,从而反映了 NZVI 颗粒的沉降性能。图 4 表示当 SDS 浓度分别为 0%和 0.25%时,悬浊液的相对吸光度随时间变化曲线。由图 4 可知,当不添加 SDS 时,NZVI 颗粒在磁吸引力和范德华引力作用下迅速团聚并在重力作用下沉降,吸光度在 10min 之内迅速降低至原来的 20%。相反,当 SDS 浓度为 0.25%时,在初始 6min 中,NZVI

颗粒的稳定性较强,全部颗粒均匀分布在悬浊液中.在 6~20min 之间,相对吸光度迅速下降而后维持在 50%基本保持不变.该现象在图 3 中已有体现,当不添加 SDS 时,NZVI 颗粒团聚形成块状结构,当 SDS 存在时,NZVI 颗粒的分散性和稳定性均大大增加,此时 SDS 包覆在 NZVI 颗粒的表面,使 NZVI 颗粒之间的空间位阻、静电斥力增加,从而抑制 NZVI 颗粒的团聚.本研究的实验结果与前人的研究多种聚合物表面改性 NZVI 颗粒,并提高颗粒分散性和稳定性的结果类似^[22-23].

2.2.2 NZVI 在 SDS 泡沫中的沉降实验以及泡沫对 NZVI 的携带能力 不同搅拌速度下,NZVI 在泡沫液膜中的浓度介于 1.9~2.6g/L 之间,相当于初始浓度(≈2.8g/L)的 67.9%~92.9%,由此可见,大部分的初始 NZVI 颗粒通过搅拌作用转移至泡沫液膜中.然而,3 种搅拌速度下,泡沫中 NZVI 的浓度以及 NZVI 在泡沫中分布的均匀性并不相同.由表 2 可知,当搅拌速度是 2000r/min 时,泡沫液膜中的 NZVI 浓度与初始浓度的比值介于 64.3%~75%之间,当搅拌速度为 3000r/min 和 4000r/min 时,该比值分别介于 89.3%~92.95%和 64.3%~78.6%之间.对于 2000r/min,由于搅拌速度较低以及 NZVI 重力作用,导致一部分 NZVI 颗粒沉积于容器底部,该现象在实验过程中肉眼可见.对于 4000r/min,NZVI 颗粒在较强的离心作用下转移至容器壁上,使容器壁颜色变成黑色.由表 2 可见,当搅拌速度为 3000r/min 时,泡沫中 NZVI 浓度较接近于初始 NZVI 浓度,NZVI 颗粒在泡沫中的均匀性较好,因此选择 3000r/min 作为后续实验的搅拌速度.

为探究 NZVI 在泡沫中的沉降特性,分别在停止搅拌后 0,3,6,9,12min 取位于上、中、下 3 层(每层 4 个平行样品)泡沫样品并分析其中 NZVI 含量变化.由图 5 可知,0min 时,NZVI 在整个容器中的分布较均匀.初始 6min 内,由于泡沫破裂和排液较迅速,导致上层和中层内的 NZVI 量迅速降低,此时下层 NZVI 含量出现较小幅度升高.在 6~12min 时,泡沫破裂和排液进入缓慢期,因此 3 层中泡沫的含量维持在相对稳定状态.究其原因主要是由于上、中两层泡沫破裂释放的

NZVI 大部分随液体进入容器底部,下层中 NZVI 补给量远远小于上两层的减少量.

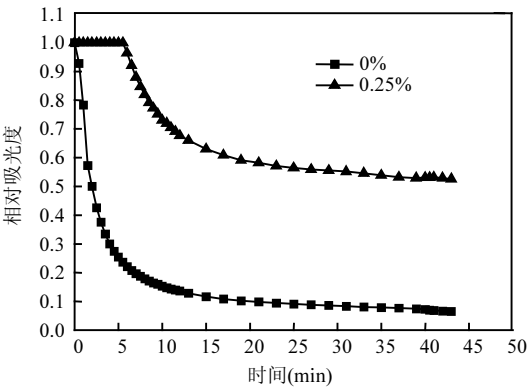


图 4 NZVI 在水和 SDS 溶液中的沉降曲线

Fig.4 The sedimentation curves of NZVI in water and SDS solution

表 2 SDS 泡沫对 NZVI 的携带能力

Table 2 The foam ability to carry NZVI particles

搅拌速度(r/min)	位置	0.25%
		泡沫中 NZVI 浓度(g/L)
2000	上层	1.9
	中层	2.1
	下层	1.8
3000	上层	2.5
	中层	2.6
	下层	2.6
4000	上层	2.0
	中层	1.8
	下层	2.2

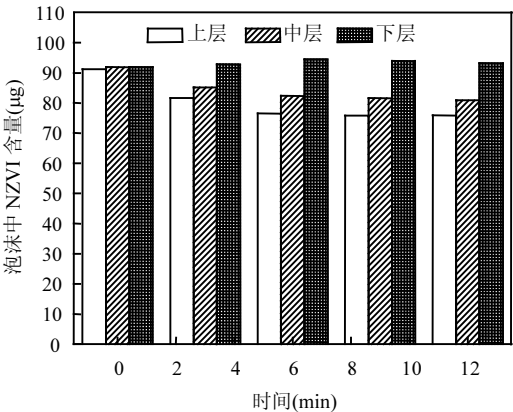


图 5 3000r/min 时,NZVI 含量随排液时间的变化

Fig.5 The NZVI content in foams with the drainage of foams at 3000r/min

2.3 不同载体携带 NZVI 在多孔介质中迁移特征

2.3.1 NZVI 在 0.9~1.4mm 粒径介质中的迁移特性

图 6 表示出水中 NZVI 的相对浓度 C/C_0 随进水体积的变化曲线以及注入体积为 7PV 时,NZVI在介质中的空间分布.由图 6a 可知,对于 SDS-NZVI 悬浊液和 NZVI 负载泡沫,初始出水 (1.5PV)中 C/C_0 分别是 22.6%和 58.2%,远大于 NZVI 悬浊液注入时初始出水中 C/C_0 值.当 NZVI 悬浊液注入时, C/C_0 缓慢增大,直至 7PV 时, C/C_0 达到 0.546,介质中 NZVI 的分布较均匀,由此可见,在 0.9~1.4mm 介质中,NZVI 悬浊液是以推流的方式前进.对于 SDS-NZVI 悬浊液, C/C_0 在注入体积 5.5PV 时迅速升高至 0.921,随后缓慢下降.主要原因是在模拟柱入口端介质孔隙中聚集大量 NZVI 颗粒(图 6b),当持续注入时,由于 NZVI 颗粒间范德华引力以及磁吸引力作用,NZVI 颗粒被截留在模拟柱底端,从而使 5.5PV 后 NZVI 相对浓度下降.对于 NZVI 负载泡沫,由于泡沫的主体为气体,因此 NZVI 在较短时间较少液体体积 (0.68PV)穿透模拟柱,随着泡沫持续注入,NZVI 相对浓度逐渐降低.有研究表明,当包气带中含水率小于临界含水率(>30%)时,介质颗粒之间的连续水膜断裂,形成包裹在介质颗粒周围的较薄液膜,此时液膜厚度小于纳米颗粒的直径,当纳米颗粒经过介质时,就吸附在介质的液膜上,该现象称作薄膜滞留^[24].泡沫注入时的介质含水率小于临界含水率,因此由于薄膜滞留的拦截作用,使大量 NZVI 颗粒残留在模拟柱底端 6cm 内,持续注入时,出水中 NZVI 相对浓度逐渐降低.此外,由于较粗介质的孔隙较大,泡沫在孔隙中的运移速率小,此时气体对 NZVI 的拖拽力并不能克服薄膜滞留力,因此使 NZVI 在介质中的迁移受阻.

由图 6b 可知,对于 NZVI 悬浊液,NZVI 在模拟柱中的分布较均匀,约为 3000mg/kg,此时 NZVI 的残留率为 70.6%.对于 SDS-NZVI 悬浊液和 NZVI 负载泡沫,NZVI 在注入口处大量积累, NZVI 在模拟柱中的迁移均匀性较差,然而其在模拟柱中的残留率仅为 28.4%和 54.8%(表 3).如表 3 所示,模拟柱 3#、6#和 9#表明在 0.9~1.4mm 介质中,NZVI 的回收率分别是 91.5%、92.6%和 94.3%,NZVI 的出流

率关系满足:SDS-NZVI 悬浊液>SDS 负载泡沫>NZVI 悬浊液.因此,SDS 溶液和 SDS 泡沫在一定程度上较水促进了 NZVI 在多孔介质中的迁移.

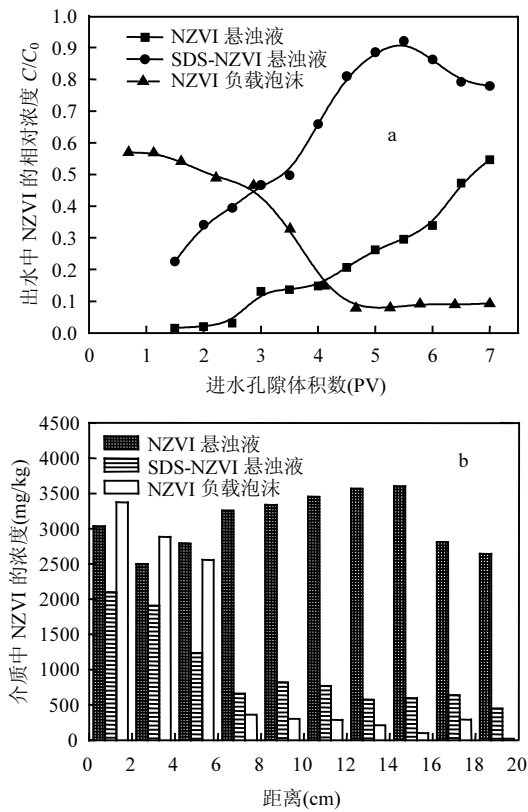


图 6 介质粒径为 0.9~1.4mm 时,出水中 NZVI 相对浓度曲线及介质中 NZVI 空间分布

Fig.6 The relative concentration of NZVI in effluent and the spatial distribution of NZVI in media in 0.9~1.4mm diameter sand

表 3 模拟柱 NZVI 质量平衡

Table 3 The mass recoveries of NZVI in columns

编号	输送载体	SDS 浓度 (%)	粒径 (mm)	溢出率 (%)	残留率 (%)	回收率 (%)
1	水	0	0.25~0.5	6.5	91.2	98.7
2			0.5~0.9	17.4	79.0	96.4
3			0.9~1.4	20.9	70.6	91.5
4	SDS 溶液	0.25	0.25~0.5	10.5	69.7	80.2
5			0.5~0.9	70.9	24.4	95.3
6			0.9~1.4	64.2	28.4	92.6
7	SDS 泡沫	0.25	0.25~0.5	24.6	61.1	85.7
8			0.5~0.9	53.9	39.5	93.4
9			0.9~1.4	39.5	54.8	94.3

2.3.2 NZVI 在 0.5~0.9mm 粒径介质中的迁移特性

图 7 表示当 SDS 浓度为 0.25% 时, NZVI 在水、SDS 溶液和 SDS 泡沫 3 种载体携带下, 模拟柱出水 and 介质中 NZVI 含量变化. 由图 7 可知, 对于 NZVI 悬浊液, 当注入体积为 1.5PV 时, 出水中 NZVI 浓度为 0, 注入 2PV 时, 少量 NZVI 迁移出且出水中 C/C_0 仅为 0.0027, 随后持续升高, 直至注入体积为 7PV 时, C/C_0 仅为初始浓度的 0.32. 对于 SDS-NZVI 悬浊液, 当注入体积为 1.5PV 时, C/C_0 达到 0.28, 随着悬浊液的持续注入, 在 5PV 前, 出水中 C/C_0 缓慢增加, 5PV 以后则迅速增加, 直至 7PV 时, C/C_0 达到 0.89. 当注入 NZVI 负载泡沫时, 注入液体体积为 0.9PV 时, C/C_0 即达到 0.30, 并且有稳定升高的趋势.

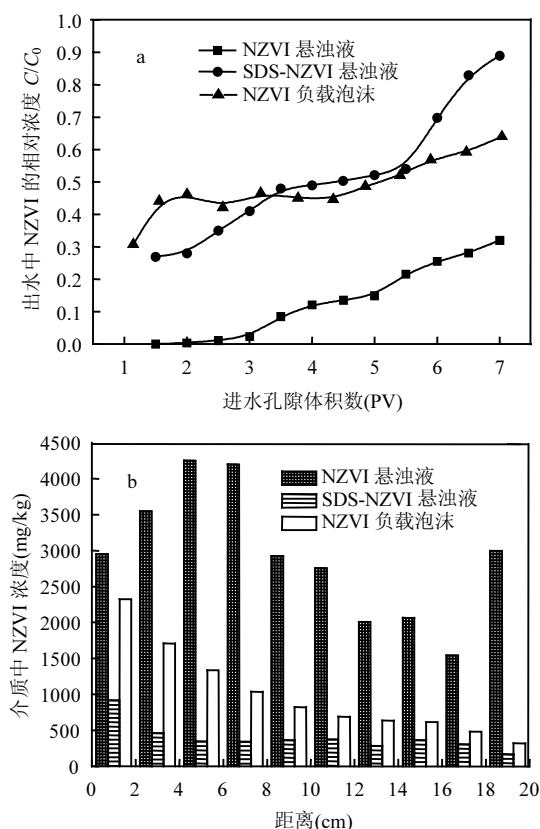


图 7 介质粒径为 0.5~0.9mm 时, 出水中 NZVI 相对浓度曲线及介质中 NZVI 空间分布

Fig.7 The relative concentration of NZVI in effluent and the spatial distribution of NZVI in media in 0.5~0.9mm diameter sand

如图 7a 所示, 当 SDS-NZVI 悬浊液与 NZVI 负载泡沫注入时, 在测定范围内, 出水中 C/C_0 均高于 NZVI 悬浊液注入时 C/C_0 值. 主要原因是: 在多孔介质中, 影响 NZVI 运移的因素主要是介质和纳米颗粒之间的范德华力和静电力、悬浊液在介质中的拖拽力以及水气之间的界面张力. 拖拽力促进纳米颗粒在介质中运移, 但水气之间界面张力促使纳米颗粒残留在介质表面. 当加入表面活性剂时, 水气之间的界面张力降低, 从而降低了 NZVI 在介质中的残留. 虽然泡沫中液体量较少, 有限的降低了水气之间界面张力, 但是由于泡沫中的气体的速率远远大于液体的速率, 因此其在介质中的拖拽力也促进纳米颗粒的运移^[23].

由图 7b 可知, NZVI 在模拟柱底端 6cm 范围内的残留率为 51.1%, 距离注入点越远介质中 NZVI 含量越低, 此时 NZVI 在介质中的残留率是 79.0%, 溢出率是 17.4%. 由表 3 所示, 当 NZVI 负载泡沫注入时, 介质中 NZVI 含量随着悬浊液注入方向而逐渐降低, NZVI 在介质中的残留率为 39.5%, 溢出率是 53.9%. 对于 SDS-NZVI 悬浊液, 介质中 NZVI 均匀分布于模拟柱中, 在介质中的残留率是 24.4%, 溢出率是 70.9%. 由此可见, 在 0.5~0.9mm 介质中, 当 SDS 溶液和 SDS 泡沫作为运输 NZVI 的载体时 NZVI 的出流量大大增加, NZVI 在介质中的空间分布更均匀. 在相同注入量时, SDS 溶液中 NZVI 迁移距离大于泡沫中 NZVI 的迁移距离大于 NZVI 悬浊液中 NZVI 的迁移距离.

2.3.3 NZVI 在 0.25~0.5mm 粒径介质中的迁移特性

图 8 表示当 SDS 浓度为 0.25% 时, NZVI 在水、SDS 溶液和 SDS 泡沫 3 种载体携带下, 出水和介质中 NZVI 含量变化. 由图 8a 可知, NZVI 悬浊液注入时, 出水中 NZVI 相对浓度 C/C_0 随进水体体积的增大而增大, 直至 6PV 时, C/C_0 达最大值 0.173, 而后基本不变. 对于 SDS-NZVI 悬浊液, 初始 3PV, 出水中 C/C_0 逐渐升高至 0.268, 在 3~4PV 期间基本保持不变, 持续注入体积大于 4PV, 出水中 C/C_0 呈下降趋势. 主要是由于介质中残留的 NZVI 对注入的 NZVI 具有截留作用, 此时 NZVI

前进的拖拽力并不能克服 NZVI 颗粒之间的静电引力,从而导致 NZVI 颗粒均匀的残留在介质中,出水中 NZVI 浓度下降.对于 SDS 负载泡沫,出水中 C/C_0 逐渐升高,直到注入体积 6.5PV 时, C/C_0 达到0.386.由此可见,SDS 溶液和 SDS 泡沫与水相较均有效促进 NZVI 在模拟柱中的迁移.

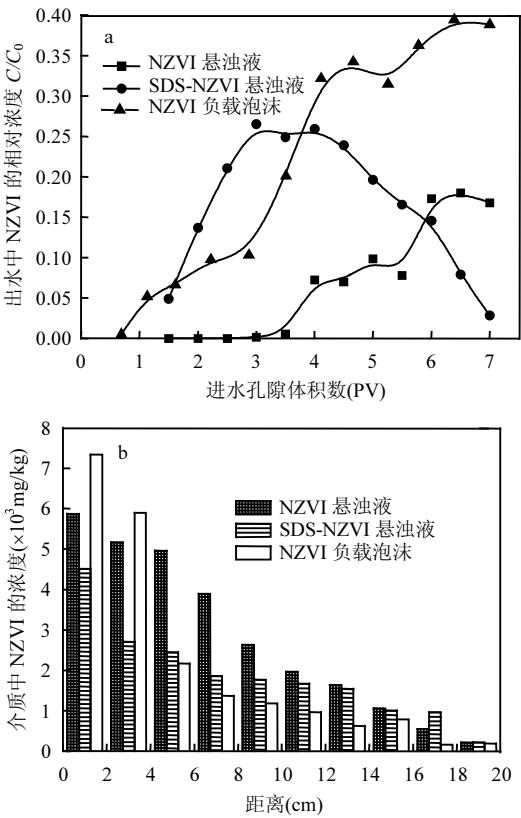


图8 介质粒径为 0.25~0.5mm 时,出水 NZVI 相对浓度曲线及介质中 NZVI 空间分布
Fig.8 The relative concentration of NZVI in effluent and the spatial distribution of NZVI in media in 0.25~0.5mm diameter sand

由图 8b 所示,NZVI 在介质中的含量随注入方向逐渐降低,NZVI 悬浊液与 SDS-NZVI 悬浊液注入时,NZVI 主要截留在模拟柱底部 10cm 的范围,NZVI 负载泡沫注入时,NZVI 在模拟柱底部 4cm 内的残留量占总残留量的 70%,由此可知,SDS 泡沫在促进介质中 NZVI 均匀分布性弱于 SDS 溶液与水.

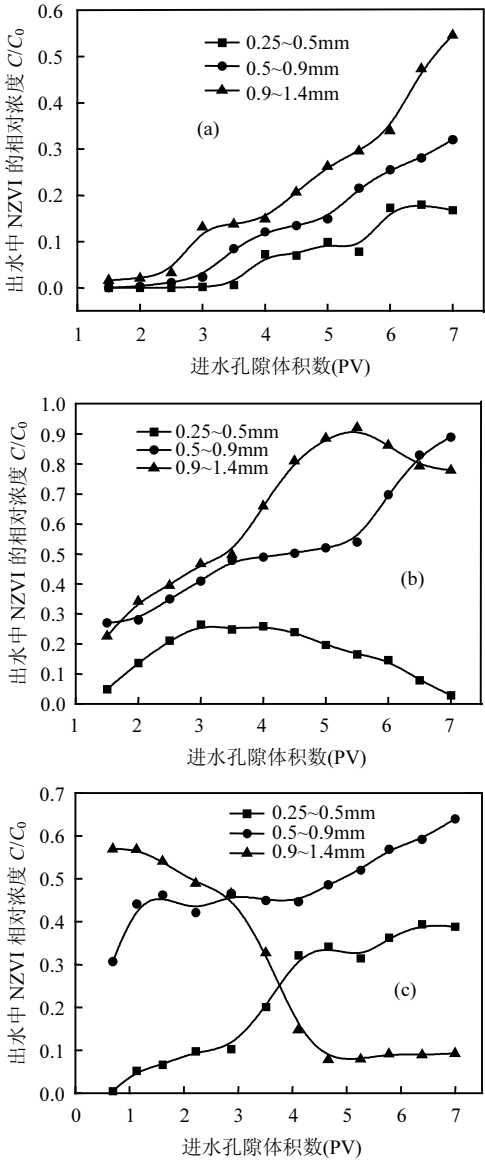


图9 3 种粒径介质中,NZVI 悬浊液注入时 (a),SDS-NZVI 悬浊液注入时(b),NZVI 负载泡沫注入时 (c),出水中 NZVI 的相对浓度曲线
Fig.9 The relative concentrations of NZVI in effluent under bare NZVI suspension, SDS-NZVI suspension, and NZVI-laden foam injection in the three diameters sand size

2.3.4 NZVI 在不同介质中迁移特性比较 图 9a、b、c 分别表示 NZVI 悬浊液、SDS-NZVI 悬浊液和 NZVI 负载泡沫在 3 种不同粒径介质中迁移特性.由图 9a 可知,当注入 NZVI 悬浊液时,

出水中 NZVI 的相对浓度 C/C_0 满足以下关系: $0.9\sim 1.4\text{mm} > 0.5\sim 0.9\text{mm} > 0.25\sim 0.5\text{mm}$ 。结合图 6b、7b 与 8b 可知,与 $0.9\sim 1.4\text{mm}$ 和 $0.5\sim 0.9\text{mm}$ 粒径介质相比,在水载体作用下,NZVI 在 $0.25\sim 0.5\text{mm}$ 介质中的分布不均匀,NZVI 总残留率达 91.2%,此时模拟柱底端 8cm 范围截留大于 90%的 NZVI 颗粒(图 8b)。对于 SDS-NZVI 悬浊液,出水中 NZVI 的相对浓度 C/C_0 在不同介质中的变化规律亦满足以下关系: $0.9\sim 1.4\text{mm} > 0.5\sim 0.9\text{mm} > 0.25\sim 0.5\text{mm}$ 。这 3 种介质中,NZVI 分布的均匀性相差不大,然而与 NZVI 悬浊液相较,NZVI 分布均匀性增强。如图 9c 所示,对于 $0.5\sim 0.9\text{mm}$ 介质,出水中 NZVI 相对浓度大于其他 2 种介质中 NZVI 的相对浓度,并呈逐渐升高趋势。如图 8b 所示,超过 70%的 NZVI 残留在模拟柱底端,但由于较细介质孔隙小,孔隙流速较大,泡沫中气流的速度远远大于较粗介质中气流速度,因此 NZVI 在泡沫的携带作用下克服静电引力以及范德华力的作用实现更好地迁移。

3 结论

3.1 对于 NZVI 悬浊液,NZVI 在 $0.25\sim 0.5\text{mm}$ 介质中的残留率最大, $0.5\sim 0.9\text{mm}$ 其次, $0.9\sim 1.4\text{mm}$ 最小,不同介质中 NZVI 迁移的均匀性关系满足 $0.9\sim 1.4\text{mm} > 0.5\sim 0.9\text{mm} > 0.25\sim 0.5\text{mm}$ 。对于 SDS-NZVI 悬浊液,NZVI 在 $0.25\sim 0.5\text{mm}$ 介质中残留率最大,其次是 $0.9\sim 1.4\text{mm}$ 与 $0.5\sim 0.9\text{mm}$,NZVI 在介质中分布均匀性关系为 $0.5\sim 0.9\text{mm} > 0.9\sim 1.4\text{mm} > 0.25\sim 0.5\text{mm}$;对于 NZVI 负载泡沫,NZVI 的迁移速度较 NZVI 悬浊液与 SDS-NZVI 悬浊液最大,在 $0.25\sim 0.5\text{mm}$ 、 $0.5\sim 0.9\text{mm}$ 和 $0.9\sim 1.4\text{mm}$ 介质中的残留率分别为 61.1%、39.5%和 54.8%,在研究范围内,NZVI 在 $0.5\sim 0.9\text{mm}$ 介质中分布均匀性最好, $0.25\sim 0.5\text{mm}$ 其次, $0.9\sim 1.4\text{mm}$ 均匀性最差。

3.2 在研究的 3 种介质中,SDS 溶液和 SDS 泡沫较水均有效促进了 NZVI 的运移。对于 $0.9\sim 1.4\text{mm}$ 介质,SDS 溶液对 NZVI 迁移的促进作用较 SDS 泡沫更明显,对于 $0.25\sim 0.5\text{mm}$ 介质,SDS 泡沫对 NZVI 迁移的促进作用较 SDS 溶

液更大,对于 $0.5\sim 0.9\text{mm}$ 介质,SDS 泡沫和 SDS 溶液较水均有效促进 NZVI 在介质中的运移。

参考文献:

- [1] 苏 燕,赵勇胜,赵 妍,等.工业铁屑(零价铁)还原硝基苯影响因素研究 [J]. 中国环境科学,2012,32(8):1452-1455.
- [2] Elliott D W, Zhang W X. Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment [J]. Environmental Science and Technology, 2001,35:4922-4926.
- [3] Li L, Fan M, Brown R C, Van L J (Hans), et al. Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: a review [J]. Critical Review Environmental Science and Technology, 2006,36:405-431.
- [4] Zhang W, ElliottDW. Applications of iron nanoparticles for groundwater remediation [J]. Remediation, 2006,16:7-21.
- [5] Quinn J, Geiger C, Clausen C, et al. Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron [J]. Environmental Science and Technology, 2005,39:1309-1318.
- [6] Elliott D W, Lien H L, Zhang, W X. Degradation of lindane by zero-valent iron nanoparticles [J]. Journal of Environmental Engineering, 2009,135:317-324.
- [7] Xiong Z, Zhao D, Pan G. Rapid and complete destruction of perchlorate in water and ion-exchange brine using stabilized zero-valent iron nanoparticles [J]. Water Research, 2007,41(15): 3497-3505.
- [8] Chen X, Yao X Y, Yu C N, et al. Hydrodechlorination of polychlorinated biphenyls in contaminated soil from an e-waste recycling area, using nanoscale zerovalent iron and Pd/Fe bimetallic nanoparticles [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2014,21:5201-5210.
- [9] Song H, Carraway E R. Reduction of chlorinated ethanes by nano sized zero-valent iron: kinetics, pathways, and effects of reaction conditions [J]. Environmental Science and Technology, 2005,39: 6237-6245.
- [10] Kanel S R, Manning B, Charlet L, et al. Removal of arsenic(III) from groundwater by nanoscale zero-valent iron [J]. Environmental Science and Technology, 2005,39:1291-1298.
- [11] Schrick B, Hydutsky B W, Blough J L, et al. Delivery vehicles for zero-valent metal nano-particles in soil and groundwater [J]. Chemical Materials, 2004,16:2187-2193.
- [12] HeF, Zhao D, Paul C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones [J]. Water Research, 2010, 44:2360-2370.
- [13] Johnson R L, Nurmi J T, Johnson G S O, et al. Field-Scale transport and transformation of carboxymethylcellulose-

- stabilized nano zero-valent iron [J]. *Environmental Science and Technology*, 2013,47:1573-1580.
- [14] Kanel S R, Nepal D, Manning B, et al. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic (III) remediation [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2007,9:725-735.
- [15] Enzien M V, Michelsen D L, Peters R W, et al. Enhanced in situ bioremediation using foams and oil aphrons [J]. in: *Proceedings of the 3rd International Symposium In Situ and On-Site Reclamation*, San Diego. 1995.
- [16] Jeong S W, Corapcioglu M Y. Physical model analysis of foam-TCE displacement in porous media. *AIChE J*, 2003, 49:782-788.
- [17] Jeong S W, Corapcioglu M Y, Roosevelt S E. Micromodel study of surfactant foam remediation of residual trichloroethylene [J]. *Environmental Science and Technology*, 2000,34:3456-3461.
- [18] Zhong L R, Qafoku N P, Szecsody J E, et al. Foam delivery of calcium polysulfide to the vadose zone for chromium (VI) immobilization: A laboratory evaluation [J]. *Vadose Zone Journal*, 2009,8:976-985.
- [19] Shen X, Zhao L, Zhong L R, et al. Foam, a promising vehicle to deliver nanoparticles for vadose zone remediation [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,186:1773-1780.
- [20] Raychoudhury T, Tufenkji N, Ghoshal S. Straining of polyelectrolyte-stabilized nanoscale zero valent iron particles during transport through granular porous media [J]. *Water research*, 2014,50:80-89.
- [21] Sun Y P, Li X Q, Zhang W X, et al. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007,308:60-66.
- [22] Phenrat T. Stabilization of aqueous nanoscale zero valent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2008, 10(5):795-814.
- [23] Saleh N, Sirk K, Liu Y, et al. Surface modifications enhance nanoiron transport and NAPL targeting in saturated porous media [J]. *Environmental Engineering Science*, 2007,24:45-57.
- [24] Wan J, Tokunaga T K. Filming straining of colloids in unsaturated porous media: conceptual model and experimental testing [J]. *Environmental Science and Technology*, 1997,31:2413-2420.

作者简介: 苏 燕(1986-),女,山东菏泽人,吉林大学博士研究生,主要从事污染场地控制与修复方向.发表论文 6 篇.

《中国环境科学》影响因子学科排名连续三年第一

根据中国科学技术信息研究所 2014 年 9 月份发布的《2014 年版科技期刊引证报告(核心版)》,《中国环境科学》核心影响因子 1.458,学科排名继续位居第一.

《中国环境科学》编辑部