

# 高含沙紊动系统中泥沙-铜的相互作用及其垂向浓度分布

杨军<sup>1</sup>,倪晋仁<sup>2</sup>,邓宝山<sup>1</sup>(1. 北京大学城市与环境学系,北京 100871;2. 北京大学环境科学中心)

**摘要:**采用谐振式紊动模拟装置,通过格栅以一定振幅、不同频率的往复运动,在水体中形成均匀紊动场,研究紊动对高浓度固液两相系统中泥沙(黄土)与铜的相互作用及其垂向浓度分布的影响,投沙量( $S$ )范围为  $5\text{kg}/\text{m}^3 \sim 800\text{kg}/\text{m}^3$ 。结果表明,在均匀紊动条件下,黄土对铜的吸附量在  $S = 10\text{kg}/\text{m}^3$  处出现峰值,而后随着投沙量的增加而快速下降。这可能是铜的专性吸附、马兰黄土富含碳酸钙而导致铜的碳酸盐和氢氧化物沉淀,以及泥沙浓度效应等过程共同作用所致。水相铜浓度随  $S$  从  $5\text{kg}/\text{m}^3$  增加到  $200\text{kg}/\text{m}^3$  时快速下降,在  $S > 200\text{kg}/\text{m}^3$  的高含沙条件下继续下降趋于 0。高浓度泥沙紊动水体中,水相铜浓度和泥沙吸附铜量的垂向分布分别表现出均匀和波动的不同特点,实际含沙量的垂向分布在  $S < 100\text{kg}/\text{m}^3$  时比较均匀,在  $S > 200\text{kg}/\text{m}^3$  时自上而下逐步增加。

**关键词:**高含沙;重金属;铜;紊动;垂向分布

中图分类号:X522 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2001)01-04-0090

## Sediment copper Interaction and Vertical Distribution in Hyper-concentrated Turbulent System

Yang Jun<sup>1</sup>, Ni Jinren<sup>2</sup>, Deng Baoshan<sup>1</sup>(1. Department of Urban & Environmental Sciences, Peking University, Beijing 100871, China E-mail: jyang@urban.pku.edu.cn; 2. Center for Environmental Science, Peking University)

**Abstract:** This paper presents a special problem on vertical distribution for sediment and copper in hyper-concentrated turbulent solid-liquid system that is essentially different from the ordinary low-concentrated turbulent system. A resonance type turbulent simulation equipment is used for the experimental study in which a vertically uniform turbulent field of the mixture of loess and water is produced in a testing cylinder with a grille stirrer that moves up and down harmoniously with varying vibration frequencies. In order to compare the variations of the vertical profiles of sediment and copper in low- and hyper-concentrated solid-liquid system, different scenarios for input sediment content ranging from 5 to  $800\text{kg}/\text{m}^3$  was considered in the experimental studies. It was found that solids copper content increases with input sediment content,  $S$ , and reaches its peak as  $S$  goes to  $10\text{kg}/\text{m}^3$  and then decreases rapidly with increasing input sediment content. Such a behavior is possibly resulted from the joint effect of the specific adsorption of copper on loess, precipitation of carbonate and hydroxide of copper due to high carbonate content in the loess and the so-called "particulate concentration effect" due to the present of the sediment variation in water. The vertical sediment concentration distribution resulted from the uniform turbulence is generally uniform, but slight non-uniformity does occur as sediment concentration exceeds certain value. However, the vertical concentration distributions of soluble copper seem not affected much by the variation of sediment concentrations.

**Key words:** hyper-concentrated system; loess; copper; vertical sediment distribution

多泥沙是中国黄河等主要河流特有的突出问题,特别是西北黄土地区由于水土流失严重,导致了黄河中游干支流汛期的含沙量非常高,多年平均含沙量为  $37\text{kg}/\text{m}^3$ ,实测的最大含沙量高达  $1600\text{kg}/\text{m}^3$  [1]。

与一般低含沙的挟沙水流相比,高含沙水流的物理、化学和生物特性都将发生极大的改变。国外对高含

沙水流的研究较少,国内水利界在近20年对高含沙水

基金项目:国家自然科学基金资助项目(49625101)

作者简介:杨军(1965~),男,博士后,主要从事水处理理论与技术以及水环境地球化学研究。

收稿日期:2000-02-15

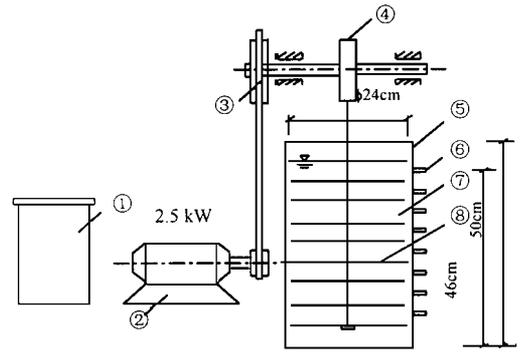
流的物理性质、流动特性和运动机理等方面做了较深入的研究,取得了大量理论和实践成果,并已用于重大水利项目的工程设计和生产调度<sup>[1]</sup>.高含沙水流是相对于一般低含沙挟沙水流而言的,二者的区别在于它们的运动机制有本质的不同,通常认为二者分界的含沙量大约为  $100 \sim 200 \text{ kg/m}^3$ ,也有将高含沙水流的含沙量定为  $400 \text{ kg/m}^3$  以上的<sup>[1]</sup>.

泥沙在很大程度上影响着污染物在水体环境中的行为、赋存形态和水体的环境容量<sup>[2]</sup>.目前对河流泥沙污染的环境和地球化学方面的研究仅限于低含沙的天然水体条件<sup>[3,4]</sup>,尚未见到有关高含沙体系化学和生物特性的研究报道.近年来,我国长江洪灾、黄河断流和污染等问题日益突出且危害巨大,这些问题的症结之一就是河流中的高含沙量.所以,高浓度泥沙污染研究对全面揭示泥沙-水相互作用的规律,深入认识和防治河流泥沙污染、保护和开发利用水资源具有重要的科学意义和应用价值.

## 1 试验材料与方法

试验中采用类似于 Rouse<sup>[5]</sup>所用的谐振式紊动模拟装置,如图 1 所示<sup>[6]</sup>.图 1 中有机玻璃圆筒直径为  $24 \text{ cm}$ ,高  $50 \text{ cm}$ ,取样孔布置在玻璃圆筒侧壁.筒内用有机玻璃制成的振动格栅共 9 层,间距  $4 \text{ cm}$ ,用直流电机通过偏心轮带动作筒谐振动,在筒内水体中形成均匀紊动场.

实验用沙为黄河中游常见的马兰黄土,其质地均一,多孔,以粉砂(粒径为  $0.05 \sim 0.005 \text{ mm}$ )为主,含量大于  $50\%$ .黄土的主要化学成分为  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,有机质含量小于  $1\%$ ,碳酸钙含量高达  $10\% \sim 16\%$ .黄土的  $\text{pH}$  为  $7.5 \sim 8.6$ ,偏碱性<sup>[7]</sup>.悬浊液中泥沙粒子在  $\text{pH} 2 \sim 8$  范围内的  $\zeta$  电位均为负值,未出现等电点.黄土经粉碎后用  $0.076 \text{ mm}$  (200 目) 孔径的标准筛筛分,取  $< 0.076 \text{ mm}$  的部分.实验用水为去离子水.模拟的污染物为重金属铜.



①可控硅整流器 ②直流电动机 ③皮带轮 ④偏心轮  
⑤有机玻璃筒 ⑥取样口 ⑦固液混合物 ⑧振动格栅

图 1 谐振式紊动模拟装置示意图<sup>[7]</sup>

实验步骤为:①根据投沙量称取一定量的黄土,加水活化  $24 \text{ h}$ ;②完全转移活化好的水沙混合物于  $20 \text{ L}$  的试验筒内,在搅动时加入  $1 \text{ L}$   $\text{CuSO}_4$  贮备液,使得试验筒内实际铜浓度约为  $500 \text{ mg/L}$ .再在一定紊动强度下振动  $1.5 \text{ h}$  后(实验表明此时黄土对铜的吸附已达平衡)取样,立即测定混合液的体积、温度和  $\text{pH}$ ,同时另取一份样品用做粒度分析;③所取样品用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜抽滤或低速离心分离,滤液或上清液用日立  $180-80$  原子吸收分光光度计火焰法测定,得到水相铜浓度;④泥沙部分经水洗 2 次并分离弃去滤液或上清液,之后按每  $\text{g}$  泥沙加 5 滴浓  $\text{HOAc}$  和  $8 \text{ ml}$   $1 \text{ mol/L}$   $\text{NaOAc}$  溶液(使浸取液的  $\text{pH}$  约为 5)的比例加入浸取液以实现泥沙上铜的提取;将泥沙和浸取液的混合物摇匀后在水平振荡器上振荡  $6 \text{ h}$  后分离,再次水洗泥沙 2 次,并将分离和水洗后的滤液或上清液合并后定容,原子吸收法测定.泥沙部分再经  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  烘干后称重,可得泥沙吸附量和筒内实际含沙量.

实验中保持泥沙级配、振动频率不变,仅改变投沙量,以确定含沙量,特别是高浓度泥沙对污染物铜和泥沙浓度垂向分布的影响情况.具体试验条件见表 1.

表 1 紊动试验条件

| 项目                                     | 投沙量 $S/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--|-------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|  | 5                                   | 10   | 40   | 70   | 100  | 200  | 400  | 600  | 800  |
| 初始投加铜浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 500                                 | 500  | 500  | 500  | 500  | 500  | 500  | 500  | 500  |
| $\text{pH}$                            | 5.20                                | 5.35 | 5.55 | 5.70 | 5.80 | 7.37 | 7.94 | 8.02 | 8.05 |
| 水温 $T/^\circ\text{C}$                  | 20.4                                | 20.5 | 22.0 | 21.8 | 22.1 | 22.0 | 21.2 | 22.0 | 19.7 |
| 振动频率 $n/\text{s}^{-1}$                 | 2.50                                | 2.51 | 2.55 | 2.60 | 2.55 | 2.48 | 2.57 | 2.43 | 2.51 |
| 紊动强度 $v/\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$   | 17.2                                | 17.4 | 17.6 | 17.9 | 17.6 | 17.1 | 17.7 | 16.8 | 17.4 |
| 试验振动时间 $t/\text{h}$                    | 1.5                                 | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  | 1.5  |
| 平均实际含沙量/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 0.88                                | 1.06 | 4.30 | 8.77 | 15.2 | 79.8 | 273  | 471  | 707  |
| 泥沙淤积厚度/ $\text{cm}$                    | 0.1                                 | 0.3  | 0.5  | 0.7  | 1.1  | 1.6  | 2.5  | 5    | 7    |

## 2 结果与讨论

### 2.1 泥沙和水相铜浓度与投沙量及 pH 的关系

图 2 表示了泥沙吸附铜量和水相铜浓度与投沙量及 pH 的关系.在均匀紊动条件下,泥沙对铜的吸附量在投沙量  $S$  小于  $10 \text{ kg/m}^3$  时逐渐增加,在  $S$  为  $10 \text{ kg/m}^3$  时达到峰值,而后随着  $S$  的增加而急剧下降.这与已有的许多在低浓度泥沙条件下进行的室内模拟实验结果不同,这些实验证实,同一实验条件下,泥沙对金属离子的吸附量随泥沙浓度的增加而呈负指数规律下降,此即所谓的“泥沙浓度效应”.

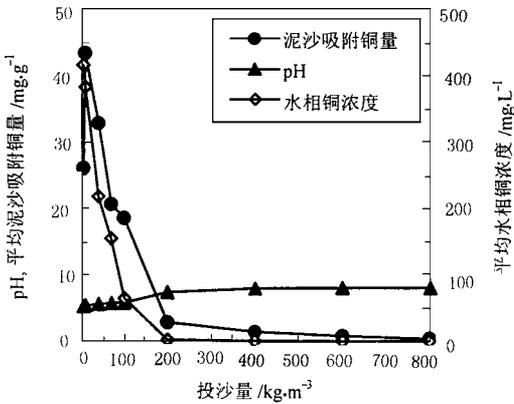


图 2 泥沙吸附铜量和水相铜浓度与投沙量及 pH 的关系

图 2 也表明水相铜浓度随投沙量的增加而快速下降.在初始  $\text{Cu}^{2+}$  浓度为  $500 \text{ mg/L}$  的条件下,水相铜浓度在  $S$  为  $200 \text{ kg/m}^3$  的高含沙条件下急剧下降,在  $S$  为  $400 \sim 800 \text{ kg/m}^3$  时仅为  $0.2 \sim 0.6 \text{ mg/L}$ ,这说明高浓度黄土对铜等重金属具有很强的吸附能力,是重要的污染物载体和潜在的污染源.

实验还采用改进的 Tessier 连续提取法<sup>[8,9]</sup>对泥沙上吸附的铜的形态进行了分析,结果表明,泥沙上铜的碳酸盐结合态的含量占主要部分,一般大于 93%,其次是含量约为 2%~4%的铁锰氧化物结合态,可交换态和有机质结合态的量均仅为 0.01%~0.1%,此结果与对黄河泥沙上吸附的铜的形态分析结果相近<sup>[2]</sup>,这与实验所用黄土的高碳酸钙(10%~16%)和低有机质含量(<1%)密切相关.由于碳酸盐结合态对溶液酸度特别敏感,较易重新释放进入水体而导致二次污染,所以形态分析的结果说明,要特别注意防止黄河等流域局部酸污染及由此而引起的重金属污染,这种情况可能发生在水库区、断流淤积区,并有酸性污染物排入水体或处于酸沉降污染区时.

吸附动力学实验结果表明,黄土对铜的吸附可在 20 min 内达到平衡,吸附机理为专性吸附<sup>[7]</sup>.从紊动实验中也可观察到,随着投沙量的增加,混合液的 pH 不断升高,并出现浅蓝绿色的沉淀,它可能是  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  (蓝铜矿)、 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  (孔雀石)和  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的混合物,它们的溶度积  $K_{sp}$  分别为 21.53, 21.51, 19.66, 三者在  $\lg \text{Cu}^{2+}$ -pH 图上的变化曲线很接近<sup>[10]</sup>,直线斜率较大,表明这 3 种化合物受 pH 的影响很大.在一定浓度的碳酸盐存在时,  $\text{Cu}^{2+}$  从 pH 5 开始生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  和碳酸盐沉淀,在 pH 7.5 时大多数  $\text{Cu}^{2+}$  变成沉淀.因此,黄土对溶液中铜的作用主要存在专性吸附和沉淀 2 个过程,其中沉淀作用包括碳酸盐和水解的氢氧化物沉淀等,而本文采用  $\text{HOAc}-\text{NaOAc}$  溶液 (pH 5) 提取的碳酸盐结合态应包含以上 3 种化合物.

泥沙铜含量出现峰值与泥沙浓度和泥沙及铜的性质密切相关.在投沙量  $S$  为  $5 \text{ kg/m}^3$  时,黄土对铜溶液体系影响较小,泥水混合物的 pH 为 5.20 (见表 1),碳酸盐含量也较低,此时黄土(其上的粘土粒子和碳酸盐等)对铜离子的作用机理主要是专性吸附.但是,当  $S$  增加至  $10 \text{ kg/m}^3$  时,除了黄土对铜离子的专性吸附外,更由于马兰黄土富含碳酸钙和偏碱性,使得液相 pH 升高至 5.35,可能达到发生沉淀的临界 pH 值,导致溶液中浓度为  $500 \text{ mg/L}$  的铜和从黄土上溶解下来的碳酸根离子生成  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$  或  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  等碳酸盐沉淀,同时铜离子发生水解反应,生成氢氧化物沉淀,使得泥沙对铜的吸附量出现特异增加,而此时的投沙量尚未显现出泥沙浓度效应,泥沙铜含量就出现了峰值.当  $S$  进一步增加至  $10 \text{ kg/m}^3$  以上时,黄土对铜的专性吸附和铜的碳酸盐、氢氧化物等的沉淀作用依然存在,而且因为更高的投沙量使得混合物的 pH 值进一步升高,沉淀作用的程度远大于专性吸附,但是,由于泥沙都有一定的饱和吸附量,而投沙量以数倍或数十倍增加,泥沙浓度效应就显著表现出来,导致黄土对铜的单位吸附量快速下降.

总之,在均匀紊动的高浓度泥沙系统中,黄土对铜的吸附量随投沙量增加而出现峰值,可能是黄土对铜的专性吸附、马兰黄土富含碳酸钙而导致铜的碳酸盐和氢氧化物沉淀,以及泥沙浓度效应等过程共同作用所致.

### 2.2 泥沙和铜浓度的垂向分布

图 3 和图 4 分别表示泥沙吸附铜量和实际含沙量的垂向分布情况.由图 3 可见,在均匀紊动条件下,泥沙吸附铜量的垂向分布有一定的波动.在 10~20 cm 高度处,泥沙吸附的铜量达到第 1 个峰值,接着在 28 cm

处下降到低谷,然后在 34cm 处(此处离液面 12cm)达到第 2 个峰值后再逐步下降,在液面处的泥沙吸附铜量与底部 10cm 处相近.从投沙量  $70\text{kg}/\text{m}^3$  开始,水体上层特别是上液面处的泥沙吸附铜量一般比下层的高,表明细砂组成的悬移质是承载污染物输移的强吸附部分.此外,水相铜浓度的垂向分布在试验的投沙量范围内一般比较均匀.

图 4 表明实验筒内实际含沙量的垂向分布在投沙量小于  $100\text{kg}/\text{m}^3$  时,总体比较均匀.因为试验所用泥沙是以小于  $0.076\text{mm}$  的细颗粒为主的黄土,从而使得流体粘性较大,泥沙沉速较低,浓度分布趋于均匀化.这也符合紊流型高含沙水流中悬移质的垂线分布特点和天然高含沙水流的实测结果<sup>[1]</sup>.当投沙量大于  $200\text{kg}/\text{m}^3$  时,泥沙浓度自上而下逐步略有增加,这是因为紊动会破坏高含沙悬浮液的絮凝结构,使宾汉剪切应力减少,促使粗颗粒沉降和底部泥沙浓度增加<sup>[1,6]</sup>.

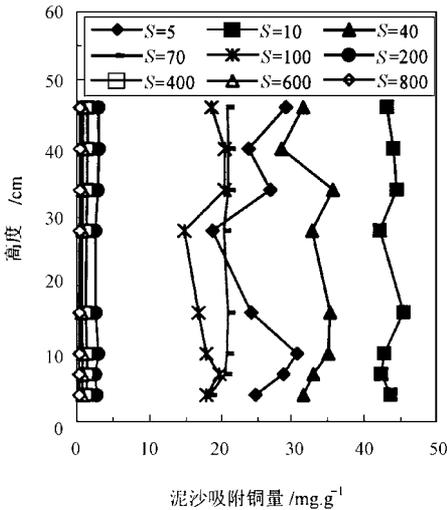


图 3 泥沙吸附铜量的垂向分布比较  
(S 的单位为  $\text{kg}/\text{m}^3$ )

### 3 结论

(1) 在投入紊动水体中的沙量从  $5\text{kg}/\text{m}^3$  增至  $800\text{kg}/\text{m}^3$  的过程中,黄土对铜的吸附量在投沙量为  $10\text{kg}/\text{m}^3$  处出现峰值,而后随着投沙量的增加而快速下降.这一现象的出现与黄土对铜离子的专性吸附、马兰黄土富含碳酸钙导致铜的碳酸盐和氢氧化物沉淀以及投沙初期尚未显现出来的泥沙浓度效应等过程的共同作用有关.水相铜浓度随投沙量的增加快速下降,在 S 为  $400\sim 800\text{kg}/\text{m}^3$  时达到最低点,表明高浓度泥沙具有很大的吸附量,是重要的污染物载体.

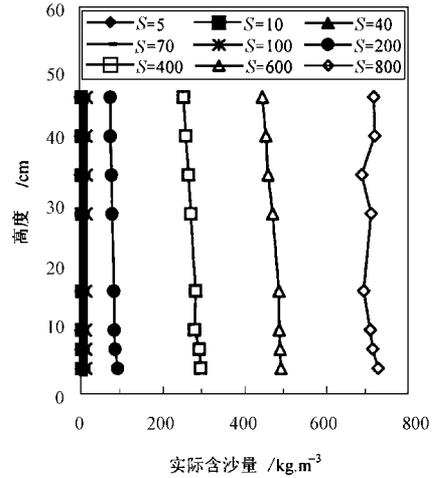


图 4 实际含沙量的垂向分布比较  
(S 的单位为  $\text{kg}/\text{m}^3$ )

(2) 在均匀紊动条件下,泥沙吸附铜量的垂向分布表现出波动特点.实际含沙量的垂向分布在  $S < 100\text{kg}/\text{m}^3$  时比较均匀,在  $S > 200\text{kg}/\text{m}^3$  时自上而下逐步增加.水相铜浓度的垂向分布一般比较均匀.

参考文献:

- 1 钱宁.高含沙水流运动.北京:清华大学出版社,1989.1~11.
- 2 黄河水资源保护科学研究所.黄河中游泥沙对重金属迁移转化影响的研究.郑州:黄河出版社,1988.1~28.
- 3 陈静生,周家义主编.中国水环境重金属研究.北京:中国环境科学出版社,1992.53~268.
- 4 Forstner U. Contaminated Sediments. Lecture Notes in Earth Sciences. Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1989, 156.
- 5 Rouse H. Experiments on the mechanics of sediment suspensions. Proceedings of the Fifth International Congress of Applied Mechanics, New York: John Wiley & Sons Inc., 1938, 55:550~554.
- 6 杨美卿,钱宁.紊动对细泥沙浆液絮凝结构的影响.水利学报,1986,(8):21~30.
- 7 刘东生.黄土的物质成分和结构.北京:科学出版社,1966.1~3.
- 8 Tessier A, Campbell PGC, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 1979, 51:844~851.
- 9 Kersten M, Forstner U. Chemical fractionation of heavy metals in anoxic estuarine and coastal sediments. Wat. Sci. Tech., 1986, 18(4/5):121~130.
- 10 何振立,周启星,谢正苗.污染及有益元素的土壤化学平衡.北京:中国环境科学出版社,1998.213~222.