

高密度电阻率法监测纳米胶体 在多孔介质中运移的实验

李国山^{1,2}, 周启友¹, 刘汉乐¹

(1 南京大学 地球科学系, 江苏 南京 210093; 2 中冶长天国际工程有限责任公司, 湖南 长沙 410007)

摘要: 利用高密度电阻率法监测纳米胶体在饱和多孔介质中的运移过程。对纳米胶体和保守性示踪剂在末端的电导率穿透曲线进行了比较。结果表明, 纳米胶体与保守性示踪剂在多孔介质中的运移过程非常相似, 均可用一维对流-弥散方程进行拟合。通过对不同截面、不同电极间距、竖直方向的电阻穿透曲线的比较, 说明利用高密度电阻率仪监测纳米胶体在多孔介质中的运移是可行的。无论是传统示踪剂还是纳米胶体, 在同一截面上不同电极间距几个测点的穿透曲线非常相似, 沿着水流向前推进的溶液锋面到达同一电极截面的时间非常接近, 说明多孔介质是非常均质的。同时高密度电阻率法可以动态反映砂柱中纳米胶体运移的时空变化特征。

关键词: 纳米胶体; 高密度电阻率; 运移; 胶体; 多孔介质; 污染物; 砂柱

中图分类号: P631.3⁺22; P641.2; X143 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2008)01-0074-06

Experiment of Monitoring Transport Nano-scale Colloids in Porous Media Using High-Density Electrical Resistivity Method

LI Guo-shan^{1,2}, ZHOU Qi-you¹, LIU Han-le¹

(1. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, Jiangsu, China;

2. Changtian International Engineering Corporation, Changsha 410007, Hunan, China)

Abstract Based on column experiments in laboratory, the transport properties of nano-scale colloids in sand porous media are monitored by a high-density electrical resistivity prospecting system. The electrical conductivity breakthrough curves of colloids and tracers at the end of the column are compared. The result indicates that the transport of nano-scale colloids in porous media is similar to the conservative tracers and both can be fitted by the one dimensional convection dispersion equation. Comparison of the breakthrough curves of measured points at different electrode sections, different electrode intervals at the same section and the vertical direction demonstrates that electrical resistivity method can be used to monitor the colloid transport in the porous medium. Breakthrough curves of different electrode intervals at the same electrode sections are similar, and the time of the solution fronts which arrives at the same electrode section for different measured points is close, and it demonstrates that the porous media is highly homogeneous. Meanwhile, high-density electrical resistivity method can dynamically reflect the characteristics of the transport of nano-scale colloids in the sand column.

Key words: nano-scale colloid; electrical resistivity method; transport; colloid; porous medium; contaminant; sand column

收稿日期: 2007-09-25

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40371021)

作者简介: 李国山(1981-), 男, 湖南郴州人, 从事地下水溶质运移和高密度电阻率法等研究。E-mail: gslcumt@126.com

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

0 引言

胶体是物质分散度在 1~1 000 nm 的分散系统^[1], 而纳米胶体是颗粒粒径在 1~100 nm 的胶体。很多无机物或者有机物以胶体的形式广泛存在于地下环境之中^[2-4], 如矿物沉淀(包括铁、铝、钙、氧化锰、氢氧化物、碳酸盐、硅土、磷酸盐等)、岩石和矿物碎片、生物胶体(包括病毒、细菌、腐殖质)、非水相微乳液和大分子自然有机物成分以及外部来源(如废物处理)。地下水中的物理扰动或化学扰动以及矿物因过饱和而析出, 都可能在地下环境中形成胶体。

这些带电荷的胶体比介质中的孔隙和裂隙小很多, 能在地下水中迁移很远的距离, 而且能作为污染物的载体, 将污染物吸附在表面上, 促进污染物在地下水中的运移^[5-9]。在某些情况下, 胶体本身也是污染源^[7]。所以, 胶体对地下环境的影响日益引起研究者的广泛关注。近几十年来, 许多研究人员对胶体在多孔介质中的运移和胶体促进污染物的运移进行了大量研究^[2, 4, 8]。

目前, 研究胶体在砂柱中运移的实验方法, 最为常用的是在砂柱出流端取样和采用电容耦合摄像机两种。前者多采用基于光吸收和光散射原理的一些仪器(紫外/分光光度计、光谱仪)^[5, 9-10]来检测样品质量浓度, 缺点是取样点非常有限; 后者采用拍摄图片来查看胶体在多孔介质中的运移^[10-11], 这种方法实施过程和装置比较复杂, 设备和操作要求很高。

高密度电阻率法在 20 世纪 70 年代后期被用于地质勘探^[12]。近年来, 高密度电阻率法在研究水文过程及确定水文地质参数方面取得了一定的成果。如高密度电阻率法已经成功地应用在三维空间上对土壤的含水量进行时空监测^[13]; 确定土壤含水量的时空变化^[14]。随着高密度电法勘测仪器和测量数据解释方法的改进, 在对小尺度试样进行非破坏性探测^[15](如勘测岩石和土体的内部结构特征与水分、溶质的空间分布状况等)也取得良好效果。与其他方法相比, 高密度电阻率法具有测量简单、操作方便、勘测中自动化程度高、测点密度大、信息丰富、可实时监测等优点。笔者利用该方法监测纳米胶体在砂柱中的运移过程, 探讨应用高密度电阻率法研究胶体在多孔介质中运移过程的效果和可行性, 分析砂柱中纳米胶体

的运移特征。

1 实验材料和方法

研究是通过室内砂柱实验来进行的。实验装置如图 1。实验砂柱采用透明有机玻璃管, 高 50 cm, 内径 7.5 cm。底部用有机玻璃板封合, 在底部中央钻直径为 1.0 cm 孔, 并用透明软管将孔与一个三通开关相连接, 然后再与盛放溶液的 2 个容器相连接。以底部为坐标 0 点, 在高 48 cm 处开一个出水口。在高 10 cm(截面 3)、25 cm(截面 2)、40 cm(截面 1)处, 环绕圆柱分别各等距安装 20 个电极。电极材料采用直径为 1.5 mm、长为 1.4 cm 的不锈钢螺钉。另外, 在纵向两侧垂直方向上, 分别对称安装 6 个电极, 总计共布置电极 72 个。

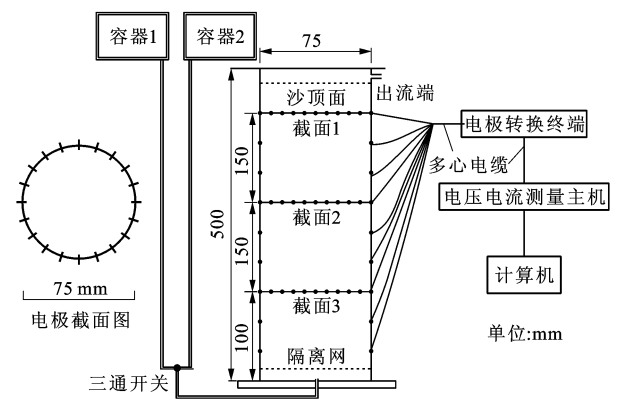


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic of Experimental Setup

这些电极通过电缆和一个 216 频道的高密度电法勘探系统(Nex-400, 日本兴和株式会社)相连接。在勘测中采用对称四极排列方式, 即 Wenner 装置, 并采用 3 种不同的电极间距(图 2), 在竖直方向上同样采用对称四极法。测量中根据预先准备的测量电极组合文件, 按截面的顺序从低到高依次进行。

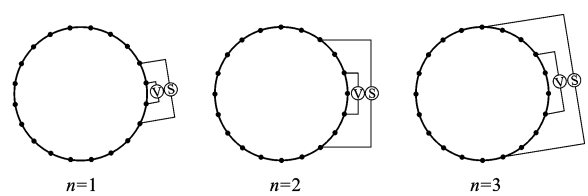


图 2 电极分布及测量方式

Fig. 2 Schematic Diagrams of Electrode Arrangement and the Measurement Patterns

实验用二氧化硅的颗粒(南京海泰纳米有限公司)的标称粒径为 20 nm。图 3 为二氧化硅胶体实

测的透射电子显微镜(JEM-200CX, 日本 JEOL 公司)。从图 3 可以看出, 二氧化硅胶体的粒径通常都在 50 nm 以下, 所以被称为纳米胶体。每次实验前, 称量所需质量的二氧化硅, 加入适量的去离子水, 用磁力搅拌器搅拌均匀, 然后在室内静置 4 h。实验时, 取上部混和均匀的悬浮液, 用 DOB-303A 型电导率仪测量胶体溶液的电导率, 接着将胶体溶液装入相应的容器里。

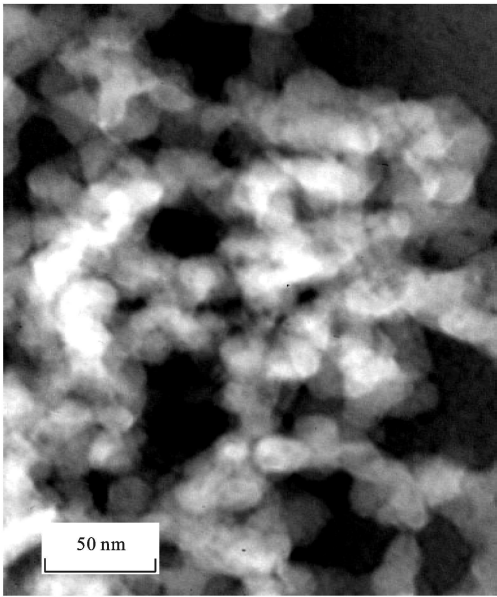


图 3 二氧化硅纳米流体的 TEM 照片
Fig. 3 TEM Image of the Colloidal Silica

实验用的是石英砂, 在砂柱装填前, 用自来水冲洗多次, 晾干备用。在砂柱装填过程中, 先用一个多孔金属薄板安放在砂柱下端, 然后取少量 0.75~0.90 mm 的粗砂, 铺在薄板上面, 在粗砂顶部放一隔离网, 然后每次取 0.30~0.45 mm 的细砂 500 g, 缓慢倒入砂柱中, 层层压实, 直到砂顶端的高度为 47.5 cm。实验开始前, 将室内温度控制在 25℃左右, 并设置 SK-L200TH 型温度计, 每隔 30 min 记录 1 次环境温度。

实验过程中, 开始先注入去离子水, 直至末端流出的溶液电导率不再变化为止。接着从砂柱底部开始缓慢注入低质量浓度的氯化钠溶液(电导率为 205 μs/cm), 直到砂柱全部饱和。然后注入高质量浓度氯化钠溶液(电导率为 1 649 μs/cm), 同时通过高密度电阻率勘测系统, 按截面的顺序从高到低依次进行, 调用电极测量文件进行测量。注入溶液 1 180 mL, 耗时 47 min, 然后将三通开关转向低浓度的氯化钠溶液, 直到流出的水溶液电导率接近

实验开始时流出的水溶液电导率时结束注入。接着将三通开关转向盛放二氧化硅胶体的那一端, 开始注入二氧化硅胶体(电导率为 630 μs/cm), 共注入 1 165 mL, 耗时 56.13 min。实验过程中, 始终在出水口用 100 mL 的量筒取样, 记录取样体积, 测量样液的电导率。

2 电导率、电阻率与质量浓度的关系

在温度恒定(25℃)的情况下, 测得二氧化硅胶体的电导率随质量浓度的变化曲线(图 4)。从图 4 可以看出, 胶体溶液的电导率 σ_w 与质量浓度 C 之间可以近似地用线性关系式拟合

σ_w = 20.601 × C + 46.098 (1)

所以可以用胶体溶液的归一化电导率(σ_r, 无量纲)来反映胶体的质量浓度变化

σ_r = (σ - σ_i) / (σ - σ₀) = (C - C_i) / (C - C₀) (2)

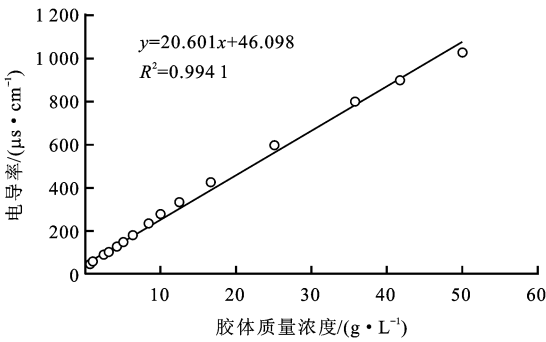


图 4 二氧化硅胶体的电导率随浓度的变化关系
Fig. 4 Relationship Between Silica Concentration and Its Electrical Conductivity

Archie^[16] 通过实验发现, 多孔介质的电阻率和孔隙水的电阻率关系为

ρ = ρ_w φ^m S⁻ⁿ (3)

式中: ρ 为多孔介质的电阻率; ρ_w 为充填于多孔介质孔隙水的电阻率; φ 为孔隙度; m 为 Archie 指数; S 为饱和度; n 为饱和度指数。对于同一试样, m、n 是由试样本身性质决定的常数。

处理电阻数据时需要注意, 因为实验中电极排列方式是圆形电极排列, 供电和测量电极不在同一条直线上, 非严格的对称四极, 而且电极处于上下和内向导电介质及圆柱形绝缘介质(有机玻璃)之内, 故在利用平面半无限空间介质中求电阻率

ρ = 2πa ΔU / I

式中: a 为电极间距; ΔU 为测量电极间的电压; I 为供电回路的电流强度。式中需引入一个修正系数, 对公式进行了修正, 具体方法详见文献[17]。

实验中实测温度在 $25.4\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 25.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 内变化。所以数据处理中, 忽略了温度对电阻的影响。

3 结果与讨论

实验数据分为末端电导率数据和高密度电阻率测点的电阻数据。从 4 个方面对实验数据进行分析, 探讨纳米胶体在多孔介质中的运移过程以及高密度电阻率法在实验中的有效性。

3.1 砂柱末端二氧化硅胶体和氯化钠溶液的电导率穿透曲线

二氧化硅胶体和氯化钠溶液在末端的电导率穿透曲线如图 5。此处定义一个无量纲的量

$$P_v = \frac{\text{末端流出的溶液体积}}{\text{介质中有效孔隙的体积}}$$

从图 5 可以看出, 氯化钠溶液的峰值比纳米胶体的大, 但是两者的峰值接近 1。据 Sirivithayapakorn 等^[18], 由于胶体的尺寸排除效应(size exclusion effect), 在砂柱中, 胶体的穿透曲线要比氯化钠的穿透曲线早一些, 但在图 5 中, 这种现象并没有出现。郭清海等^[19]认为, 若胶体微粒的粒径大于地质介质的孔隙半径, 则胶体的迁移受到空间排斥作用被阻止; 反之, 胶体微粒则可借助于对流和布朗运动造成的自身扩散毫无阻挡地在地下水中迁移。实验中, 纳米胶体粒径大致为 $20\sim 50\text{ nm}$, 而石英砂的粒径与纳米胶体粒径的比值大致为 $150\sim 225$, 两者之间相差很大。另外, 实验的水流速度也比 Sirivithayapakorn 等^[18]等所作实验中的大很多($16.3\sim 21.2$ 倍)。所以在实验

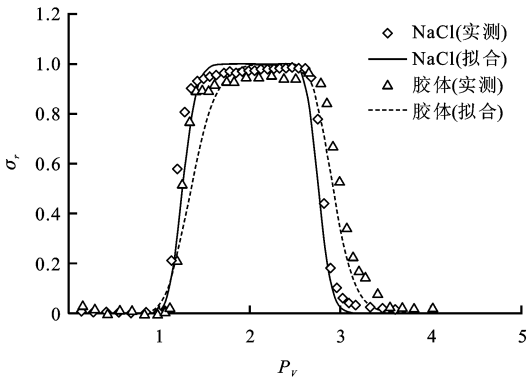


图 5 氯化钠溶液和二氧化硅胶体的电导率穿透曲线
Fig. 5 Breakthrough Curves of Sodium Chloride and Colloidal Silica

中, 尺寸排除效应对胶体在多孔介质中运移的影响相对比较小。在图 5 中还可以看到, 氯化钠穿透曲线的峰值要比胶体高, 但是两者相差较小。胶体的拖尾现象比氯化钠稍微明显一点, 但是两者的穿透曲线都比较对称。可以认为, 在实验中, 纳米胶体和传统保守性溶质氯化钠在砂柱中的运移过程是非常相似的。

对氯化钠和纳米胶体在砂柱中运移, 应用美国盐渍土实验室(U S Salinity Laboratory)研制的计算机软件 CXTFIT2.1^[20], 基于 Levenberg-Marquardt 算法对实验测得的穿透曲线进行非线性最小二乘优化拟合, 求解一维溶质运移对流-弥散方程的逆问题。图 5 曲线结果表明, 与传统保守性示踪剂氯化钠一样, 可以采用对流-弥散方程来拟合二氧化硅纳米胶体在多孔介质中的运移。

3.2 不同截面上测点的穿透曲线

在高 10、25、40 cm 的电极截面上, 分别取 4[#]、31[#]、63[#] 测点。图 6 为氯化钠和二氧化硅胶体在高密度电阻率测点处的穿透曲线, 从中可以看出, 当溶质迁移到电极截面时, 测点处的电阻发生了明显变化。高密度电阻率监测氯化钠和二氧化硅胶体在多孔介质中的运移是可行的。要注意的是高为 10 cm 截面上 4[#] 测点, 它的穿透曲线从计时开始时就发生了变化, 这与高密度电阻率法特点有关, 而在时间间隔期间的这些数据也就缺失了。另外, 从图 6 曲线开始变化的时间以及截面之间的距离, 可以大致计算出溶质运移到测点处的流速, 从截面 25~40 cm, 氯化钠溶液的流速为 1.875 cm/min , 二氧化硅胶体为 1.154 cm/min ; 而在末端, 两者实测的流速分别为 1.475 、 1.135 cm/min 。通过图 6 所计算出来的流速与末端实测流速有一定差别, 主要因为高密度电阻率

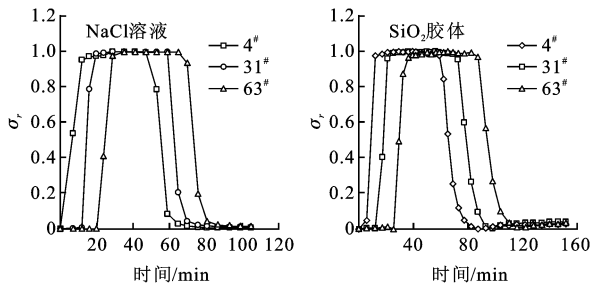


图 6 电极截面典型测点氯化钠溶液和胶体的穿透曲线
Fig. 6 Typical Breakthrough Curves of Sodium Chloride and Colloid Silica at Different Electrode Sections

法的测量时间间隔,但总体上计算出来的流速与末端实测的还是比较接近的。

3.3 3个电极截面上不同电极间距测点的穿透曲线

在高为 10、25、40 cm 的 3 个电极截面上,在勘测中均采用了 3 种电极间距(见图 2),每个电极间距里对应 3 个测点。1 倍电极间距对应 1[#]、31[#]、61[#]测点;2 倍电极间距对应 11[#]、41[#]、71[#]测点;3

倍电极间距对应 21[#]、51[#]、81[#]测点。在同一电极截面上,对不同电极间距测点各取 1 个,穿透曲线如图 7。从图 7 可以看出,无论是氯化钠溶液还是二氧化硅胶体,在同截面上,不同电极间距的几个测点的穿透曲线非常相似。这说明在砂柱中,多孔介质的均质性高,溶液沿着水流向前推进的锋面到达电极截面的时间非常接近。

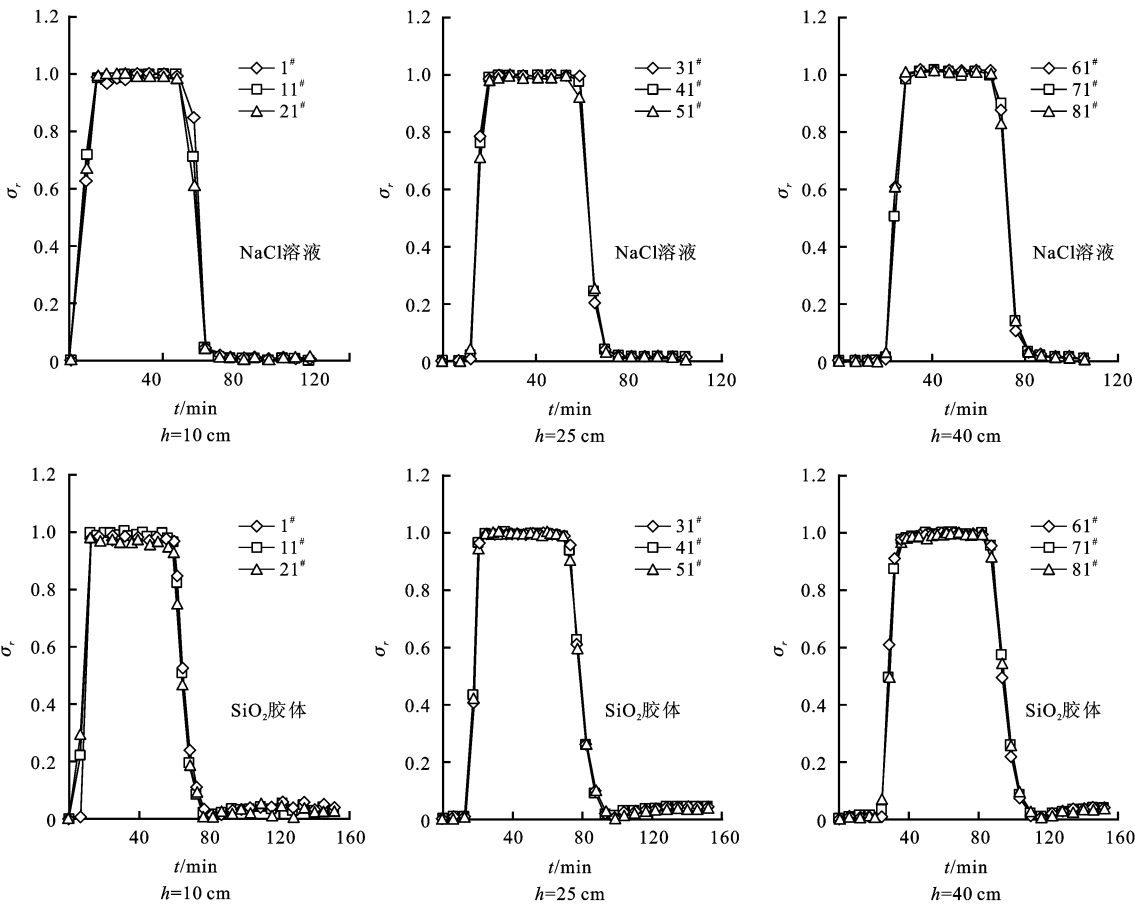


图 7 3 个电极截面上不同电极间距的穿透曲线

Fig. 7 Breakthrough Curves of Different Electrode Intervals at the Three Electrodes Sections

3.4 竖直方向上的电阻率穿透曲线和末端电导率穿透曲线

实验中砂柱纵向两侧垂直方向 17.5 cm 处,有 91[#]、94[#]测点;27.5 cm 处,有 92[#]、95[#]测点;37.5 cm 处,有 93[#]、96[#]测点,且在同高度的 2 个测点是关于砂柱轴对称的。在这些测点处以及末端的穿透曲线如图 8。从图 8 可以看出,电阻率的穿透曲线和电导率的穿透曲线具有非常高的对称性、相似性,说明高密度电阻率法用来监测纳米胶体在多孔介质中的运移是可行的,可用其测定结果来获得相应的参数。

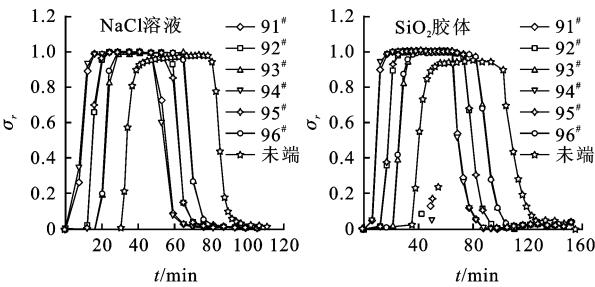


图 8 竖直剖面以及末端的氯化钠溶液和二氧化硅胶体的高密度电阻率测点的穿透曲线

Fig. 8 Breakthrough Curves of Sodium Chloride and Colloid Silica at the Vertical Section and the End

4 结语

采用高密度电阻率法对纳米胶体在多孔介质中的运移进行了监测, 同时在末端取样, 测量出流溶液的电导率。对胶体和保守性示踪剂在末端的电导率穿透曲线进行了比较, 结果表明, 纳米胶体与保守性示踪剂在多孔介质中的运移非常相似, 均可用一维对流-弥散方程进行拟合。与传统方法相比, 高密度电阻率法的主要优点是能在空间上多个点同时进行测量, 可以获得多孔介质内部的一些特征。通过不同电极截面以及竖直方向上的电阻率穿透曲线与末端的电导率穿透曲线的对比, 说明高密度电阻率动态监测纳米流体运移是可行的。无论是氯化钠溶液还是二氧化硅胶体, 在同一截面上不同电极间距的几个测点的穿透曲线非常相似, 溶液沿着水流向前推进的锋面到达同电极截面的时间非常接近, 说明实验中的多孔介质是非常均质的。

目前还需研究在不同大小胶体颗粒的穿透实验; 在非均质的介质条件下实验, 如有必要还可对砂柱解剖后进行残留物分析等方面进行研究, 进行高密度电阻率成像。

参考文献:

[1] 吴树森. 应用物理化学: 界面化学与胶体化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.

[2] Krättschmar R, Borkovec M, Grolimund D, et al. Mobile Subsurface Colloids and Their Role in Contaminant Transport[J]. *Advances in Agronomy*, 1998, 65: 1-94.

[3] McCarthy J, McKay L. Colloid Transport in the Subsurface: Past, Present, and Future Challenges[J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3: 326-337.

[4] Sen T K, Khilar K C. Review on Subsurface Colloids and Colloid-Associated Contaminant Transport in Saturated Porous Media[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 119(2/3): 71-96.

[5] Kessler J. Colloid Transport and Deposition in Water-Saturated and Unsaturated Sand and Yucca Mountain Tuff[R]. Washington State; Washington State University, 1999.

[6] Ramirez A, Nitao J, Hanley W, et al. Stochastic Inversion of Electrical Resistivity Changes Using a Markov Chain Monte Carlo Approach[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 3: 1-39.

[7] McDowell-Boyer L M, Hunt J R, Sitar N. Particle Transport through Porous Media[J]. *Water Resources Research*, 1986, 22(13): 1901-1921.

[8] Ryan J N, Elimelech M. Colloids Mobilization and Transport in Groundwater[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 107: 1-56.

[9] Lenhart J J, Saier J S. Transport of Silica Colloids through Unsaturated Porous Media: Experimental Results and Model Comparisons[J]. *Environmental Science and Technology*, 2002, 36(4): 769-777.

[10] Crist J T, Zevi Y, McCarthy J F, et al. Transport and Retention Mechanisms of Colloids in Partially Saturated Porous Media[J]. *Vadose Zone Journal*, 2005, 4: 184-195.

[11] Crist J T, McCarthy J F, Zevi Y, et al. Pore-Scale Visualization of Colloid Transport and Retention in Partly Saturated Porous Media[J]. *Vadose Zone Journal*, 2004, 3: 444-450.

[12] Daily W, Ramirez A L. Electrical Imaging of Engineered Hydraulic Barriers[J]. *Geophysics*, 2000, 65(1): 83-94.

[13] Zhou Q Y, Shimada J, Sato A. Three-Dimensional Spatial and Temporal Monitoring of Soil Water Content Using Electrical Resistivity Tomography[J]. *Water Resources Research*, 2001, 37(2): 273-285.

[14] Michot D, Benderitter Y, Dorgny A, et al. Spatial and Temporal Monitoring of Soil Water Content with an Irrigated Corn Crop Cover Using Surface Electrical Resistivity Tomography[J]. *Water Resource Research*, 2003, 39(5): 1138-1158.

[15] 伍开江, 周启友. 基于序列二次规划方法的高密度电阻率反演[J]. *地球科学与环境学报*, 2005, 27(3): 63-67.

[16] Archie G E. The Electrical Resistivity Log as an Aid in Determining Some Reservoir Characteristics[J]. *American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers*, 1942, 146: 54-62.

[17] 徐速, 周启友, 刘汉乐. 高密度电阻率成像法在树干水分运移监测中的应用[J]. *桂林工学院学报*, 2006, 26(3): 347-352.

[18] Srinivithayapakorn S, Keller A. Transport of Colloids in Saturated Porous Media: A Pore-Scale Observation of the Size Exclusion Effect and Colloid Acceleration[J]. *Water Resources Research*, 2003, 39(4): 1109-1119.

[19] 郭清海, 王焰新, 郭华明. 地下水系统中胶体的形成机理及其对污染物迁移的影响[J]. *地质科技情报*, 2001, 20(3): 69-74.

[20] Toride N, Leij F J, Van Genuchten M. The CXTFIT Code for Estimating Transport Parameters from Laboratory or Field Tracer Experiments[R]. California; U S Salinity Laboratory, Agricultural Research Service, U S Department of Agriculture, 1999.