

悬移质泥沙粒径对磷吸附的影响

秦宇, 王紫薇, 韩超

(重庆交通大学 水利水运工程教育部重点实验室, 重庆 400074)

摘要: 河流中泥沙运动对于磷的分布有着重要影响。针对粉粒粘粒混合物(≤ 0.038 mm)、粉粒($0.038 \sim 0.075$ mm)、极细沙($0.075 \sim 0.15$ mm)、细沙($0.15 \sim 0.25$ mm)四种泥沙粒径等级,运用循环流明渠模型,研究泥沙粒径变化对磷吸附过程的影响。试验结果显示,四种不同粒径泥沙均在3 h内完成吸附平衡,吸附平衡时单位质量泥沙饱和吸附量分别是:细沙为0.1 mg/g、极细沙为0.05 mg/g、粉粒为0.09 mg/g、粉粒粘粒混合物为0.13 mg/g,粉粒粘粒混合物的吸附速率最快,其最大吸附速率达到 $0.6 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。除细沙外,其他三种粒径呈现粒径越小则吸附能力越强的规律。细沙由于内部孔隙较大,存在孔隙填充吸附,吸附特性与粉粒类似。

关键词: 悬移质泥沙; 粒径; 磷; 吸附

中图分类号: X703 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2017)07-0080-04

Effect of Different Size of Suspended Sediment on Adsorption of Phosphorus

QIN Yu, WANG Zi-wei, HAN Chao

(Key Laboratory of Hydraulic and Waterway Water Transportation Engineering < Ministry of Education >, Chongqing Jiaotong University, Chongqing 400074, China)

Abstract: The sediment movement in river has important effect on the distribution of phosphorus. Aimed at four kinds of sediment grain sizes including mixture of silt and clay with less than or equal to 0.038 mm, silt with 0.038 to 0.075 mm, very fine sand with 0.075 to 0.15 mm and fine sand with 0.15 to 0.25 mm, the influence of variation in sediment grain sizes on phosphorus adsorption process was investigated using the circular open channel model. The results showed that four kinds of sediment grain sizes could all achieve the adsorption equilibrium within 3 hours. The saturated adsorption capacity per unit mass of sediment during the adsorption equilibrium was as follows: fine sand was 0.1 mg/g, very fine sand was 0.05 mg/g, silt was 0.09 mg/g and mixture of silt and clay was 0.13 mg/g. The mixture of silt and clay had the fastest adsorption rate with the maximum adsorption rate of $0.6 \text{ mg}/(\text{g} \cdot \text{h})$. The smaller the sediment grain size, the higher the adsorption capacity of three kinds of sediment grain sizes could be except for fine sand. Because of the large internal pore, fine sand had pore filling adsorption, and its adsorption property was similar to that of silt.

Key words: suspended sediment; grain size; phosphorus; adsorption

磷元素过量是导致我国水体富营养化的主要原因之一。河道中泥沙粒径小、比表面积大,对磷具有

显著吸附作用。目前泥沙对磷的吸附研究主要集中在水体沉积物方面^[1,2],有研究报道,河道中泥沙沉

积物吸附径流水体中的磷,是沟渠截留磷污染物的重要机理之一^[3]。此外,河道中悬移质泥沙对水体中含磷污染物的迁移和转化也具有较大影响^[4],但目前相关研究相对较少,且该类研究较多采用摇瓶试验,与真实河流中的流态相距甚远,缺乏对河流中紊流现象的考虑。

笔者采用循环流明渠模型模拟自然河道,将泥沙粒径分为四个粒径等级,分析水体中悬移质泥沙不同粒径大小对磷的吸附效果,研究不同时间点水相磷浓度及颗粒态磷浓度的分布情况,分析悬移质泥沙粒径对水体中磷吸附过程的影响。

1 材料与方法

1.1 泥沙预处理

试验用泥沙采自嘉陵江重庆主城华新街段低流速区河床表层。采用美国标准制标准筛分试验用沙:通过60目标标准筛筛出粒径 $<0.25\text{ mm}$ 的泥沙,再分别用100、200、400目标标准筛,按粒径大小将已得到的小于 0.25 mm 的泥沙筛分为细沙($0.15\sim0.25\text{ mm}$)、极细沙($0.075\sim0.15\text{ mm}$)、粉粒($0.038\sim0.075\text{ mm}$)、粉粒粘粒混合物($\leq 0.038\text{ mm}$),将筛分好的不同粒径泥沙分别置于不同的玻璃广口瓶中,保持温度为 $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。为确保试验结果的可比性,使其能更好地揭示试验规律,在同一组试验中使用同批次的泥沙。

1.2 试验设计

1.2.1 试验模型设计

明渠设计如图1所示。

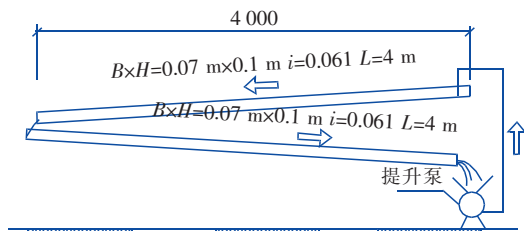


图1 明渠模型设计示意

Fig. 1 Schematic diagram of open channel model

本试验采用明渠模型。模型各设计参数如下:明渠总长为 8 m 、宽为 0.07 m 、水深为 0.0056 m 、坡度为 0.061 ,提升泵的扬程为 0.75 m (7.5 kPa)、流量为 1000 L/h ,连接管道管径为 $\text{DN}15$ 、长为 0.8 m ,温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$,粘滞系数为 $0.0089\text{ cm}^2/\text{s}$ 、动力粘度为 $0.8937\times 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$,液体密度为 997.065 kg/

m^3 ,过水断面为 0.000392 m^2 、湿周为 0.0812 m 、水力半径为 0.004828 m ,粗糙系数为 0.01 ,雷诺数为 3826 ,明渠水量为 3.1 L ,预留水量为 0.9 L ,系统水量为 4.0 L 。

本试验为模拟真实河道流态,通过较大的明渠坡度(0.061)、宽深比(12.5)来获得较高的雷诺数(3826)。明渠设计系统水量为 4.0 L ,单次试验取样 22 次,单次取样不大于 5 mL ,单次试验共取水样 110 mL ,占系统总水量的 2.75% 。试验取水样占系统总水量的比例较低,对系统运行影响较小。提升泵采用上进侧出式,管道连接明渠处及明渠连接明渠处均利用上游水体冲击明渠易淤处以避免模型中泥沙淤积,确保泥沙参与整个系统运行^[5]。

1.2.2 试验过程

采用四组容积为 5 L 左右的容量瓶,每组分别加入蒸馏水、同一粒径泥沙及磷标准溶液,最终泥沙浓度为 1.0 g/L ,磷标准使用液浓度为 1.2 mg/L ,控制 pH 值为 $7\sim 8$,试验温度为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。四组水样的泥沙粒径如下:细沙为 $0.15\sim0.25\text{ mm}$ 、极细沙为 $0.075\sim0.15\text{ mm}$ 、粉粒为 $0.038\sim0.075\text{ mm}$ 、粉粒粘粒混合物 $\leq 0.038\text{ mm}$,同一组试验的水样均相同。将配制好的试验水样按模型设计水量投入试验模型中。每组试验的总历时为 360 min ,从初始时刻起,每隔一定时间取水样,水样经孔径为 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,得到清样样品。按国家标准方法测定该时刻水相中的磷浓度。为减小误差,每个试样均同时取三个平行样品,以三个数据的平均值作为该时刻试验水样中水相的磷浓度。泥沙吸附磷后形成的颗粒磷浓度为初始磷浓度减去各时刻水相磷浓度,将这个值再除以含沙量可得到各时刻单位泥沙吸附磷浓度。

2 结果与讨论

2.1 泥沙粒径对磷浓度的影响

从初始时刻起,每隔一定时间取水样检测磷浓度的变化。水相磷浓度与不同泥沙粒径的关系如图2所示。图2显示,试验之初,可吸附的位点较多,水相磷吸附到泥沙上转化为颗粒磷的速率较快;随着这些吸附位点的减少,水相磷运动到空闲吸附位点上的概率降低,吸附作用减弱,水相磷转化为颗粒磷的速率也随之降低。随着吸附作用的进行,泥沙表面可附着位点逐步减少,泥沙对磷的吸附逐渐达到饱和。在泥沙的不断运动中,部分颗粒磷也会转

变为水相磷,最终泥沙对磷的吸附就会达到一个动态平衡。因此,在平衡期水相磷浓度也存在波动,但幅度不大。四种粒径泥沙中水相磷浓度的变化趋势一致,均能在3 h内达到平衡,但达到平衡的时间及平衡时各泥沙粒径的水相磷浓度有所不同。细沙、极细沙、粉粒、粉粒粘粒混合物的吸附平衡时间分别为150、120、120、80 min。粉粒粘粒混合物所需的平衡时间最短,细沙达到平衡的时间最长,泥沙粒径与磷吸附平衡时间有一定相关性,表现为吸附平衡时间随粒径变小而逐渐变短的趋势。

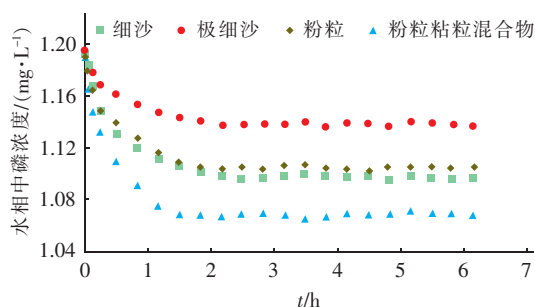


图2 不同粒径泥沙对水相磷浓度的影响

Fig. 2 Influence of sediment grain sizes on concentration of phosphorus in water

图3描述了不同粒径泥沙对颗粒磷的吸附情况。

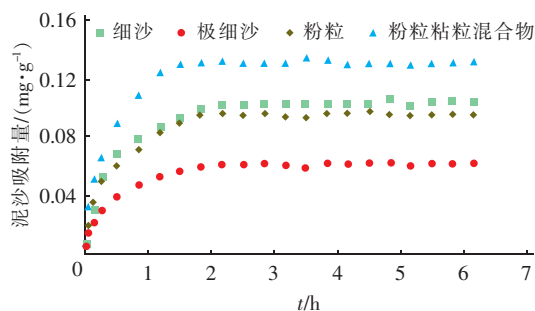


图3 不同粒径泥沙对磷吸附量的影响

Fig. 3 Influences of sediment grain sizes on adsorption of phosphorus

颗粒相磷浓度随时间的变化规律比较明显:在初期迅速升高,中期逐渐变缓,后期逐渐平衡,四种粒径泥沙的变化趋势一致,且四种粒径泥沙对磷的吸附过程均能在3 h内达到平衡,但是随着泥沙粒径的不同,达到平衡时泥沙吸附量及达到平衡的时间有所不同。吸附平衡时单位质量细沙、极细沙、粉粒、粉粒粘粒混合物的饱和吸附量分别为0.1、0.05、0.09、0.13 mg/g。极细沙、粉粒、粉粒粘粒混合物表现出吸附量随泥沙粒径变小而增大的趋势,

而细沙吸附量则与粉粒相当。崔双超等^[6]在对北京大兴南海子湖表层沉积物的研究中也得出相似的结论。

2.2 泥沙粒径对磷的吸附速率影响

根据对试验结果的分析,可得出四种粒径泥沙对磷的吸附速率:细沙、极细沙、粉粒、粉粒粘粒混合物的最小吸附速率分别为0.012、0.006、0.012、0.018 mg/(g·h),最大吸附速率分别为0.48、0.3、0.36、0.6 mg/(g·h),平均吸附速率分别为0.047、0.029、0.052、0.087 mg/(g·h)。可以看出,泥沙粒径不同,相同条件下其吸附磷的速率也不同,最大吸附速率由大到小排序为粉粒粘粒混合物>细沙>粉粒>极细沙,除细沙外,其他三者呈现出随粒径减小,吸附速率增大的趋势;最小吸附速率变化规律也近似相同,细沙与粉粒的最小吸附速率相等。从平均吸附速率可以看出,粒径最小的粉粒粘粒混合物的最大,极细沙的最小,细沙与粉粒则相当。

2.3 讨论

根据以上分析可以发现,在极细沙、粉粒、粉粒粘粒混合物三种粒径等级中,粒径越小,达到吸附平衡越快,且平衡时单位质量泥沙的饱和吸附量越大,即吸附能力更强。这与其他学者在相关方面的研究结果类似。王晓青等^[7,8]从室内试验和野外试验同步检测两个方面研究了三峡库区悬移质泥沙对磷污染物的吸附特性,结果表明单位质量泥沙对磷的吸附量与水体泥沙粒径有密切关系,通过Langmuir吸附动力学方程对吸附-解吸过程进行拟合发现:吸附速率常数 K 随着泥沙粒径的减小而呈递增变化。根据吸附机制,物体表面的分子由于受到不均衡的分子引力,存在的多余自由能被称为表面能。而吸附作用主要是吸附剂具有的巨大比表面积所带来的巨大表面能^[9]。以上观点能有效解释本研究泥沙吸附含磷物质的原理,即:泥沙表面拥有多余自由能的分子较多,随着试验明渠模型中混合液的运动,水相磷迅速地被拥有多余自由能的分子吸附。当泥沙内部孔隙较少时,泥沙粒径越小,其比表面积越大,拥有的表面能越大,吸附能力就越强^[10]。这解释了在极细沙、粉粒、粉粒粘粒混合物三个粒径等级中,粒径越小则吸附能力越强的规律。

细沙粒径最大,按之前得出的规律其单位质量泥沙饱和吸附量应小于极细沙,但在本研究中,无论吸附时间还是吸附量,细沙均呈现与上述规律不一

致的现象,表现出与粉粒较为接近的吸附特性。有研究报道,磷在颗粒上的吸附除分配作用外,还存在孔隙填充方式的吸附^[1]。细沙吸附特性与粉粒接近,其原因可能为:细沙虽相对粒径较大,但细沙内部孔隙较多,使得其总比表面积反而等于甚至高于粒径比它小的泥沙。肖洋等^[10]对泥沙进行了表面特性研究,发现粘粒和细沙具有较大的比表面积和孔体积。

3 结论

① 四种粒径泥沙中的水相磷浓度变化趋势一致,且均能在3 h内达到吸附平衡,但不同粒径泥沙达到平衡的时间及达到平衡时水相磷浓度略有不同。

② 吸附平衡时单位质量泥沙饱和吸附量由小到大数据为:极细沙<粉粒<细沙<粉粒粘粒混合物。除细沙外,其余三种泥沙表现出随粒径减小而吸附能力增强的特点。

③ 粒径最大的细沙表现出与粉粒相似的吸附特性,吸附能力优于极细沙,这是因为泥沙对水体中磷元素的吸附除分配作用外,还存在颗粒内部孔隙填充方式吸附。

参考文献:

- [1] 王而力,王嗣洪. 西辽河沉积物有机组分对磷的吸附影响[J]. 中国环境科学,2012,32(4):687-694.
- [2] McDowell R, Sharpley A, Withers P. Indicator to predict the movement of phosphorus from soil to subsurface flow[J]. Environ Sci Technol,2002,36(7):1505-1509.
- [3] 王振华,朱波,何敏,等. 紫色土泥沙沉积物对磷的吸附-解吸动力学特征[J]. 农业环境科学学报,2011,30(1):154-160.
- [4] 储柱全. 三峡库区悬浮态泥沙吸附解吸磷酸盐特性研究[D]. 重庆:重庆大学,2006.
- [5] 韩超. 流动水体中泥沙特性对磷分布的影响[D]. 重庆:重庆交通大学,2015.
- [6] 崔双超,丁爱中,潘成忠,等. 不同粒径泥沙理化特性对磷吸附过程的影响[J]. 环境工程学报,2013,7(3):863-868.
- [7] 王晓青,吕平毓,胡长霜. 三峡库区悬移质泥沙对TP、TN等的吸附影响[J]. 人民长江,2006,37(7):15-17,112.
- [8] 王晓青,李哲,吕平毓,等. 三峡库区悬移质泥沙对磷污染物的吸附解吸特性[J]. 长江流域资源与环境,2007,16(1):31-36.
- [9] 雷衍之. 养殖水环境化学[M]. 北京:中国农业出版社,2004.
- [10] 肖洋,陆奇,成浩科,等. 泥沙表面特性及其对磷吸附的影响[J]. 泥沙研究,2011,(6):64-68.



作者简介:秦宇(1981-),女,重庆人,博士,副教授,主要从事水污染控制研究。

E-mail: qinyu54001@163.com

收稿日期:2016-05-11

贯彻执行《中华人民共和国水土保持法》