

球磨纳米生物质炭在饱和多孔介质中的迁移与滞留机制^①

樊建新, 唐文巧, 吴兴钰, 石 娇

(重庆交通大学河海学院, 重庆 400074)

摘要: 利用球磨纳米生物质炭模拟老化产生的纳米生物质炭, 通过一维柱迁移试验研究了不同背景溶液离子强度(IS)、pH 和流速对球磨纳米生物质炭在饱和多孔石英砂介质中迁移与滞留行为的影响, 并运用对流弥散模型拟合穿透与滞留曲线得到沉积速率系数等运移参数, 结合 DLVO 理论研究影响作用机制。结果表明: 背景溶液 IS 降低, pH 和流速升高, 球磨纳米生物质炭的迁移率明显提高。这是由于在低 IS 和高 pH 条件下, 球磨纳米生物质炭和石英砂的电负性增加, 从而增强了两者之间的静电斥力, 同时球磨纳米生物质炭之间具有更好的分散性, 有助于球磨纳米生物质炭的迁移; 在高流速条件下, 球磨纳米生物质炭在石英砂柱中的滞留时间因为平流扩散而减短, 同时水流剪切作用力增大不利于颗粒在石英砂上的吸附, 有助于球磨纳米生物质炭的迁移。

关键词: 球磨纳米生物质炭; 柱试验; 迁移与滞留; 作用机制; DLVO 理论; 迁移模型

中图分类号: X53 文献标志码: A

Mechanisms of Transport and Retention of Ball-milled Nano-biochar in Saturated Porous Media

FAN Jianxin, TANG Wenqiao, WU Xingyu, SHI Jiao

(School of River and Ocean Engineering, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: Ball-milled nano-biochar was used to simulate the nano-biochar produced in aging process in this study, and one-dimensional column transport experiments were carried out to investigate the effects of ionic strengths (IS), pH and flow velocity of different background solutions on the transport and retention characteristics of ball-milled nano-biochar in quartz sand porous media. The convective dispersion model and DLVO theory were used to fit the breakthrough and retention curves, and the transport parameters such as deposition rate coefficients were obtained. The results showed that the transport rate of ball-milled nano-biochar was significantly increased under low IS, high pH and high flow velocity conditions. Due to the negative increases of Zeta potentials of both ball-milled nano-biochar and quartz sand under low IS and alkaline environments, which enhanced the electrostatic repulsion between them. In addition, the high dispersion of ball-milled nano-biochar in alkaline environment enhanced the migration of ball-milled nano-biochar. Moreover, the residence time of ball-milled nano-biochar in quartz sand column was decreased with the increase of water flow velocity due to advection diffusion. Meanwhile, the increase of shear force took a disadvantage on the sorption of nanoparticles on quartz sand.

Key words: Ball-milled nano-biochar; Column experiments; Transport and retention; Mechanism of action; DLVO theory; Transport model

生物质炭由生物质在高温无氧条件下热解而成, 由于其原始生物质来源广泛、成本低, 且生物质炭自身具有较大孔隙率、比表面积和丰富的官能团等特性, 已被广泛用于农业和水土修复^[1], 包括去除废水中的污染物、碳封存和土壤修复^[2]。然而生物质炭在土壤环境应用过程中, 会通过风化和老化导致基体断

裂和孔隙崩解形成纳米生物质炭^[3-4], 纳米生物质炭也因其潜在的环境风险受到了越来越多的关注。

纳米生物质炭在水生环境中具有较高的胶体稳定性和流动性, 可以通过降雨、排水、灌溉、径流、渗透进入湖泊、海洋等地表水中, 并垂直输送至深层土壤甚至地下水。Leifeld 等^[5]的研究发现生物质炭

①基金项目: 国家自然科学基金项目(41977337)、重庆市自然科学基金项目(CSTB2022NSCQ-MSX0394)和重庆市研究生科研创新项目(CYS23492)资助。

作者简介: 樊建新(1982—), 女, 山东聊城人, 博士, 教授, 研究方向为环境污染物过程与控制。E-mail: jxfan@cqjtu.edu.cn

在田间的迁移距离最深可达 140 cm。此外, 纳米生物质炭对有机无机污染物、重金属和病原微生物等环境污染物表现出较高的吸附亲和性, 很有可能通过“胶体促进”污染物向地下水系统迁移或共迁移^[6]。因此, 全面了解纳米生物质炭在环境中的归趋与滞留行为, 对于优化生物质炭的利用、评估其在农业和环境修复应用中的潜在风险具有重要意义。

纳米生物质炭的迁移受到自身特性和环境因素的影响。目前一些研究揭示了生物质炭颗粒在饱和多孔介质中的迁移行为, 如杨雯等^[7]研究发现不同热解温度和生物质材料制备的生物质炭其 Zeta 电位差异较大, 较低热解温度制备的微米级生物质炭具更大的 Zeta 电位, 与多孔介质之间具有更大的排斥势垒, 从而在饱和多孔介质中的迁移能力更强。Cao 等^[8]研究发现腐殖酸会通过其表面负电荷和空间位阻效应增强球磨生物质炭的迁移率。但是目前对于生物质炭的研究主要集中于微米级生物质炭, 纳米级生物质炭的迁移规律及机制还需要进一步开展系统研究。由于地域、气候的不同, 实际土壤溶液的含盐量和酸碱度会存在差异, 降雨、灌溉也会导致土壤孔隙水流速差异^[9], 这些环境因素都会对生物质炭纳米颗粒的迁移和归趋产生影响。

因此, 本研究采取球磨法制备纳米生物质炭, 通过饱和石英砂柱试验研究不同背景溶液离子强度(1、10、50 mmol/L)、pH(4、7、10), 以及流速(0.5、1、2 mL/min)条件下, 球磨纳米生物质炭在饱和多孔介质中的迁移和滞留规律, 并且利用两点动力学吸附模型拟合球磨纳米生物质炭的穿透与滞留曲线, 结合 DLVO 理论, 阐明球磨纳米生物质炭在饱和多孔介质中的迁移和滞留机制。

1 材料与方法

1.1 球磨纳米生物质炭的制备

本研究选用花生壳生物质炭, 其热解温度为 500℃。采用球磨法制备纳米生物质炭^[10], 研磨生物质炭使用 3、5、8 mm 的玛瑙球, 其质量比为 70 : 20 : 10。将制备好的花生壳生物质炭与球粉按 20 : 1 的质量比放入行星式球磨机(QM-3SP4, 南京南大仪器有限公司)中研磨 6 h, 在球磨过程中仪器每运行 30 min 休息 10 min, 以防止球磨过程中温度过高导致纳米生物质炭的团聚。

1.2 球磨纳米生物质炭的表征

球磨纳米生物质炭溶液浓度使用紫外分光光度计(UV-3150, 日本岛津)在 435 nm 波长处测定^[11]: 准

确称量 0.2 mg 烘干后的纳米生物质炭配制 200 mg/L 的标准分散液, 建立标准曲线。使用扫描电子显微镜(德国 ZEISS Sigma 300)对生物质炭进行形貌表征。使用全自动比表面积分析仪(Micromeritics APSP 460, 美国)对样品进行氮气吸脱附测试, 待仪器分析完毕得到等温吸脱附曲线, 通过 BET 法得到生物质炭的总比表面积。利用透射电子显微镜(TEM, JEOL JEM-F200, 日本)对生物质炭的粒径和形貌进行表征。生物质炭的 C、H 和 N 含量使用元素分析仪(Vario ELIII Elementar, Germany)测试^[12]。不同背景溶液 IS、pH 条件下的球磨纳米生物质炭的水力学直径和 Zeta 电位使用纳米粒度电位仪(ZetaSizer Nano-ZS analyzer, Malvern Instrument Inc., UK)测试。

1.3 多孔介质的处理及表征

选用的石英砂(26~40 目, 购自铭海环保科技有限公司)用自来水揉搓冲洗若干次至石英砂上清液清澈, 以去除可溶性物质及石英砂表面粉末; 再将其依次浸泡在 500 mmol/L 的 NaOH、HCl 溶液中 24 h, 然后用超纯水洗至上清液为中性, 以去除石英砂中含有的一些杂质离子; 最后将洗净的石英砂放入烘箱于 105 ℃ 烘干。烘干后的石英砂放入密封袋中备用^[13]。测试不同背景溶液 IS、pH 条件下石英砂 Zeta 电位时^[14], 先使用研钵研磨石英砂过 200 目筛, 然后取一定量的石英砂粉末分散在不同试验条件的 NaCl 背景溶液中, 于数控超声机中超声 15 min 后使用纳米粒度仪测定。

1.4 柱迁移试验

采用湿法填装石英砂至内径为 1.6 cm、高为 10 cm 的有机玻璃柱中。装填过程中记录使用的超纯水体积和石英砂质量, 以计算所装填砂柱的孔隙体积(PV)。迁移试验过程中使用恒流蠕动泵(BT100-2J, 保定融柏恒流泵制造有限公司)控制入流液流速, 水流方向自下而上(图 1)。迁移试验以 NaCl 作为背景溶液, 具体条件如表 1 所示。首先持续通入 10 PV 背景溶液(不含球磨纳米生物炭)使石英砂柱达到稳定饱和流状态, 然后注入 1 mmol/L Br⁻(NaBr)的非反应性离子作为保守示踪剂, 通过 Hydrus-1D 拟合 Br⁻的穿透曲线, 得到石英砂柱的对流-弥散系数 D ^[15]。示踪剂迁移试验结束后, 通入 5 PV 200 mg/L 球磨纳米生物质炭悬浮液, 最后通入 10 PV 背景溶液淋洗柱子, 具体背景溶液的条件设置见表 1。在此期间, 球磨纳米生物质炭悬浮液需一直使用磁力搅拌器(雷磁 JB-1A, 上海仪电科学仪器股份有限公司)进行搅拌以防止其团聚。自开始通入球磨纳米生物质炭悬浮液

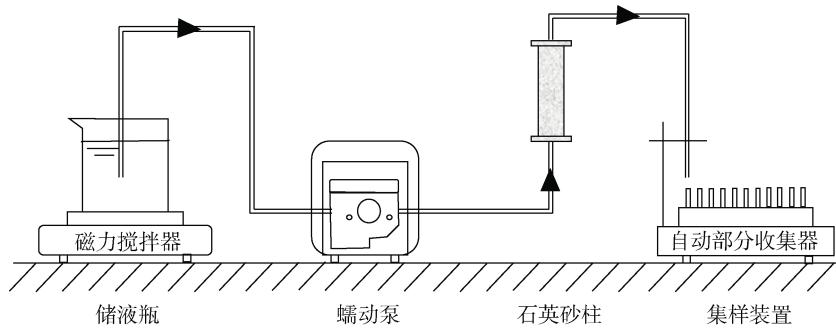


图1 柱迁移试验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of column transport experimental setup

表1 柱试验中球磨纳米生物质炭的试验条件及两点动力学吸附模型拟合参数

Table 1 Experimental conditions and fitted parameters of two-site kinetic retention models of ball-milled nano-biochars in column test

试验序号	流速 (mL/min)	IS (mmol/L)	pH	质量回收率(%)			K_{1a} (min ⁻¹)	K_{1d} (min ⁻¹)	S_{max1} (mg/g)	R^2
				出流量	滞留量	总量				
1	2	1	7	88.31	14.19	102.50	0.001 2	0.000 11	0.077 3	0.943 9
2	2	10	7	66.48	25.03	91.51	0.018 9	0.000 14	0.203 8	0.933 2
3	2	50	7	41.53	69.61	111.14	0.058 8	0.000 22	0.498 9	0.902 2
4	2	1	4	63.89	27.79	91.68	0.018 9	0.000 13	0.232 2	0.915 3
5	2	1	7	88.31	14.19	102.50	0.001 2	0.000 12	0.077 4	0.943 9
6	2	1	10	99.69	7.20	106.90	0.000 03	0.004 33	0.041 2	0.975 2
7	0.5	1	7	72.64	19.96	92.61	0.002 7	0.000 13	0.139 1	0.914 6
8	1	1	7	80.37	16.60	96.97	0.003 7	0.000 13	0.083 4	0.988 6
9	2	1	7	88.31	14.19	102.50	0.001 2	0.000 11	0.077 2	0.943 9

起, 使用自动部分收集器(BSZ-100, 上海嘉鹏科技有限公司)采集出流液。出流液中的球磨纳米生物质炭浓度使用紫外分光光度计于 435 nm 波长处测定。所有试验均在室温(25℃)下进行, 3 次重复。

迁移试验结束后, 测定球磨纳米生物质炭滞留在石英砂柱中的浓度, 并结合相应的穿透曲线进行质量平衡计算。该过程中, 先将石英砂柱纵向等分为 10 份, 分装在 10 个离心管中并加入 10 mL 超纯水, 然后水浴超声 30 min 解吸吸附在石英砂上的纳米生物质炭, 最后悬浮液中球磨纳米生物质炭的浓度使用紫外分光光度计在波长 435 nm 处测定, 计算每克石英砂上滞留的球磨纳米生物质炭量并绘制滞留曲线。

1.5 模型模拟

1.5.1 对流弥散方程 本研究采用一维形式的对流弥散方程^[16-17], 考虑了两种类型位点的动力学保留, 模拟球磨纳米生物质炭的迁移与滞留, 并采用 Hydrus-1D 软件计算了纳米生物质炭在石英砂柱中的运移参数。

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_1)}{\partial t} + \rho_b \frac{\partial (S_2)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial x} \right) - \frac{\partial q C}{\partial x} \quad (1)$$

式中: θ 为体积含水量; C 是溶液中纳米生物质炭的浓度(mg/L); ρ_b 是石英砂的容重(kg/m³); x 是水流方向上的距离(cm); D 是水动力弥散系数(cm²/min); q 是达西流速(cm/min); S_1 、 S_2 为滞留固相位点的浓度(mg/g)。

$$\rho_b \frac{\partial (S_1)}{\partial t} = \theta k_{att} \psi_{att} C - \rho k_{det} S \quad (2)$$

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

式中: ψ_{att} 是生物质炭纳米颗粒在多孔介质中滞留的拉格朗日时间决定型堵塞系数; S_{max} 是最大固相浓度(mg/g); k_{att} 、 k_{det} 分别为纳米颗粒在滞留位点上的吸附速率系数和解吸速率系数(min⁻¹)。

$$\rho_b \frac{\partial (S_2)}{\partial t} = \theta k_{str} \psi_{str} C \quad (4)$$

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

式中: ψ_{str} 是生物质炭纳米颗粒在多孔介质中滞留的深度决定型堵塞系数; k_{str} 为纳米颗粒在滞留位点上的一阶阻塞速率系数(min⁻¹); β 为经验因子, 取 0.432 时滞留曲线拟合较好。

1.5.2 DLVO 理论 应用 DLVO 理论计算溶液中纳米生物质炭和石英砂之间的相互作用力, 即范德华吸引力和静电层排斥力^[18-19]:

$$\Phi_{\text{DLVO}} = \Phi_{\text{LW}} + \Phi_{\text{EDL}} \quad (6)$$

$$\Phi_{\text{LW}} = -\frac{Ar}{6h\left(1+\frac{14h}{\lambda}\right)} \quad (7)$$

$$\Phi_{\text{EDL}} = \pi\epsilon_0\epsilon_r r \left\{ 2\xi_1\xi_2 \ln \left[\frac{1+\exp(-kh)}{1-\exp(-kh)} \right] + (\xi_1^2 + \xi_2^2) \ln [1+\exp(-2kh)] \right\} \quad (8)$$

$$k = \sqrt{\frac{2N_A e^2 I}{\epsilon_0 \epsilon_r K_B T}} \quad (9)$$

式中: A 为 Hamaker 常数(4.42×10^{-21} J); r 为生物质炭纳米颗粒的水力学直径(nm); h 为生物质炭纳米颗粒和石英砂表面的平均距离(nm); λ 为相互作用的特征波长, 一般取 100 nm; ϵ_0 为真空介电常数(8.854×10^{-12} CV/m); ϵ_r 为相对介电常数(78.4, 无量纲); k 为德拜参数(nm^{-1}); ξ_1 、 ξ_2 分别为生物质炭纳米颗粒和石英砂的 zeta 电位(mV); N_A 为阿伏伽德罗常数($6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$); e 为电子电荷数(1.6×10^{-19} C); I 为背景电解质溶液浓度(mmol/L); K_B 为玻尔兹曼常数(1.38×10^{-23} J/K); T 为相对热力学温度(298 K)。

2 结果与讨论

2.1 球磨纳米生物质炭与石英砂的特性

球磨纳米生物质炭的物理化学性质见表 2。球磨纳米生物质炭的 C、H、N 含量分别为 66.56%、2.27%、1.15%, 且具有较大的比表面积 257.68 m²/g。球磨纳米生物质炭的 TEM 图和粒径分布图(图 2)表明, 球磨

纳米生物质炭基本呈圆球状, 平均粒径在 3 nm 左右。球磨纳米生物质炭和石英砂在不同背景溶液 IS、pH 条件下的 Zeta 电位以及球磨纳米生物质炭的水力直径结果见表 3。在本试验所设置背景溶液中, 球磨纳米生物质炭的水力直径范围为 301 ~ 460 nm, 较 TEM 粒径大两个数量级, 表明球磨纳米生物质炭在背景溶液中发生了团聚; 球磨纳米生物质炭和石英砂的表面均带负电, 且其 Zeta 电位绝对值随背景溶液 IS 的增加和 pH 的降低而下降。当背景溶液 IS 从 1 mmol/L 增加到 50 mmol/L 时, 球磨纳米生物炭 Zeta 电位从 -33.0 mV 降低到 -20.8 mV(本文涉及 Zeta 电位增大或减小的表述均指其绝对值的变化), 此时纳米颗粒表面双电层因为离子强度的增加被压缩, 从而使其 Zeta 电位降低^[20]; 当背景溶液 pH 从 10 减小到 4 时, Zeta 电位从 -36.3 mV 降低到 -28.7 mV, 这主要是酸性环境引起颗粒表面 H⁺ 含量的增加, 导致球磨纳米生物质炭的电负性降低^[21-22]。此外, 球磨纳米生物质炭与石英砂之间的最大势垒随着背景溶液 IS 的增大和 pH 的减小而降低, 这更利于球磨纳米生物质炭克服最大势能吸附在石英砂表面, 因此球磨纳米生物质炭的迁移可能会因为背景溶液 IS 的增大和 pH 减小而受到阻碍。

表 2 球磨纳米生物质炭的物理化学性质
Table 2 Physicochemical properties of ball-milled nano-biochars

项目	球磨纳米生物质炭
BET 比表面积(m ² /g)	257.68
吸附孔隙体积(cm ³ /g)	0.14
TEM 平均粒径(nm)	3 ± 1
N(%)	1.15
C(%)	66.56
H(%)	2.27

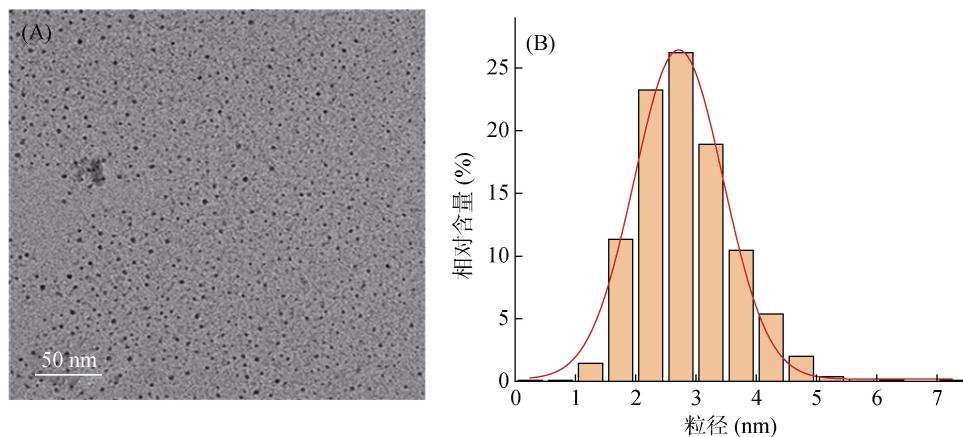


图 2 球磨纳米生物质炭的 TEM(A)和粒径分布图 (B)
Fig. 2 TEM image (A) and particle size distribution (B) of ball-milled nano-biochar

表3 不同背景溶液下球磨纳米生物质炭和石英砂的Zeta电位及DLVO势能

Table 3 Zeta potentials of ball-milled nano-biochars and quartz sands and DLVO parameters under different background solutions

试验序号	Zeta电位(mV)		水力直径 (nm)	Φ_{\max} (K _B T)	$\Phi_{\min 2}$ (K _B T)	H (nm)
	生物质炭	石英砂				
1	-33.0	-48.1	325.7	587.376	-0.023 1	122
2	-25.5	-47.5	331.1	347.647	-0.345 6	28
3	-20.8	-44.9	460.2	257.433	-2.855 4	10
4	-28.7	-46.6	301.5	431.979	-0.022 1	118
5	-33.0	-48.1	325.7	587.376	-0.023 1	122
6	-36.3	-55.3	303.9	685.969	-0.020 7	123
7	-33.0	-48.1	325.7	587.376	-0.023 1	122
8	-33.0	-48.1	325.7	587.376	-0.023 1	122
9	-33.0	-48.1	325.7	587.376	-0.023 1	122

注: Φ_{\max} 为球磨纳米生物质炭与石英砂之间最大势垒; $\Phi_{\min 2}$ 为次级势阱; h 为次级势阱发生时球磨纳米生物质炭与石英砂之间的距离。

2.2 背景溶液 IS 对球磨纳米生物质炭迁移的影响

球磨纳米生物质炭在不同背景溶液 IS 下的穿透与滞留曲线如图 3 所示。与保守示踪剂 Br⁻ 的迁移相比, 球磨纳米生物质炭的迁移受到了石英砂的阻滞。随着背景溶液 IS 由 1 mmol/L 逐渐增加到 10、50 mmol/L, 球磨纳米生物质炭的迁移率有显著的降低。球磨纳米生物质炭的最大出流浓度/入流浓度(相对浓度)由 1 mmol/L 时的 0.88 降至 50 mmol/L 时的 0.43; 出流液中的球磨纳米生物质炭的质量回收率由 1 mmol/L 时的 88.31% 降至 50 mmol/L 时的 41.53% (表 1)。这一结果可以用 DLVO 相互作用理论解释, 随着背景溶液 IS 的增加, 球磨纳米生物质炭与石英砂颗粒间的表面扩散双电层被压缩, 二者的 Zeta 电位绝对值减小, 球磨纳米生物质炭和石英砂之间的静电斥力减弱^[23], 这促进了球磨纳米生物质炭在石英砂表面的沉积, 从而导致球磨纳米生物质炭的迁移受到阻滞。如表 3 中所示, 计算的最大势垒(Φ_{\max})在 1 mmol/L 时高达 587.376 K_BT, 但在 50 mmol/L 时降

低到了 257.433 K_BT。相反, 次级势阱($\Phi_{\min 2}$)从 1 mmol/L 处的 -0.0231 K_BT 下降到 50 mmol/L 处的 -2.855 K_BT, 这可能促进了次级势阱处球磨纳米生物质炭的沉积。此外, 在高 IS 下, 球磨纳米生物质炭更容易发生团聚形成大的团聚体, 背景溶液 IS 1 mmol/L 时球磨纳米生物质炭的水力直径为 325.7 nm, 当 IS 增加到 50 mmol/L 时水力直径增大到 460.2 nm, 因此在迁移过程中更容易滞留在石英砂柱中。两点动力学吸附模型较好地拟合了生物质炭的穿透曲线和滞留曲线(表 1)。模型拟合的 K_{1a} 随着背景溶液 IS 从 1 mmol/L 增加到 50 mmol/L 时, 由 0.001 2 min⁻¹ 增大到 0.058 8 min⁻¹, 而 K_{1d} 逐渐减小, 这表明随着 IS 的增加, 吸附过程变得越来越快, 而分离过程逐渐减慢。同时, $S_{\max 1}$ 也随着提供更多的吸附位点而增加, 由 IS 1 mmol/L 时的 0.077 3 mg/g 增大到 IS 50 mmol/L 时的 0.498 9 mg/g。因此, 降雨或灌溉引起的 IS 下降有利于球磨纳米生物质炭的迁移, 并可能对地下环境构成潜在风险^[24]。

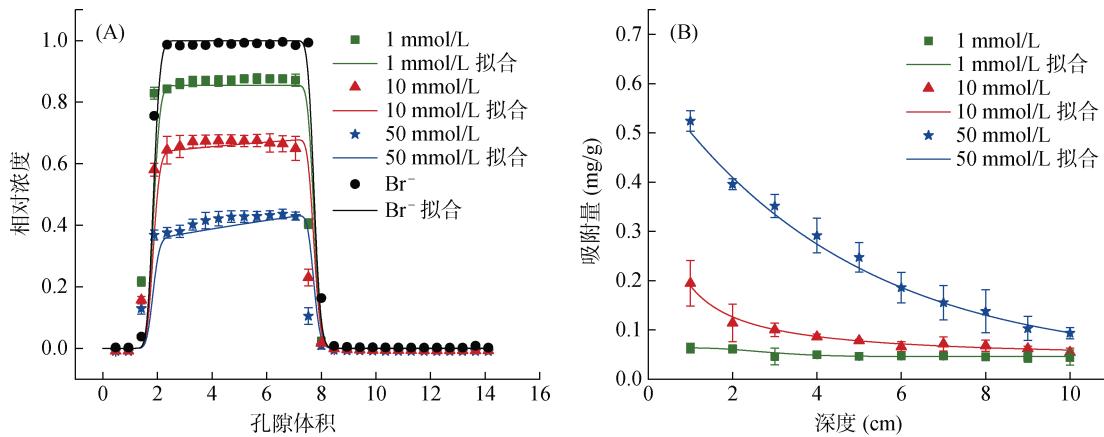


图3 不同IS条件下球磨纳米生物质炭的穿透曲线(A)和滞留曲线(B)

Fig. 3 Observed and fitted breakthrough curves(A)and retention profiles(B)for ball-milled nano-biochars at varying IS conditions

2.3 背景溶液 pH 对球磨纳米生物质炭迁移的影响

球磨纳米生物质炭在不同背景溶液 pH 下的穿透曲线和拟合曲线(图 4)表明, 球磨纳米生物质炭的迁移率随 pH 的增加而增加。球磨纳米生物质炭的最大相对浓度由 pH 4 时的 0.66 增加到 pH 10 时的 0.95; 出流液中的球磨纳米生物质炭的质量回收率由 pH 4 时的 63.89% 增加到 pH 10 时的 99.69%(表 1)。当 pH 从 4 增加到 10 时, 球磨纳米生物质炭的 Zeta 电位从 -28.7 mV 增大到 -36.3 mV, 电负性增加不仅使球磨纳米生物质炭颗粒间的静电斥力增强, 颗粒不易发生团聚; 同时增强了石英砂与球磨纳米生物质炭之间的静电斥力, 减少球磨纳米生物质炭的沉积, 有利于其在石英砂柱中的迁移。这是因为 pH 的变化引起生物质炭胶体表面电荷数量的改变(质子解离), 羧基和羟基的质子化

降低了球磨纳米生物质炭的稳定性, 质子化的含氧官能团在球磨纳米生物质炭的迁移过程中起着重要作用^[25]。根据 DLVO 势能计算(表 3), 当 pH 从 4 增至 10 时, 球磨纳米生物质炭与石英砂之间的最大势垒由 431.979 K_BT 增加到 685.969 K_BT; 而次级势阱变化不大, 绝对值均小于 1.5 K_BT, 次级势阱处会出现弱沉积。这表明球磨纳米生物质炭在酸性条件下更容易附着在砂体上, 而在碱性条件下, 球磨纳米生物质炭的双电层与砂体之间存在较强的排斥作用。模型拟合中的 S_{max1} 值也表现出相同的趋势(表 1), 酸性条件下的 S_{max1} 为 0.232 2 mg/g, 而碱性条件下为 0.041 2 mg/g, 这说明 pH 变化引起的吸附位点的变化会影响球磨纳米生物质炭在石英砂多孔介质中的迁移。在大多数情况下, 高 pH 对纳米颗粒运输的促进作用非常普遍^[26]。

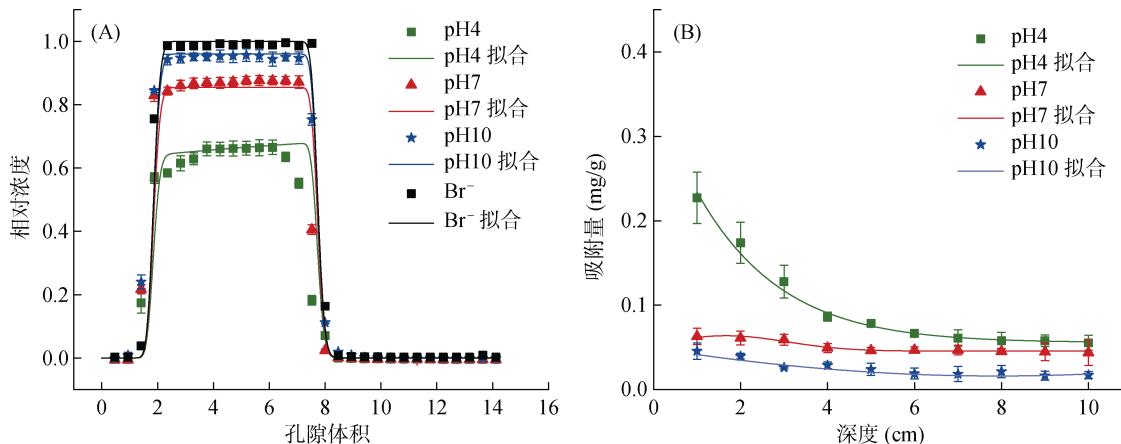


图 4 不同 pH 条件下球磨纳米生物质炭的穿透曲线(A)和滞留曲线(B)

Fig. 4 Observed and fitted breakthrough curves(A)and retention profiles(B)for ball-milled nano-biochars at varying pH conditions

2.4 背景溶液流速对球磨纳米生物质炭迁移的影响

球磨纳米生物质炭在背景溶液不同流速下的穿透曲线和拟合曲线(图 5)表明, 高流速下的水动力条件使球磨纳米生物质炭具有更强的可迁移性, 但不同

流速下球磨纳米生物质炭的迁移趋势相似。球磨纳米生物质炭的最大相对浓度由流速 0.5 mL/min 时的 0.75 增至流速 2 mL/min 时的 0.88; 出流液中的球磨纳米生物质炭的质量回收率由流速 0.5 mL/min 时的

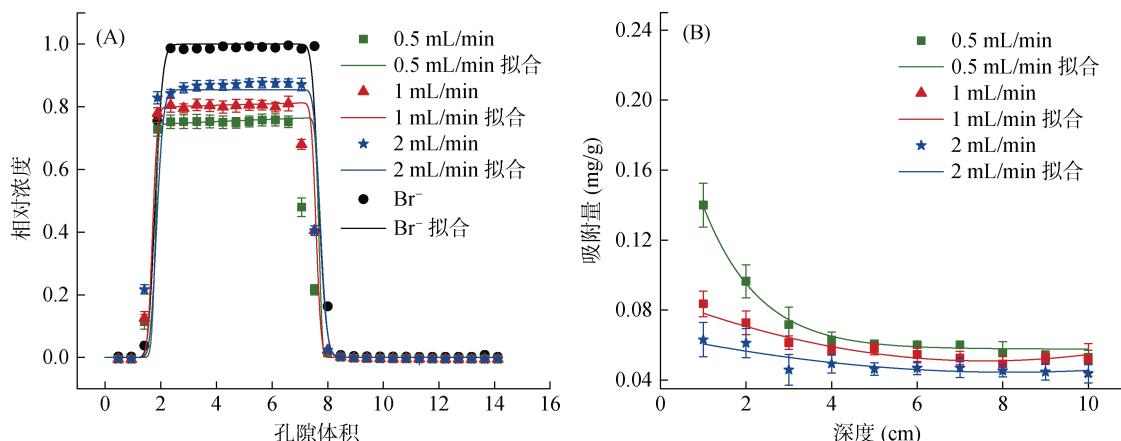


图 5 不同流速条件下球磨纳米生物质炭的穿透曲线(A)和滞留曲线(B)

Fig. 5 Observed and fitted breakthrough curves and retention profiles for ball-milled nano-biochars at varying flow velocity conditions

72.64% 增至流速 2 mL/min 时的 88.31%(表 1); 拟合结果显示, 流速 0.5、1、2 mL/min 对应的 $S_{\max 1}$ 值分别为 0.139 1、0.083 4、0.077 2 mg/g。这表明随着流速增加, 穿透曲线峰值升高, 沉积在石英砂表面的颗粒减少, 球磨纳米生物质炭的迁移能力增强。流速对球磨纳米生物质炭迁移的影响主要包括两个方面: 一方面, 高流速下的平流降低了球磨纳米生物质炭与颗粒介质之间的接触碰撞效率, 从而增强了球磨纳米生物质炭的流动性^[27-28], 减少了球磨纳米生物质炭在石英砂柱中的停留时间, 使其在石英砂介质表面吸附和滞留的可能性降低; 另一方面, 流速增加会增强水流的剪切作用力, 得以平衡来自重力、分子间范德华力和电荷斥力之间的影响, 使得球磨纳米生物质炭更不利于吸附在介质表面, 也会使得部分已经吸附但是会受剪切力而剥落的球磨纳米生物质炭脱落从而重新回到液相条件中^[29]。

2.5 球磨纳米生物质炭在不同溶液条件下的滞留机制

根据不同背景溶液 IS、pH 及流速条件下球磨纳米生物质炭的滞留曲线(图 3~图 5)可以看出, 球磨纳米生物质炭在石英砂柱中的滞留量均随着柱深的增加呈现超指数形式递减的趋势, 并且在石英砂柱入口处(0~2 cm)的滞留量较大, 随着溶液离子强度、流速的增加及 pH 的减小这一趋势更加明显。例如, 当背景电解质溶液为 50 mmol/L NaCl 时, 入口处生物质炭的滞留量占总滞留量的 37.1%; 而当背景电解质溶液为 1 mmol/L NaCl 时, 这一数值仅为 24.5%。纳米颗粒在多孔介质中滞留机制主要有堵塞效应、次级势阱效应($\Phi_{\min 2} < 0$, 此时胶体会滞留在次级势阱区域)、表面粗糙度、颗粒物团聚效应和颗粒物表面电荷异质性^[30-31]。一般情况下, 当胶体颗粒物与多孔介质的直径比大于 0.002 时, 堵塞效应会在纳米颗粒迁移过程中发生作用^[17]。本试验条件下, 球磨纳米生物质炭的水力学直径与石英砂介质的直径比在 0.000 71~0.001 1(表 3), 均小于临界值 0.002, 说明堵塞效应对球磨纳米生物质炭在石英砂柱中的滞留没有发生作用。根据 DLVO 理论计算, 所用的试验条件均存在次级势阱效应, 说明球磨纳米生物质炭在石英砂中的迁移过程中部分滞留在次级势阱处。例如, 当背景溶液 NaCl 的浓度从 1 mmol/L 增加到 50 mmol/L 时, 次级势阱从 $-0.023 1 K_B T$ 负增加至 $-2.855 4 K_B T$ (表 3), 因此球磨纳米生物质炭在高 IS 下更容易在次级势阱处发生滞留。此外, 球磨纳米生物质炭的表面电荷异质性也会引起生物质炭的滞留。例如, 当背景电解质

溶液 pH 从 4 增加到 10 时, 生物质炭的 Zeta 电位由 -28.7 mV 增加至 -36.3 mV , 而石英砂的 Zeta 电位由 -46.6 mV 增加至 -55.3 mV , 两者电负性增加, 双电层排斥势能升高, 有利于球磨纳米生物质炭的迁移。球磨纳米生物质炭在迁移过程中发生团聚作用, 大的颗粒团聚体由于多孔介质选择效应^[32-34], 更容易滞留在石英砂柱入口处, 使滞留曲线呈现超指数形式。上述滞留机制并非是单独作用于球磨纳米生物质炭, 它们之间会相互耦合、彼此影响, 共同控制球磨纳米生物质炭在石英砂多孔介质中的迁移与滞留。

3 结论

1)背景溶液的 IS 显著影响球磨纳米生物质炭的迁移, 溶液 IS 的增大导致颗粒表面双电层压缩, 从而增强球磨纳米生物质炭与石英砂表面负电荷的屏蔽效应, 致使二者之间的排斥势垒及球磨纳米生物质炭的稳定性下降, 最终导致球磨纳米生物质炭在石英砂表面沉积, 迁移能力减弱。

2)背景溶液的 pH 对球磨纳米生物质炭在多孔介质中的迁移影响较大, 当溶液 pH 减小时, 由于质子化作用石英砂和球磨纳米生物质炭表面的电负性减弱, Zeta 电位绝对值随之减小, 颗粒间的表面斥力减弱, 从而降低球磨纳米生物质炭的迁移率。

3)入流液的流速对球磨纳米生物质炭的迁移会产生较大影响, 在较大的流速条件下, 球磨纳米生物质炭在石英砂柱中的滞留时间因平流扩散影响而减少, 同时水流剪切作用的增强更是促进球磨纳米生物质炭迁移的主要原因。

4)本研究运用 DLVO 理论与两点动力学吸附模型解释了球磨纳米生物质炭在饱和石英砂柱中的迁移与滞留行为及作用机制。球磨纳米生物质炭与石英砂之间的最大势垒促进球磨纳米生物质炭的迁移, 而次级势阱、团聚效应、颗粒物表面电荷异质性带来的沉降是球磨纳米生物质炭滞留的主要原因。

参考文献:

- [1] 王一锟, 梁婷, 周国朋, 等. 不同生物质炭的镉吸附特征及对云南土壤镉污染的调控效应[J]. 土壤学报, 2024, 61(1): 151–162.
- [2] Chen H B, Gao Y R, Li J H, et al. Engineered biochar for environmental decontamination in aquatic and soil systems: A review[J]. Carbon Research, 2022, 1(1): 4.
- [3] 李晓娜, 宋洋, 贾明云, 等. 生物质炭对有机污染物的吸附及机理研究进展[J]. 土壤学报, 2017, 54(6): 1313–1325.
- [4] 张朴, 李仁英, 吴洪生, 等. 水稻秸秆生物质炭对土壤磷吸附影响的研究[J]. 土壤, 2018, 50(2): 264–269.

- [5] Leifeld J, Fenner S, Müller M. Mobility of black carbon in drained peatland soils[J]. *Biogeosciences*, 2007, 4(3): 425–432.
- [6] Chen M, Wang D J, Yang F, et al. Transport and retention of biochar nanoparticles in a paddy soil under environmentally-relevant solution chemistry conditions[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 230: 540–549.
- [7] 杨雯, 郝丹丹, 徐东昊, 等. 生物炭颗粒在饱和多孔介质中的迁移与滞留[J]. 土壤通报, 2017, 48(2): 304–312.
- [8] Cao G, Qiao J C, Ai J H, et al. Systematic research on the transport of ball-milled biochar in saturated porous media: Effect of humic acid, ionic strength, and cation types[J]. *Nanomaterials*, 2022, 12(6): 988.
- [9] Behnam H, Firouzi A F. Effects of synthesis method, feedstock type, and pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar nanoparticles[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(15): 13859–13869.
- [10] Naghdi M, Taheran M, Brar S K, et al. A green method for production of nanobiochar by ball milling- optimization and characterization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 164: 1394–1405.
- [11] Cao X W, Meng Z F, Song E, et al. Co-adsorption capabilities and mechanisms of bentonite enhanced sludge biochar for de-risking norfloxacin and Cu²⁺ contaminated water[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134414.
- [12] 沈连舟, 蔡月, 孙昭玥, 等. 纳米铁-生物质炭复合材料对苋菜吸收累积菲的影响[J]. 土壤, 2023, 55(4): 848–859.
- [13] Liu Y M, Sun H M, Sun J X, et al. Transport of micro/nano biochar in quartz sand modified by three different clay minerals[J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2021, 33(1): 113–121.
- [14] Loveland J P, Bhattacharjee S, Ryan J N, et al. Colloid transport in a geochemically heterogeneous porous medium: Aquifer tank experiment and modeling[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2003, 65(3/4): 161–182.
- [15] Kasel D, Bradford S A, Šimůnek J, et al. Transport and retention of multi-walled carbon nanotubes in saturated porous media: Effects of input concentration and grain size[J]. *Water Research*, 2013, 47(2): 933–944.
- [16] Schijven J F, Simunek J. Kinetic modeling of virus transport at the field scale[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2002, 55(1/2): 113–135.
- [17] 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.
- [18] Gregory J. Approximate expressions for retarded van der waals interaction[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, 83(1): 138–145.
- [19] Hogg R, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1966, 62: 1638–1651.
- [20] Rawat S, Pullagurala V L R, Adisa I O, et al. Factors affecting fate and transport of engineered nanomaterials in terrestrial environments[J]. *Current Opinion in Environmental Science & Health*, 2018, 6: 47–53.
- [21] Stumpf C, Lawrence J R, Hendry M J, et al. Transport and bacterial interactions of three bacterial strains in saturated column experiments[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(6): 2116–2123.
- [22] Shi L, Zhang G, Wei D, et al. Preparation and utilization of anaerobic granular sludge-based biochar for the adsorption of methylene blue from aqueous solutions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2014, 198: 334–340.
- [23] 杨志东, 罗冉, 徐红霞, 等. 人工纳米颗粒在饱和石英砂介质中的迁移行为[J]. 南京大学学报(自然科学), 2021, 57(3): 409–416.
- [24] Jiang Y J, Yu L, Sun H M, et al. Transport of natural soil nanoparticles in saturated porous media: Effects of pH and ionic strength[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2017, 29(1): 186–196.
- [25] Ma P K, Chen W. Sulfide reduction can significantly enhance transport of biochar fine particles in saturated porous medium[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 263(Pt B): 114445.
- [26] Wang M, Gao B, Tang D S. Review of key factors controlling engineered nanoparticle transport in porous media[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 318: 233–246.
- [27] Jiang Y J, Guan D, Liu Y M, et al. The transport of graphitic carbon nitride in saturated porous media: Effect of hydrodynamic and solution chemistry[J]. *Chemosphere*, 2020, 248: 125973.
- [28] 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.
- [29] Xie B Y, Jiang Y J, Zhang Z, et al. Co-transport of Pb (II) and Cd (II) in saturated porous media: Effects of colloids, flow rate and grain size[J]. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2018, 30(1): 135–143.
- [30] Chatterjee J, Abdulkareem S, Gupta S K. Estimation of colloidal deposition from heterogeneous populations[J]. *Water Research*, 2010, 44(11): 3365–3374.
- [31] Tufenkji N, Miller G F, Ryan J N, et al. Transport of Cryptosporidium oocysts in porous media: Role of straining and physicochemical filtration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, 38(22): 5932–5938.
- [32] Kretzschmar R, Sticher H, Hesterberg D. Effects of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1997, 61(1): 101–108.
- [33] Wang D J, Jin Y, Jaisi D P. Effect of size-selective retention on the cotransport of hydroxyapatite and goethite nanoparticles in saturated porous media[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8461–8470.
- [34] Wang D J, Bradford S A, Harvey R W, et al. Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(5): 2738–2745.