

黄黎粤, 丁竹红, 胡 忻, 等. 纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移研究[J]. 江苏农业科学, 2019, 47(19): 284–290.  
doi:10.15889/j.issn.1002-1302.2019.19.064

# 纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移研究

黄黎粤<sup>1</sup>, 丁竹红<sup>1</sup>, 胡 忻<sup>2</sup>, 陈逸琚<sup>2</sup>

(1. 南京工业大学环境学院, 江苏南京 211816; 2. 南京大学现代分析中心, 江苏南京 210093)

**摘要:**以纳米氧化铜为研究对象, 研究其在饱和石英砂柱中的运移规律。首先, 对纳米氧化铜和土壤胶体进行扫描电镜(scanning electron microscope, 简称 SEM)、X 射线衍射(X-ray diffraction, 简称 XRD)以及动态光散射(dynamic light scattering, 简称 DLS)等一系列的表征分析。然后, 利用石柱运移试验研究流速( $u_0 = 1, 3, 5 \text{ mL/min}$ )、初始溶质浓度( $C_0 = 5, 20, 50 \text{ mg/L}$ )、酸碱性(pH 值 = 5, 7, 9)、NaCl 浓度( $C_{\text{NaCl}} = 0.1, 1, 10 \text{ mmol/L}$ )以及土壤胶体(粒径为 0~200、200 nm~1  $\mu\text{m}$ 、1~2  $\mu\text{m}$ )对纳米氧化铜在饱和石英砂柱中运移能力的影响。结果发现, 流速越快, 初始浓度越高, NaCl 浓度越高, 纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移能力越强, 碱性条件下的运移能力大于酸性条件下的运移能力。并且在大多数条件下, 粒径越大的土壤胶体对纳米氧化铜运移能力的促进作用越大。

**关键词:**纳米氧化铜; 土壤胶体; 石英砂柱; 运移

**中图分类号:** X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-1302(2019)19-0284-07

随着纳米金属氧化物在各个行业中的应用<sup>[1-2]</sup> 越来越多, 纳米金属氧化物不可避免地被释放<sup>[2-3]</sup> 到环境中。由于纳米金属氧化物的环境危害<sup>[3]</sup> 和毒性效应<sup>[4]</sup> 会造成一定的危害, 而且纳米金属氧化物本身对很多污染物均有一定的吸附作用<sup>[5-6]</sup>, 这就导致纳米金属氧化物在环境中运移的同时还会使其他污染物一起运移, 导致污染加重。大量研究发现, 纳米金属氧化物在环境中的运移主要是以土壤和地下水作为介质来进行的, 因此, 研究纳米金属氧化物在土壤和地下水中的运移规律成为研究纳米金属氧化物在环境中运移规律的重点<sup>[7-8]</sup>。

由于土壤和地下水系统的组成和结构十分复杂, 很难完全还原真实环境中纳米金属氧化物在土壤和地下水系统中的

运移情况<sup>[9]</sup>, 一般都是通过实验室模拟来完成对纳米金属氧化物运移的研究<sup>[10-12]</sup>。近年来, 大部分研究人员都是通过研究纳米金属氧化物在多孔介质中的运移情况来模拟其在土壤和地下水系统中的运移情况<sup>[13-14]</sup>。纳米金属氧化物在多孔介质中的运移会受到很多因素的影响<sup>[15]</sup>, 国内外的研究人员也对其中的规律作了大量的研究<sup>[16-17]</sup>。研究发现, 提高流速, 可使纳米二氧化钛在多孔介质中的运移能力增强, 当背景溶液的离子强度低于 6 mmol/L 时, 纳米二氧化钛可以全部在多孔介质中穿透, 流速的变化影响了纳米二氧化钛在运移时的沉积效果和接触效率; 纳米氧化锌在 pH 值 = 9.1 时运移能力最弱, 在 pH 值 = 4 时流出液中的锌元素贡献中大部分为锌离子, 而 pH 值 = 10 时大部分为纳米氧化锌; 纳米氧化锌在离子强度较低(0.2~2 mmol/L  $\text{CaCl}_2$  和 2~6 mmol/L NaCl)时的沉降效果基本不变; 在离子强度较高(3 mmol/L  $\text{CaCl}_2$  和 12 mmol/L~25 mmol/L NaCl)时, 纳米氧化锌的沉降效果变强, 并且背景溶液为  $\text{CaCl}_2$  时的变化更加显著<sup>[18-20]</sup>。综上所述, 选择纳米金属氧化物中研究较少的纳米氧化铜作为研究对象, 研究流速、初始浓度、酸碱性、NaCl 浓度以及土壤胶体

收稿日期: 2018-06-18

基金项目: 国家自然科学基金(编号: 21677075)。

作者简介: 黄黎粤(1990—), 男, 湖北宜昌人, 硕士研究生, 研究方向为土壤修复。E-mail: 1833298876@qq.com。

通信作者: 丁竹红, 博士, 教授, 主要从事重金属污染行为及治理研究。E-mail: dzhuohong@njtech.edu.cn。

particle-size distribution; a fractal approach[J]. Soil Science, 1998, 163(3): 171–179.

[7] 杨培岭, 罗远培, 石元春. 用粒径的重量分布表征的土壤分形特征[J]. 科学通报, 1993, 38(20): 1896–1899.

[8] 缪驰远, 汪亚峰, 魏 欣, 等. 黑土表层土壤颗粒的分形特征[J]. 应用生态学报, 2007, 18(9): 1987–1993.

[9] 谢贤健. 不同岩性风化物分形特征及其与渗透系数关系研究[J]. 水土保持研究, 2017, 24(5): 204–208.

[10] 赵 来, 吕成文. 土壤分形特征与土壤肥力关系研究: 以皖南地区水稻土为例[J]. 土壤肥料, 2005(6): 7–11.

[11] 中华人民共和国水利部. 土工试验方法标准: GB/T 50123—1999[S]. 北京: 中华计划出版社, 1999: 77–81.

[12] Tyler S W, Wheatcraft S W. Fractal scaling of soil particle size distribution: analysis and imitations[J]. Soil Science Society of

America Journal, 1992, 56(2): 362–369.

[13] 王效渊, 马富丽, 白晓红. 基于分形理论的黄土击实后粒度分布的试验研究[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(32): 154–158.

[14] 王 贤, 张洪江, 程金花, 等. 重庆四面山几种林地土壤颗粒分形特征及其影响因素[J]. 水土保持学报, 2011, 25(3): 154–159.

[15] 张世熔, 邓良基, 周 倩, 等. 耕层土壤颗粒表面的分形维数及其与主要土壤特性的关系[J]. 土壤学报, 2002, 39(2): 221–226.

[16] 樊贵盛, 邢日县, 张明斌. 不同级配砂砾石介质渗透系数的试验研究[J]. 太原理工大学学报, 2012, 43(3): 373–378.

[17] 韩兆迎, 朱西存, 刘 庆, 等. 黄河三角洲土壤有机质含量的高光谱反演[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(6): 1545–1552.

[18] 董莉丽, 杨 波, 李晓华. 地形条件对汉康陵封土土壤属性的影响[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(36): 35–42.

对其在饱和石英砂柱中运移能力的影响,以揭示其在饱和石英砂柱中的运移规律。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

**1.1.1 纳米氧化铜** 试验所用纳米氧化铜粉末购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,粒径规格为 40 nm,纯度为 99.5%。用 NaCl 粉末配制 NaCl 浓度为 1 mmol/L 的背景溶液, pH 值 = 7。称取适量纳米氧化铜粉末添加到背景溶液中得到质量浓度为 20 mg/L 的纳米氧化铜悬浮液。使用超声波细胞破碎仪将所制得的纳米氧化铜悬浮液超声 30 min,得到纳米氧化铜分散液。图 1 是放大 60 000 倍的纳米氧化铜分散液的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, 简称 SEM) (S-3400N II, Hitachi, Japan) 图像,可以看到纳米氧化铜大都呈不规则的椭圆形。与其他纳米颗粒容易发生团聚<sup>[21]</sup>的性质一样,大部分纳米氧化铜颗粒团聚在一起,原本粒径只有 40 nm 左右的纳米氧化铜颗粒的团聚体粒径达到了 200 nm 左右。通过动态光散射 (DLS) 粒度仪 (90plus, BIC, USA) 测得纳米氧化铜分散液中纳米氧化铜颗粒的平均粒径为 218 nm, Zeta 电位为 6.52 mV。图 2 是纳米氧化铜粉末的 X 射线衍射 (XRD) 谱图 (XRD-600 X, Hitachi, Japan), 其中  $2\theta$  为入射光线与反射光线的夹角,可以看到在  $14.2^\circ$ 、 $16.8^\circ$ 、 $26.5^\circ$ 、 $39.7^\circ$  以及  $46.5^\circ$  处有属于氧化铜晶体所特有的衍射峰出现<sup>[22]</sup>。图 3 是纳米氧化铜粉末的傅里叶变换红外 (fourier transform infrared spectrometer, 简称 FT-IR) 光谱图 (NEXUS870, Nicolet, USA), 可以看到在  $1450\text{ cm}^{-1}$  处是 H—O 键的弯曲振动吸收峰,  $900\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是 C—O 键的伸缩振动吸收峰,  $550\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰属于纳米氧化铜的特征吸收带<sup>[23]</sup>。



图1 纳米氧化铜扫描电镜结果

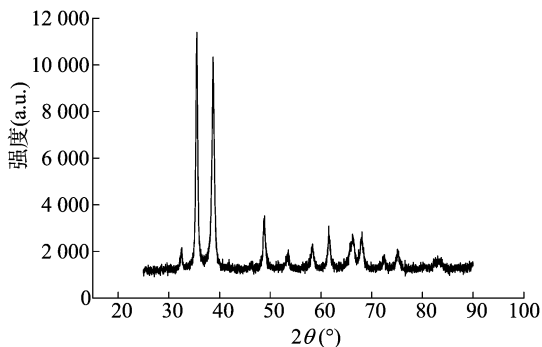


图2 纳米氧化铜 XRD 图谱

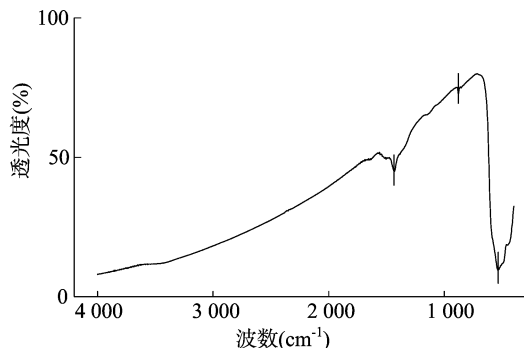


图3 纳米氧化铜红外光谱

**1.1.2 石英砂** 石英砂购于东海远洋石英砂厂,过筛得到粒径为 40~60 目的石英砂。为去除石英砂表面的一些杂质和金属氧化物<sup>[24]</sup>,将浓硝酸与纯水按 1:3 的比例混合后将石英砂置于其中浸泡 48 h,取出后用纯水反复冲洗后烘干备用。

**1.1.3 土壤胶体 (SC)** 制备土壤胶体的原料为江西省鹰潭市的红壤。基于离心法对土壤颗粒进行分级,将土壤样品通过初筛、去有机质和碳酸盐、超声分散、离心分级、浓缩冻干得到粒径分别为 0~200 nm、200 nm~1 μm、1~2 μm 的土壤胶体固体粉末<sup>[25]</sup>。图 4 是土壤胶体的 XRD 能谱,可以看到在 3 种粒径的土壤胶体均在  $19.98^\circ$  (晶面间距  $d = 4.255\text{ Å}$ )、 $26.57^\circ$  (晶面间距  $d = 3.341\text{ Å}$ )、 $35.02^\circ$  (晶面间距  $d = 2.456\text{ Å}$ ) 处有衍射峰的出现,说明土壤胶体中含有石英矿物质<sup>[26]</sup>,且粒径为 1~2 μm 的土壤胶体的衍射峰较粒径为 0~200 nm 和 200 nm~1 μm 的土壤胶体明显,说明其中的石英含量比其他 2 种高。由图 5 可知,在波数为  $3700$ 、 $3600\text{ cm}^{-1}$  处的羟基 (—OH) 伸缩振动峰是高岭石和埃洛石的特征吸收峰,在  $1050$ 、 $900\text{ cm}^{-1}$  处的 Si—O—Si 键和 Si—O—Al 键伸缩振动峰也是高岭石所特有的吸收峰<sup>[27]</sup>。图 6 是放大倍数为 10 000 倍的粒径为 0~200 nm、200 nm~1 μm、1~2 μm 土壤胶体的扫描电子显微镜结果,可以看出土壤胶体大都呈不规则的圆形或方形,与纳米粒子容易团聚的特性一样,大部分土壤胶体也很容易发生团聚,所得到的土壤胶体的粒径基本上是在 0~200 nm、200 nm~1 μm、1~2 μm 之间,与预期相符。按照与制备纳米氧化铜相同的方法制备相同质量浓度的土壤胶体分散液,通过动态光散射粒度仪测定 3 种粒径土壤胶体分散液中 0~200 nm、200 nm~1 μm、1~2 μm 土壤胶体的平均粒径分别为 187、785、1 358 nm, Zeta 电位分别为 -15.2、-10.3、-13.6 mV。3 种土壤胶体各取 1 mg,用浓盐酸消解后定容到 5 mL,利用等离子光谱仪 (Optima 5300DV, PE, USA) 测定其铜含量,结果显示,3 种土壤胶体的铜含量基本一致,均在 8.52 mg/kg 左右。

### 1.2 试验方法

试验地点为南京大学现代分析中心,时间为 2017 年 9—10 月。

**1.2.1 石英砂柱** 试验所用石英砂柱如图 7 所示,柱高为 5 cm,内径为 0.75 cm,由于石英砂柱的体积是一定的,所以将每次充满石英砂柱所用水溶液的体积除以石英砂柱的体积就是孔隙率,测得 3 次平均孔隙率为 0.46。为保证柱子在填充完后不会有气泡滞留在其中,采用湿装法装柱<sup>[28]</sup>。

**1.2.2 柱运移试验** 柱运移试验的流程如图 8 所示,将石英

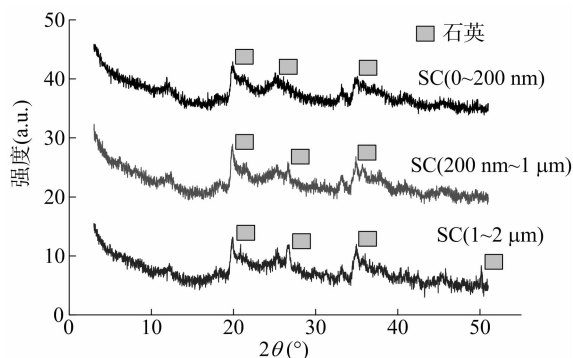


图4 土壤胶体 XRD 能谱图像

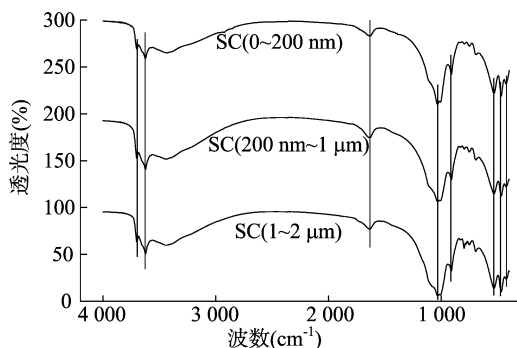


图5 土壤胶体红外光谱

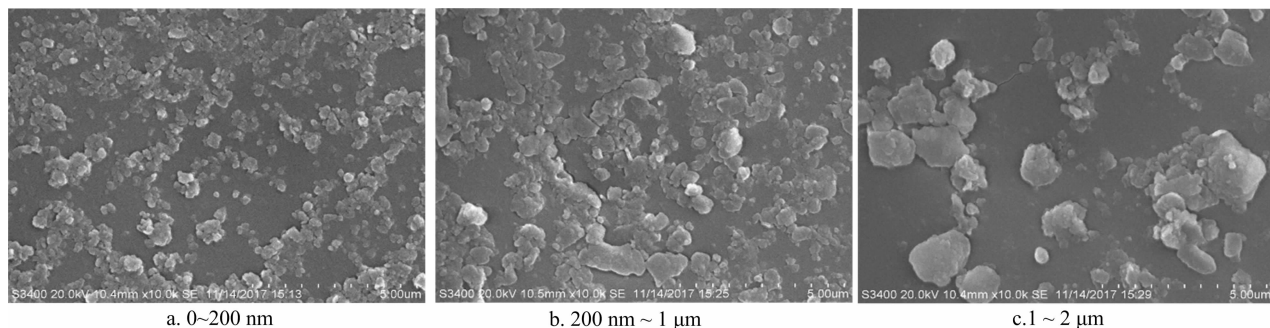


图6 土壤胶体的扫描电镜结果

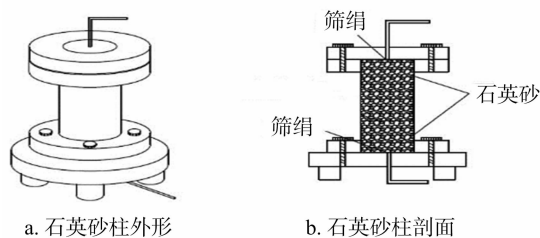


图7 石英砂柱结构

砂柱的两头分别连接蠕动泵和自动样品收集器,先用蠕动泵将 10 个孔隙体积的纯水通入石英砂柱中,用来冲洗石英砂柱中的杂质,同时也可以将蠕动泵的流速调节到试验所需要的流速,结合流速将自动样品收集器的时间设定为每次收集的样品体积为 3 mL。然后将分散好的纳米氧化铜分散液通过蠕动泵通入石英砂柱中,开始收集样品。通过调节蠕动泵,制备不同质量浓度的纳米氧化铜分散液,用 NaOH 和 HCl 溶液调节背景溶液的 pH 值,制备不同 NaCl 浓度的背景溶液来考察流速、初始浓度、酸碱性、NaCl 浓度对纳米氧化铜在石英砂

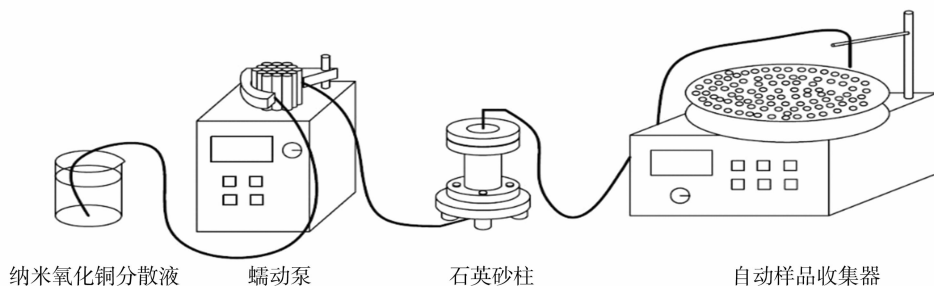


图8 柱运移试验流程

柱中运移的影响。通过在不同酸碱度和 NaCl 浓度的背景溶液中加入与纳米氧化铜等质量的土壤胶体,考察在不同条件下土壤胶体对纳米氧化铜在石英砂柱中运移的影响。

### 1.3 分析方法

**1.3.1 纳米氧化铜在石英砂柱中运移的穿透曲线** 在纳米氧化铜的柱运移试验中,将通入前的纳米氧化铜悬浮液和流出后的样品溶液不经过消解便离心后取上清液测定其中铜离子含量,结果表明其中无铜离子含量,这证明纳米氧化铜在不同试验条件下以及在石英砂柱穿透过程中没有转化成铜离子。对于纳米氧化铜的测定,是将收集到的样品通过浓盐酸

消解,通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定其中的铜离子浓度,由于铜离子全部来自纳米氧化铜,所以可以将铜离子的浓度换算成纳米氧化铜的浓度,从而得到纳米氧化铜在石英砂柱中的穿透曲线。

土壤胶体中的铜含量仅为 8.52 mg/kg 左右,根据计算,在土壤胶体和纳米氧化铜的共运移试验中,土壤胶体所能提供的铜的量小到可以忽略不计。为进一步地扣除土壤胶体所含的铜的影响,将所收集到的样品通过浓盐酸消解,但通过 ICP-OES 同时去测定其中的铜离子和铁离子浓度,由于此时铜离子同时由纳米氧化铜和土壤胶体贡献,但铁离子只来源

于土壤胶体,而土壤胶体中的矿质元素与其本身的浓度成正比,所以可以通过换算得到铜离子中土壤胶体贡献的量,减去土壤胶体所贡献的铜离子的量后得到的就是纳米氧化铜贡献的量,从而得到纳米氧化铜的浓度,得到存在土壤胶体的条件下纳米氧化铜在石英砂柱中的穿透曲线。

1.3.2 CDE 模型 在模拟饱和和多孔介质中溶质的运移时,研究人员经常使用对流-弥散方程(convective-dispersive equation,简称 CDE)来进行处理<sup>[29]</sup>。本试验条件是在一维的饱和石英砂柱中以稳定流速流动,适用于 CDE 模型,模型的方程如下:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + u_0 \frac{\partial C}{\partial x}$$

式中:  $C$  表示溶质浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $D_0$  表示水动力弥散系数,  $\text{cm}^2/\text{min}$ ;  $u_0$  表示流速,  $\text{mL/min}$ ;  $R$  表示阻滞因子;  $t$  表示时间,  $\text{min}$ ;  $x$  表示距离,  $\text{cm}$ 。在边界条件和初始条件

$$C(x, 0) = 0, x > 0;$$

$$C(\infty, t) = 0, t > 0;$$

$$-D \frac{\partial C}{\partial x} + VC_{x=0} = VC_0, x > 0$$

下的解析解为

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x - ut}{2 \sqrt{Dt}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{ux}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{x + ut}{2 \sqrt{Dt}} \right]$$

其中:

$$u = \frac{u_0}{R}, D = \frac{D_0}{R}$$

式中:  $C_0$  为溶质的初始浓度,  $\text{mg/L}$ 。

CDE 模型参数通过 Origin 软件进行拟合,将每组的试验数据( $C/C_0$ 与 $t$ )输入到软件中,在软件中输入 CDE 模型方程解析解的公式,通过非线性拟合的方式进行分析得到每组数据( $C/C_0$ 与 $t$ )的拟合曲线。按照柱运移试验穿透曲线的惯例,根据石英砂柱孔隙体积与时间的关系将横坐标换算成孔

隙体积。

## 2 结果与分析

### 2.1 流速、初始浓度、酸碱性、NaCl 浓度对纳米氧化铜在饱和石英砂柱中运移的影响

由表 1 可知,纳米氧化铜在石英砂柱中运移的 CDE 模型的拟合参数与 CDE 模型的拟合度较好,  $R^2$  均达到了 0.95 以上。结合图 9、表 1 可以看出,当流速为 5  $\text{mL/min}$  时的阻滞因子最大,纳米氧化铜达到最大出水浓度( $C/C_0$ )的时间较长,但此时的水动力弥散系数最大,最大出水浓度最高,纳米氧化铜的运移能力最强;当流速为 1  $\text{mL/min}$  时,阻滞因子最小,水动力弥散系数较小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明流速越快,纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移能力越强,与殷宪强等的研究结果<sup>[30]</sup>相近。同理,当纳米氧化铜分散液的初始浓度为 50  $\text{mg/L}$  时的阻滞因子最小,水动力弥散系数最大,纳米氧化铜的运移能力最强;当初始浓度为 5  $\text{mg/L}$  时的阻滞因子最大,水动力弥散系数最小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明纳米氧化铜的浓度越高,其在饱和石英砂柱中的运移能力越强,与张博文等的研究结果<sup>[31]</sup>类似。当背景溶液的 pH 值为 9 时,阻滞因子最小,水动力弥散系数最大,纳米氧化铜的运移能力最强;当 pH 值为 7 时,阻滞因子最大,水动力弥散系数最小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明无论是在弱酸还是弱碱的情况下,纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移能力都得到了提高,且在碱性条件下的运移能力大于在酸性条件下的运移能力,与孙慧敏等的研究结果<sup>[32]</sup>类似。当背景溶液  $C_{\text{NaCl}} = 10 \text{ mmol/L}$  时的阻滞因子最小,水动力弥散系数最大,纳米氧化铜的运移能力最强;当  $C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ mmol/L}$  时的阻滞因子最大,水动力弥散系数最小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明 NaCl 浓度的增加增强了纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移能力,与韩鹏等的研究结果<sup>[33]</sup>类似。

表 1 纳米氧化铜在石英砂柱中运移的 CDE 模型拟合参数

pH 值	NaCl 浓度 (mmol/L)	$C$ (mg/L)	$t$ (min)	$x$ (cm)	$u_0$ (mL/min)	$D_0$ ( $\text{cm}^2/\text{min}$ )	$R$	$R^2$
5	1.0	20	1.0	5	3	33.9	5.30	0.984
7	1.0	20	1.0	5	3	31.7	8.10	0.995
9	1.0	20	1.0	5	3	43.3	4.73	0.984
7	0.1	20	1.0	5	3	29.1	8.77	0.994
7	10.0	20	1.0	5	3	32.6	4.34	0.989
7	1.0	5	1.0	5	3	31.3	10.10	0.978
7	1.0	50	1.0	5	3	39.2	6.55	0.988
7	1.0	20	3.0	5	1	10.2	3.11	0.997
7	1.0	20	0.6	5	5	57.6	11.70	0.990

注:  $C$  是纳米氧化铜的浓度;  $t$  是样品收集的时间间隔;  $x$  是柱高;  $u_0$  是流速;  $D_0$  是水动力弥散系数;  $R$  是阻滞因子。下表同。

### 2.2 土壤胶体对纳米氧化铜在饱和石英砂柱中运移的影响

结合图 10、表 2 可知,不同粒径土壤胶体影响下纳米氧化铜穿透曲线的拟合度较好,  $R^2$  均在 0.94 以上;当 pH 值为 5 时,在背景溶液中加入粒径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  土壤胶体时的阻滞因子较小,纳米氧化铜达到最大出水浓度( $C/C_0$ )的时间较短,此时的水动力弥散系数最大,最大出水浓度最高,纳米氧化铜的运移能力最强;背景溶液中不存在土壤胶体时的阻滞

因子最大,水动力弥散系数最小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明在弱酸性条件下,土壤胶体均促进了纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移,并且粒径越大的土壤胶体对纳米氧化铜运移能力的促进作用越大。同理,在 pH 值为 7 时,在背景溶液中加入粒径为 200  $\text{nm}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体时阻滞因子最小,水动力弥散系数最大,纳米氧化铜的运移能力最强;背景溶液中不存在土壤胶体时的阻滞因子最大,水动力弥散系

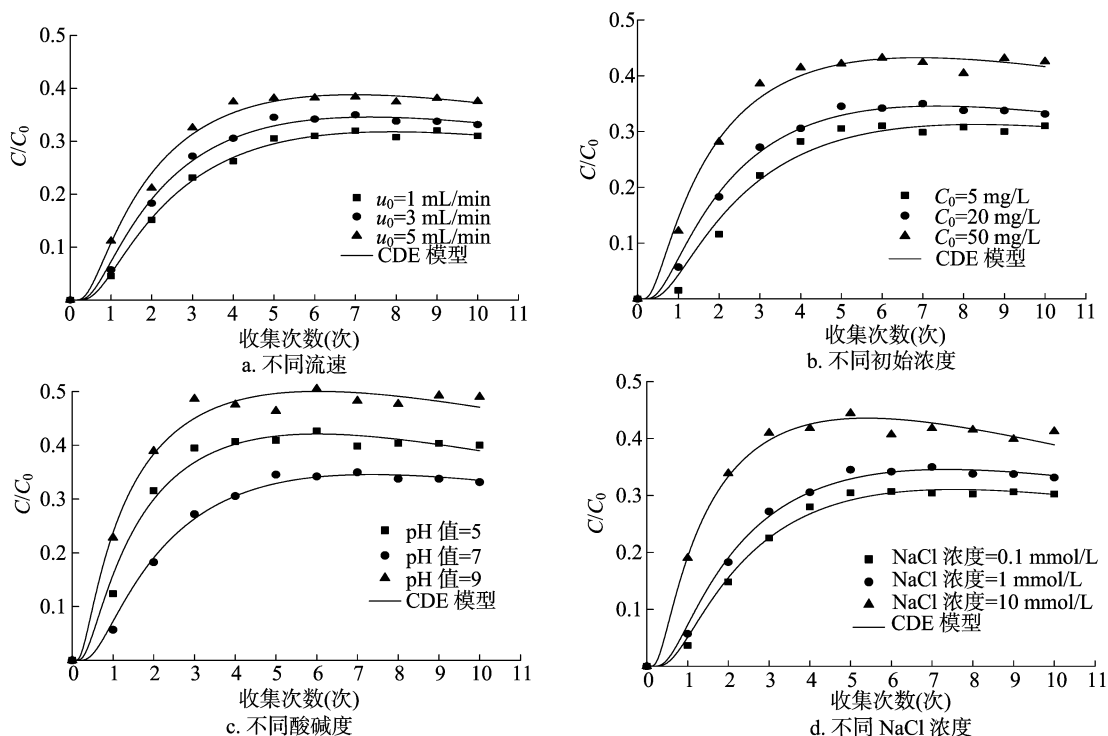


图9 不同流速、不同初始浓度、不同酸碱性、不同NaCl 浓度条件下纳米氧化铜的穿透曲线

数较小,纳米氧化铜的运移能力最弱。由此可知,在中性条件下,土壤胶体均对纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移起到了促进作用,并且粒径较大的土壤胶体对纳米氧化铜运移能力的影响较大,粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体比粒径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的土壤胶体的影响更大。同理,当 pH 值为 9 时,在背景溶液中加入粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体时阻滞因子最小,水动力弥散系数较大,纳米氧化铜的运移能力最强;在背景溶液中加入粒径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的土壤胶体时的阻滞因子较大,水动力弥散系数最小,纳米氧化铜的运移能力最弱。可以看出在弱碱性条件下,只有粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体促进了纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移,其他 2 种粒径范围的土壤胶体反而阻碍了纳米氧化铜的运移,导致其运移能力下降。

结合图 11 和表 2 可知,当  $C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ mmol/L}$  时,在背景溶液中加入粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体时的阻滞因子最小,纳米氧化铜达到最大出水浓度的时间最短,此时的水动力弥散系数最大,最大出水浓度最高,纳米氧化铜的运移能力最强。同理,背景溶液中不存在土壤胶体时的阻滞因子最大,水动力弥散系数最小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明在 NaCl 浓度较低条件下,土壤胶体均促进了纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移,并且 0 ~ 200 nm 粒径的土壤胶体对纳米氧化铜运移能力的促进作用最小,粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体比粒径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的土壤胶体的影响更大。当  $C_{\text{NaCl}} = 1 \text{ mmol/L}$  时,在背景溶液中加入粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体时的阻滞因子最小,水动力弥散系数最大,纳米氧化铜的运移能力最强;背景溶液中不存在土壤胶体时的阻滞因子最大,水动力弥散系数较小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明在 NaCl 浓度适中的条件下,土壤胶体均对纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移起到了促进作用,并且粒径较大

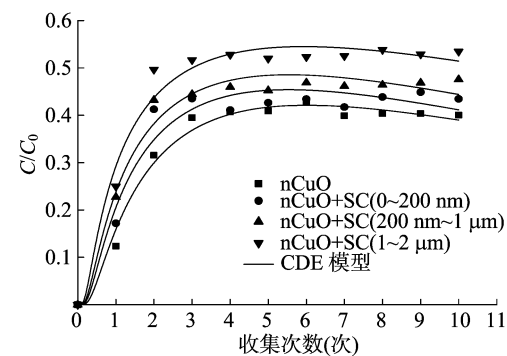
的土壤胶体对纳米氧化铜的运移能力影响较大,粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体比粒径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的土壤胶体影响更大。当  $C_{\text{NaCl}} = 10 \text{ mmol/L}$  时,在背景溶液中加入粒径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的土壤胶体时的阻滞因子较小,水动力弥散系数最大,纳米氧化铜的运移能力最强;背景溶液中不存在土壤胶体时的阻滞因子较大,水动力弥散系数最小,纳米氧化铜的运移能力最弱。说明在 NaCl 浓度较高的条件下,土壤胶体均促进了纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移,并且粒径越大的土壤胶体越能促进对纳米氧化铜的运移。

### 3 结论

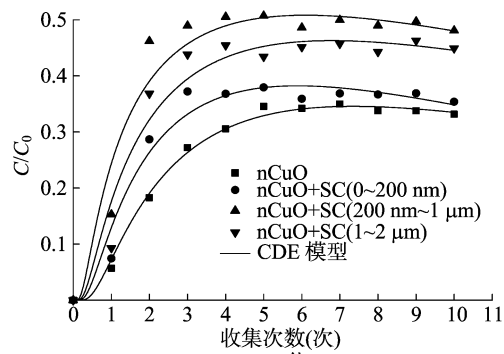
流速越快,初始浓度越高,NaCl 浓度越高,纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移能力越强。无论是在弱酸还是弱碱的情况下,纳米氧化铜的运移能力均得到了提高,并且在碱性条件下的运移能力大于在酸性条件下的运移能力。在弱酸性和中性条件下,土壤胶体均促进了纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移,并且粒径较大的土壤胶体对纳米氧化铜的运移能力影响较大。在弱碱性条件下,只有粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体促进了纳米氧化铜在饱和多孔介质中的运移,其他 2 种粒径范围的土壤胶体反而阻碍了纳米氧化铜的运移,导致其运移能力下降。在不同 NaCl 浓度条件下,土壤胶体均促进了纳米氧化铜在饱和石英砂柱中的运移,并且粒径越大的土壤胶体对纳米氧化铜运移能力的促进作用越大。当离子强度较低时,粒径为 200 nm ~ 1  $\mu\text{m}$  的土壤胶体比粒径为 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  的土壤胶体的影响更大。

### 参考文献:

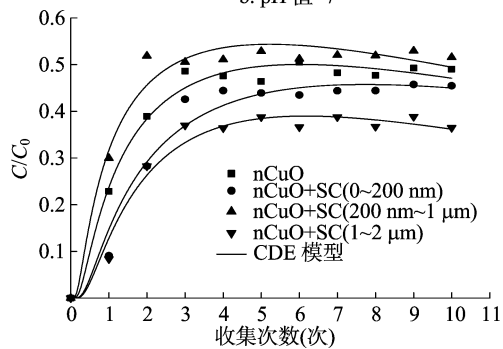
- [1] 王 森,李振华,鲁 阳,等. 纳米材料应用技术的进展[J]. 材料科学与工程,2000,18(1):105-107.



a. pH 值=5

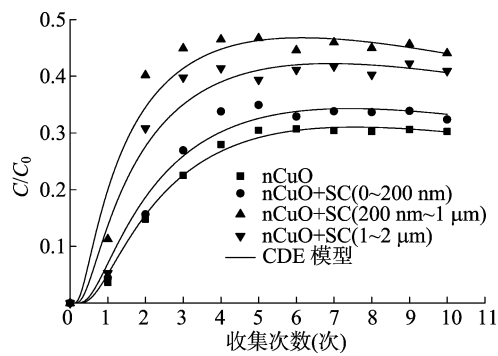
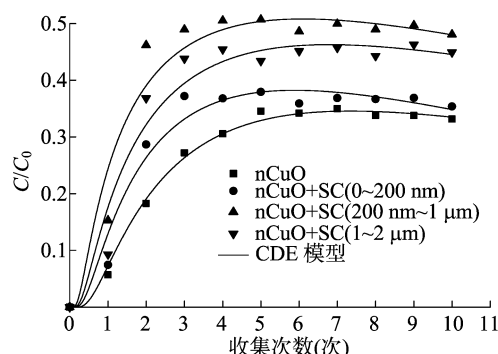
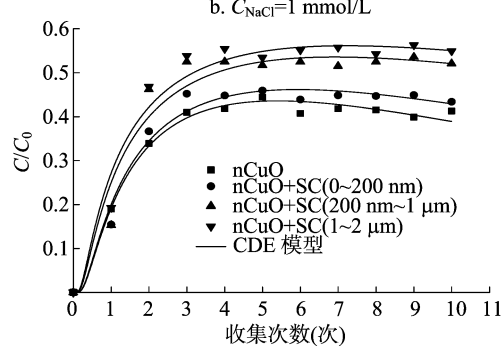


b. pH 值=7



c. pH 值=9

图10 pH 值为5、7、9 时不同粒径土壤胶体影响下纳米氧化铜的穿透曲线

a.  $C_{NaCl}=0.1$  mmol/Lb.  $C_{NaCl}=1$  mmol/Lc.  $C_{NaCl}=10$  mmol/L图11  $C_{NaCl}$  为 0.1、1、10 mmol/L 时不同粒径土壤胶体影响下纳米氧化铜的穿透曲线

- [2] Aragay G, Merkoci A. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 84(SI): 49–61.
- [3] 王娜, 程炯佳, 金焰, 等. 人工纳米材料的生物效应及其对生态环境的影响[J]. *生态毒理学报*, 2007, 2(3): 252–264.
- [4] 朱小山, 朱琳, 田胜艳, 等. 三种金属氧化物纳米颗粒的水生态毒性[J]. *生态学报*, 2008, 28(8): 3507–3516.
- [5] 关晓辉, 赵洁, 秦玉春. 纳米  $Fe_3O_4$  的制备及其辅助吸附重金属离子的特性[J]. *环境化学*, 2005, 24(4): 409–412.
- [6] 李浩洋, 高恩君, 闻兰. 纳米二氧化钛的制备及对金属离子吸附研究进展[J]. *当代化工*, 2006, 35(2): 84–86, 96.
- [7] 方婧, 余博阳. 3 种金属氧化物纳米材料在不同土壤中运移行为研究[J]. *环境科学*, 2013, 34(10): 4050–4057.
- [8] Pelley A J, Tufenkji N. Effect of particle size and natural organic matter on the migration of nano- and microscale latex particles in saturated porous media[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 321(1): 74–83.
- [9] 李淳学, 夏建中, 竹相. 纳米颗粒在多孔介质中运移规律的研究进展[J]. *浙江科技学院学报*, 2015, 27(6): 526–530.

- [10] 胡俊栋, 鞠莉, 寇小明, 等. 几种物理因素对四氧化三铁纳米颗粒在有机质存在条件下的饱和和多孔介质中迁移滞留行为的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2010, 29(10): 2017–2024.
- [11] Lv X E, Gao B, Sun Y Y, et al. Effects of grain size and structural heterogeneity on the transport and retention of nano- $TiO_2$  in saturated porous media[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 563(9): 987–995.
- [12] 郭瞻宇, 郭堤, 蒋亚辉, 等. SBA-15 在饱和石英砂介质中的运移及其对  $Cd(II)$  迁移的影响[J]. *西北农业学报*, 2017, 26(8): 1259–1266.
- [13] 卢宁, 赵法军. 非水溶性超分散纳米催化剂在多孔介质中的运移机理研究[J]. *当代化工*, 2017, 46(9): 1741–1743, 1748.
- [14] 袁雪梅, 邓仕槐, 杨悦锁, 等. 纳米银在饱和多孔介质含水层中迁移主控机理和影响特征[J]. *化工学报*, 2017, 68(11): 4154–4160.
- [15] Han Y, Kim D, Hwang G, et al. Aggregation and dissolution of ZnO nanoparticles synthesized by different methods; influence of ionic strength and humic acid[J]. *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 451: 7–15.

表 2 不同条件下土壤胶体与纳米氧化铜共迁移的 CDE 模型拟合参数

条件	pH 值	NaCl 浓度 (mmol/L)	C (mg/L)	t (min)	x (cm)	u <sub>0</sub> (mL/min)	D <sub>0</sub>	R	R <sup>2</sup>
nCuO	5	1.0	20	1	5	3	34.0	5.30	0.984
nCuO + SC(0 ~ 200 nm)	5	1.0	20	1	5	3	35.1	4.41	0.948
nCuO + SC(200 nm ~ 1 μm)	5	1.0	20	1	5	3	38.6	4.20	0.972
nCuO + SC(1 ~ 2 μm)	5	1.0	20	1	5	3	49.1	4.25	0.972
nCuO	7	1.0	20	1.0	5	3	31.8	8.09	0.995
nCuO + SC(0 ~ 200 nm)	7	1.0	20	1	5	3	29.8	5.40	0.963
nCuO + SC(200 nm ~ 1 μm)	7	1.0	20	1	5	3	44.8	4.76	0.942
nCuO + SC(1 ~ 2 μm)	7	1.0	20	1	5	3	42.5	6.11	0.949
nCuO	9	1.0	20	1.0	5	3	43.3	4.74	0.984
nCuO + SC(0 ~ 200 nm)	9	1.0	20	1	5	3	46.3	7.66	0.966
nCuO + SC(200 nm ~ 1 μm)	9	1.0	20	1	5	3	43.9	3.43	0.971
nCuO + SC(1 ~ 2 μm)	9	1.0	20	1	5	3	31.6	5.76	0.971
nCuO	7	0.1	20	1.0	5	3	30.0	9.15	0.944
nCuO + SC(0 ~ 200 nm)	7	0.1	20	1	5	3	30.4	7.42	0.956
nCuO + SC(200 nm ~ 1 μm)	7	0.1	20	1	5	3	39.8	5.13	0.945
nCuO + SC(1 ~ 2 μm)	7	0.1	20	1	5	3	38.1	6.65	0.945
nCuO	7	1.0	20	1	5	3	31.8	8.09	0.995
nCuO + SC(0 ~ 200 nm)	7	1.0	20	1	5	3	29.8	5.40	0.963
nCuO + SC(200 nm ~ 1 μm)	7	1.0	20	1	5	3	44.8	4.76	0.942
nCuO + SC(1 ~ 2 μm)	7	1.0	20	1	5	3	42.5	6.11	0.949
nCuO	7	10.0	20	1	5	3	32.6	4.34	0.989
nCuO + SC(0 ~ 200 nm)	7	10.0	20	1	5	3	38.0	4.88	0.977
nCuO + SC(200 nm ~ 1 μm)	7	10.0	20	1	5	3	54.0	5.60	0.942
nCuO + SC(1 ~ 2 μm)	7	10.0	20	1	5	3	60.9	5.77	0.962

[16] Phenrat T, Fagerlund F, Illangasekare T A, et al. Polymer – modified Fe<sup>0</sup> nanoparticles target entrapped NAPL in two dimensional porous media: effect of particle concentration, NAPL saturation, and injection strategy[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(14): 6102 – 6109.

[17] Sourani S, Afkhami M, Kazemzadeh Y, et al. Effect of fluid flow characteristics on migration of nano – particles in porous media[J]. Geomaterials, 2014, 4(3): 73 – 81.

[18] Bayat A E, Junin R, Derahman M N. TiO<sub>2</sub> nanoparticle transport and retention through saturated limestone porous media under various Ionic strength conditions[J]. Chemosphere, 2015, 134(9): 7 – 15.

[19] Jiang X J, Wang X E, Tong M P, et al. Initial transport and retention behaviors of ZnO nanoparticles in quartz sand porous media coated with Escherichia coli biofilm[J]. Environmental Pollution, 2013, 174(5): 38 – 49.

[20] 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(9): 29 – 37.

[21] 冯拉俊, 刘毅辉, 雷阿利. 纳米颗粒团聚的控制[J]. 微纳电子技术, 2003, 40(增刊1): 536 – 539, 542.

[22] 李样生, 朱正吼, 李 璠, 等. 纳米氧化铜粉的合成[J]. 材料导报, 2008, 22(5): 128 – 130.

[23] 程敬泉, 张素芳, 孙瑞祥, 等. 超声诱导微纳氧化铜的制备及红外光谱研究[J]. 化学工程与装备, 2017(6): 37 – 39.

[24] 谢贞付, 王毓华, 于福顺. 浮选 – 酸浸实现石英砂高纯化的研究[J]. 非金属矿, 2013(5): 41 – 42.

[25] 武天云, Schoenau J J, 李凤民, 等. 利用离心法进行土壤颗粒分级[J]. 应用生态学报, 2004, 15(3): 477 – 481.

[26] 张志丹, 罗香丽, 姜海超, 等. 两种典型耕作土壤黏粒矿物 XRD 光谱特性分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(7): 1963 – 1968.

[27] 甘化民, 张一平. 陕西五种土壤红外光谱特征的初步研究[J]. 土壤学报, 1992(2): 232 – 236.

[28] 褚灵阳, 汪登俊, 王玉军, 等. 不同环境因子对纳米羟基磷灰石在饱和填充柱中迁移规律的影响[J]. 环境科学, 2011, 32(8): 2284 – 2291.

[29] 石 辉, 郑纪勇, 邵明安. 土壤溶质迁移 CDE 模型参数估计的一种新方法——截距法[J]. 土壤学报, 2003, 40(1): 136 – 139.

[30] 殷宪强, 孙慧敏, 易 磊, 等. 孔隙水流速对胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 水土保持学报, 2010, 24(5): 101 – 104.

[31] 张博文, 杨新瑶, 杨悦锁, 等. 粒径和浓度对胶体颗粒在多孔介质中迁移的影响[J]. 沈阳大学学报(自然科学版), 2018, 30(1): 13 – 17.

[32] 孙慧敏, 殷宪强, 王益权. pH 对黏土矿物胶体在饱和多孔介质中运移的影响[J]. 环境科学学报, 2012, 32(2): 419 – 424.

[33] 韩 鹏, 王雪婷. 不同环境因子对纳米二氧化钛在饱和多孔介质中迁移滞留行为的影响[J]. 应用基础与工程科学学报, 2013, 21(3): 512 – 521.