

## 腐殖酸·高岭土·铜在多孔介质中的迁移及相互作用

姜岩, 韦新东, 孟庆玲\* (吉林建筑大学松辽流域水环境教育部重点实验室, 吉林长春 130118)

**摘要** [目的]控制重金属在地下水深处污染。[方法]采用静态吸附试验和动态模拟试验比较了腐殖酸和高岭土对铜的吸附及其在多孔介质中的迁移。[结果]铜的存在抑制了高岭土在多孔介质中的迁移,高岭土胶体在多孔介质中沉积量增大,导致高岭土对铜的迁移促进作用不明显,腐殖酸降低了胶体沉积的同时促进了铜的迁移,在动态迁移过程中腐殖酸和高岭土对铜产生了竞争吸附,同时高岭土占据了腐殖酸在石英砂上的吸附点位,促进了腐殖酸的迁移。[结论]减少地下水中腐殖酸含量可以降低重金属在地下水深处的富集。

**关键词** 腐殖酸;高岭土;铜;吸附;迁移

**中图分类号** S181;X52 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)33-0063-03

### Migration and Interaction of Humic acid, Kaolinite and Copper in Porous Media

JIANG Yan, WEI Xin-dong, MENG Qing-ling\* (Key Laboratory of Songliao Aquatic Environment, Ministry of Education, Jilin Jianzhu University, Changchun, Jilin 130118)

**Abstract** [Objective] The study aimed to control the pollution of heavy metal in groundwater. [Method] The static adsorption experiment and dynamic simulation experiment is adopted to compare the adsorption of humic acid and kaolinite for copper and the influence of porous media. [Result] The results showed that the copper dampened kaolinite migration in the porous media, kaolinite colloid in the porous media is increased of the deposition, lead to kaolinite migration of copper in promoting effect is not obvious, the humic acid reduces the colloid deposition while it promotes the migration of copper, In the process of dynamic migration, humic acid and kaolinite have a competitive adsorption on copper, while kaolinite occupies the point of adsorption of humic acid on quartz sand, which promotes the migration of humic acid. [Conclusion] Reducing the content of humic acid in groundwater can reduce the concentration of heavy metals in the groundwater.

**Key words** Humic acid; Kaolinite; Copper; Adsorption; Migration

地下水中含有多种胶体(如细菌微生物、黏土矿物、金属氧化物和天然有机物等)<sup>[1]</sup>,其表面具有与金属相反的电荷,因此对重金属有很强的吸附能力,能够促进重金属在土壤或地下水中的迁移和沉淀。胶体对重金属的高亲和力促进了重金属的迁移<sup>[2]</sup>,进而对人类健康产生威胁,吸引了学者对纳米颗粒与胶体的关注<sup>[3-4]</sup>。高岭土胶体是地下水环境中重要的黏土矿物胶体,对重金属在多孔介质中的迁移有很大影响<sup>[5]</sup>。在自然环境中,腐殖酸在地下水环境中普遍存在<sup>[6]</sup>。腐殖酸含有多个活性基团,尤其羧基、酚羟基等能与重金属离子发生离子交换、表面吸附和配位络合等反应<sup>[7]</sup>。它对促进重金属在水环境中迁移转化有着重要作用,从而影响重金属离子在环境中的状态和分布,进而调控重金属离子在土壤和地下水中的含量<sup>[8]</sup>。

目前,国内外关于胶体或腐殖酸与重金属在多孔介质中迁移和相互作用有一些研究。Zhu等<sup>[9]</sup>研究表明,高岭土作为运输汞的载体能够促进汞在砂子介质中的运输,移动的高岭土胶体可使汞从砂表面脱落。Bin等<sup>[10]</sup>研究得出,铅易被介质材料吸附,导致其在多孔介质中的迁移具有低流动性的特征。刘庆玲等<sup>[11]</sup>通过室内土柱试验,研究了高岭石胶体和SiO<sub>2</sub>胶体在不同离子强度、pH和孔隙流速作用下的迁移行为。大多数研究主要集中于水化学条件的变化对于胶体或腐殖酸与重金属共迁移的影响,但是有关腐殖酸和胶体对吸附态重金属在多孔介质中的释放鲜见报道。笔者以铜为目标化合物,研究了腐殖酸、高岭土和铜在多孔介质中的迁

移,以期为地下水中重金属污染控制和地下水安全稳定研究提供理论依据。

### 1 材料与方法

**1.1 试验材料** 选用粒径为0.21~0.30 mm的石英砂(Sigma-Aldich)作为多孔介质。使用前将石英砂放入1%盐酸中浸泡24 h,然后用去离子水反复冲洗,将洗涤后的石英砂放入105℃的烘箱中干燥,去除氧化物和杂质,冷却后备用。

腐殖酸购自国际腐殖酸协会(IHSS Stand II),取50 mg腐殖酸加入到250 mL去离子水中,得到的溶液用磁力搅拌器搅拌24 h后用0.45 μm滤膜过滤提取滤液。将滤液作为原液储存备用,用总有机碳分析仪(TOC-VCPH)测定腐殖酸浓度。

高岭土(Sigma-Aldich, 0.45~0.55 μm)胶体制备方法:取5 g高岭土粉末加入1 L去离子水中,在往复式振荡机上剧烈震荡,超声分散30 min,静置24 h,用虹吸法取出上清液,备用。高岭土原液的浓度用重量法测定,得到1.5 g/L高岭土胶体,并用紫外分光光度计在350 nm处测定吸光度。

采用0.1 mmol/L硝酸铜溶液(分析纯)作为模拟溶液,铜浓度采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。

### 1.2 试验方法

**1.2.1 吸附试验。**取3组20 mL不同浓度梯度的高岭土胶体和腐殖酸溶液于50 mL离心管中,各加入20 mL 0.2 mmol/L硝酸铜溶液,用0.5 mmol/L NaOH和HNO<sub>3</sub>调节pH至5.0±0.2。混合液于200 r/min振荡24 h,混合液经0.22 μm的滤膜过滤,用ICP-AES测定铜的浓度。

**1.2.2 模拟柱试验。**采用的装置为有机玻璃柱,尺寸为3 cm×15 cm,采用湿法装柱<sup>[12]</sup>。每个柱子填加石英砂质量为(160±2) g,孔隙率为0.42,孔隙体积(1.0 PV)为49 mL。采用自动收集器收集样品,通过恒流泵连接柱子和收集装

**基金项目** 国家自然科学基金青年基金项目(51408259);吉林省自然科学基金项目(20140520154JH)。

**作者简介** 姜岩(1992-),女,吉林长春人,硕士研究生,研究方向:再生水地下水储存的水质变化机制。\*通讯作者,副教授,博士,硕士生导师,从事地下水污染修复和再生水安全储存研究。

**收稿日期** 2016-09-06

置,泵的流速设为4 mL/min。试验开始前,用去离子水淋洗砂柱,直至进水口和出水口的pH相同( $6.0 \pm 0.2$ )。

设4组试验,每组试验前用孔隙密度为10.4 PV的I<sup>-</sup>作为示踪剂淋洗砂柱,再用5.6 PV的去离子水清洗,比较示踪剂的穿透曲线与胶体和铜的穿透曲线。试验1:首先注入10.4 PV的铜溶液,用5.6 PV的去离子水清洗砂柱,测定出水口每个样品中铜的浓度。试验2:先注入6.0 PV的铜后再注入4.4 PV的高岭土和铜的混合液,然后用5.6 PV去离子水清洗砂柱,测定出水口每个样品中铜和高岭土的浓度。试验3:先注入6.0 PV的铜,再注入4.4 PV的腐殖酸和铜的混合液,用5.6 PV去离子水清洗砂柱,测定出水口每个样品中铜和腐殖酸的浓度。试验4:验证腐殖酸和高岭土混合液对铜在多孔介质中穿透特征的影响,先注入6.0 PV的铜,再注入4.4 PV的高岭土、HA和铜的混合液,用5.6 PV去离子水清洗砂柱,测定出水口每个样品中铜、腐殖酸和高岭土的浓度。

## 2 结果与分析

### 2.1 吸附试验

**2.1.1 腐殖酸对铜的吸附。**从图1可以看出,腐殖酸对铜的吸附过程分为2个阶段:快速吸附阶段(腐殖酸浓度 $<4$  mg/L)和缓慢吸附阶段(腐殖酸浓度 $>4$  mg/L)。在快速吸附阶段,腐殖酸对铜的吸附率大于缓慢吸附阶段;在缓慢吸附阶段,腐殖酸对铜的吸附量达到最大,腐殖酸对铜的最大吸附量为0.133 mg/g。为了保证腐殖酸对铜的吸附量保持高水平,确定腐殖酸投加浓度为4 mg/L。

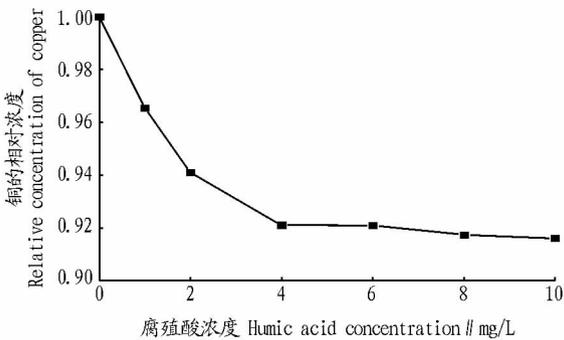


图1 腐殖酸浓度对吸附效果的影响

Fig. 1 Effect of humic acid concentration on the adsorption

**2.1.2 高岭土对铜的吸附。**从图2可以看出,随着高岭土浓度的增大,高岭土对铜的吸附量也越来越大,当高岭土浓度大于200 mg/L,对铜的吸附量逐步趋于稳定。因此,为得到对铜较高的吸附效率,将高岭土浓度确定为200 mg/L。此时,高岭土对铜的最大吸附量为3.5 mg/g。可见,与腐殖酸相比,高岭土对铜的吸附能力更强。

**2.2 腐殖酸、高岭土和铜的迁移规律**从图3可知,随着铜在石英砂柱中的运移,铜浓度的最大值低于初始注入浓度,并且铜的最大出流比( $C/C_0$ )为0.883 5,说明铜在运移过程中石英砂对其存在吸附。

从图4可知,出水中未检测到高岭土胶体,产生这个现象的原因是二价铜离子对高岭土胶体的迁移产生抑制作用,

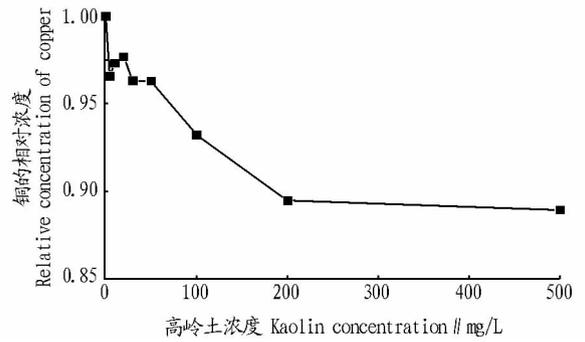


图2 高岭土浓度对吸附效果的影响

Fig. 2 Effect of Kaolinite concentration on the adsorption

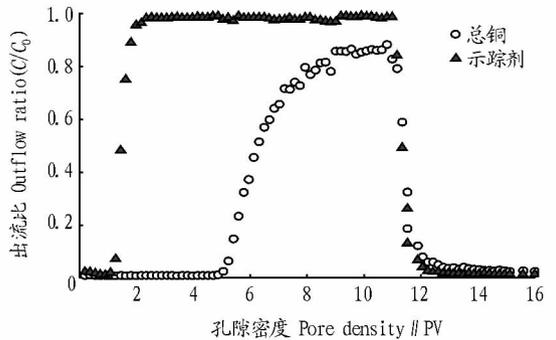


图3 注入铜溶液的穿透曲线

Fig. 3 Breakthrough curves of injected copper solution

导致高岭土在多孔介质中沉积量增大。虽然高岭土胶体和石英砂介质表面都带有负电荷,但两者表面不均匀地分布着不同的表面官能团,铜与这些基团的相互作用会改变其表面电荷,使铜、高岭土和石英砂在该阶段到达一个新的平衡。因此,二价铜的存在增加了胶体在砂粒表面的残留,降低了高岭土胶体在饱和多孔介质中的流动性。这与刘庆玲等<sup>[11]</sup>的研究结果一致。与图3相比,穿透出来的铜浓度变化不大,说明高岭土对铜的迁移促进作用不明显。这是由于高岭土胶体浓度虽然带负电,但在运移过程中内部结构已经达到电中性,对阳离子的吸附主要来源于高岭土表面,其表面电位易于被阳离子吸附而达到饱和<sup>[13]</sup>,因此对铜的促进迁移作用不明显。Sun等<sup>[14]</sup>研究表明,砂粒的表面电荷可以降低高岭土在饱和多孔介质中的流动性。

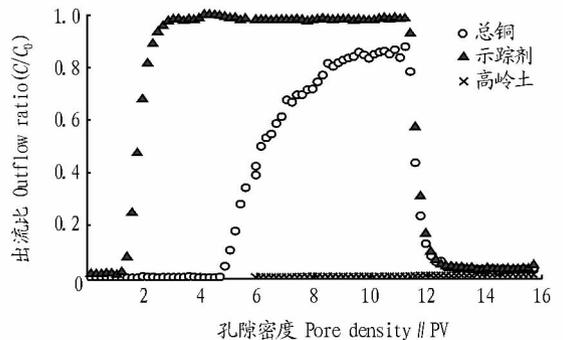


图4 注入高岭土胶体和铜溶液的穿透曲线

Fig. 4 Breakthrough curves of injected kaolinite and copper solution

从图 5 可知,在出水中检测到腐殖酸,最大出流比为 0.55,且腐殖酸的存在明显促进了铜在多孔介质中的迁移。这是由于腐殖酸带有羟基和酚羟基,这些基团与重金属有很强的绑定作用,可以和重金属形成金属-有机络合物而导致重金属活性提高,因此注入腐殖酸溶液可以促进从滞留在石英砂体系中的重金属释放出来,促进铜在多孔介质中的迁移。

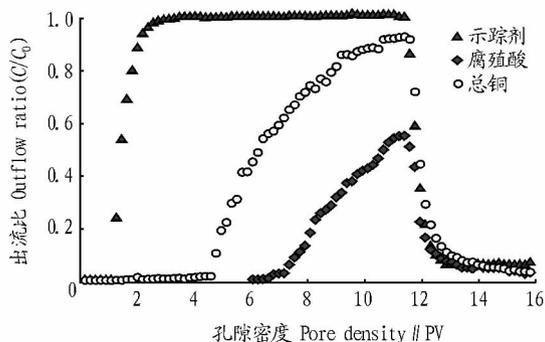


图 5 注入腐殖酸胶体和铜溶液的穿透曲线

Fig. 5 Breakthrough curves of injected and copper solution

从图 6 可知,同时注入腐殖酸和高岭土胶体,高岭土的最大出流比达到 0.95,与未加入腐殖酸时相比明显增加,迁移能力增强,这是由于腐殖酸吸附在高岭土上通过静电排斥和空间位阻效应增加其分散稳定性。高岭土存在时腐殖酸的出流比也有所增加,这是由于高岭土的存在影响腐殖酸的解吸量,腐殖酸和高岭土胶体产生了竞争吸附,争夺铜离子的吸附位,使石英砂对腐殖酸的排斥力增大,从而导致腐殖酸的释放。混合注入高岭土、腐殖酸和铜原液时,铜的出流比介于单独注入腐殖酸原液和高岭土原液之间,这是由于高岭土和腐殖酸均带负电荷,对铜有竞争吸附作用,在迁移过程中高岭土胶体占据了部分腐殖酸吸附铜的吸附点位,因此,铜的出流比比单独注入腐殖酸原液时有所降低。

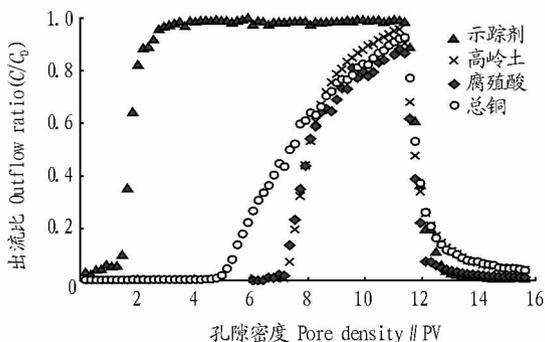


图 6 注入高岭土、腐殖酸胶体和铜的混合液的穿透曲线

Fig. 6 Breakthrough curves of injected acid, kaolinite and copper solution

### 3 结论

吸附试验表明,腐殖酸和高岭土胶体对铜都具有较高的吸附能力,这对铜在土壤环境中的流动性评估具有重要意义。通过模拟砂柱试验可知,高岭土胶体对铜的促进迁移作用不明显,而铜的存在明显抑制了高岭土的迁移,导致其在多孔介质中的沉积量增大;腐殖酸含有羟基和酚羟基,可以与铜进行吸附络合,从而促进铜在多孔介质中的迁移,同时腐殖酸也增加了高岭土的稳定性,使其迁移能力大大增强;腐殖酸和高岭土共同存在时,腐殖酸的本身迁移能力降低,从而降低了铜在多孔介质中的迁移。虽然腐殖酸和高岭土对铜有很强的吸附能力,但与高岭土相比,腐殖酸更容易促进铜在环境中的迁移,因此降低土壤中腐殖酸含量可以减少铜在地下深处富集。

### 参考文献

- [1] MCCARTHY J F, DEGUELDRE C. Sampling and characterization of colloids and particles in groundwater for studying their role in contaminant transport[J]. Environmental Particles, 1993, 2(1): 247-315.
- [2] RICHARDS B K, MCCARTHY J F, STEENHUIS T S, et al. Colloidal transport: The facilitated movement of contaminants into groundwater[J]. Journal of soil and water conservation, 2007, 62(3): 55-56.
- [3] HU S P, CHEN X C, SHI J Y, et al. Particle-facilitated lead and arsenic transport in abandoned mine sites soil influenced by simulated acid rain[J]. Chemosphere, 2008, 71(11): 2091-2097.
- [4] SILVA L F O, HOWER J C, IZQUIERDO M, et al. Complex nanominerals and ultrafine particles assemblages in phosphogypsum of the fertilizer industry and implications on human exposure[J]. Science of the total environment, 2010, 408(21): 5117-5122.
- [5] OCHS M, ČOSOVÍČ B, STUMM W. Coordinative and hydrophobic interaction of humic substances with hydrophilic  $Al_2O_3$  and hydrophobic mercury surfaces[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(2): 639-650.
- [6] CHEN K L, ELMELECH M. Influence of humic acid on the aggregation kinetics of fullerene ( $C_{60}$ ) nanoparticles in monovalent and divalent electrolyte solutions[J]. Journal of colloid and interface science, 2007, 309(1): 126-134.
- [7] AKBOR R A, DOUCH J, HAMDANI M, et al. Transport of kaolinite colloids through quartz sand: Influence of humic acid,  $Ca^{2+}$ , and trace metals[J]. Journal of colloid and interface science, 2002, 253(1): 1-8.
- [8] BENEDETTI M F, MILNE C J, KINNIBURGH D G, et al. Metal ion binding to humic substances: Application of the non-ideal competitive adsorption model[J]. Environ. Sci. Technol., 1995, 29(2): 446-457.
- [9] ZHU J Y, MA L Q, GAO B, et al. Transport and interactions of kaolinite and mercury in saturated sand media[J]. Journal of hazardous materials, 2012, 213/214: 93-99.
- [10] BIN G, CAO X D, DONG Y, et al. Colloid deposition and release in soils and their association with heavy metals[J]. Critical reviews in environmental science and technology, 2011, 41(4): 336-372.
- [11] 刘庆玲, 徐绍辉, 刘建立. 饱和多孔介质中高岭石胶体和  $SiO_2$  胶体迁移行为比较[J]. 土壤学报, 2008, 45(3): 445-451.
- [12] CHEN H, GAO B, LI H, et al. Effects of pH and ionic strength on sulfamethoxazole and ciprofloxacin transport in saturated porous media[J]. Journal of contaminant hydrology, 2011, 126(1/2): 29-36.
- [13] NABZAR L. Stabilité des colloïdes minéraux en présence de polymères hydr-osolubles: étude du système polyacrylamide-kaolin [D]. Pasteur, strasbourg; these de Doctorat de l'Université Louis, 1985.
- [14] SUN H M, GAO B, TIAN Y, et al. Kaolinite and lead in saturated porous media: Facilitated and impeded transport[J]. Journal of environmental engineering, 2010, 136(11): 1305-1308.

## 科技论文写作规范——结果

利用图、表及文字进行合乎逻辑的分析。务求精通顺。不需在文字上重复图或表中所具有的数据,只需强调或阐述其重要发现及趋势。