



通航水域泥沙固磷效应研究^{*}

李敏洁¹, 丁跃², 孙猛³, 吴攀¹, 陆彦¹, 吴昱甫¹

(1. 南京水利科学研究院, 江苏南京 210024; 2. 江苏省淮河新河管理处, 江苏淮安 223001;
3. 江苏省淮河入海水道工程管理处, 江苏淮安 223211)

摘要: 通航水域污染治理难度大, 限制了水运交通绿色发展, 泥沙是影响通航水域水体磷负荷的重要因素。通过室内试验和野外现场试验, 分析了航道泥沙对磷的等温吸附特性, 提出酸性活化和钙性活化方法, 比较了活化泥沙的磷吸附特征及动力学过程, 探讨了泥沙活化除磷方法的适用性。结果表明, 航道泥沙粒径和含量是影响磷平衡吸附量的重要因子, 减小泥沙粒径和降低泥沙含量可增加对磷的平衡吸附量, 最高可达 0.944 mg/g; 等温吸附和动力学分析表明, 酸性活化泥沙对磷以物理吸附为主, 钙性活化泥沙对磷以化学吸附为主; 钙性活化泥沙最大磷饱和吸附量可达 16.50 mg/g, 在相同泥沙含量条件下, 分别是酸性活化泥沙和天然泥沙的 8.1、17.5 倍。泥沙活化可提升天然泥沙吸附磷性能, 作为潜在的水体除磷方法可为通航水域水质提升和污染治理提供基础研究支撑。

关键词: 航道水污染; 活化处理; 细颗粒泥沙; 磷等温吸附; 动力学过程

中图分类号: U611

文献标志码: A

文章编号: 1002-4972(2023)07-0035-07

Phosphorus fixation effect by sediment in navigable waters

LI Minjie¹, DING Yue², SUN Meng³, WU Pan¹, LU Yan¹, WU Yufu¹

(1. Nanjing Hydraulic Research Institute, Nanjing 210024, China; 2. Jiangsu Huaishuxin River Management Office, Huai'an 223001, China;
3. Huaihe River Intake Channel Project Management Office, Huai'an 223211, China)

Abstract: The difficulty of pollution management in navigable waters restricts the green development of water transport traffic, and sediment is an important factor affecting the phosphorus load of navigable waters. This paper analyses the isothermal phosphorus adsorption characteristics of channel sediment through sediment adsorption indoor tests and field tests, proposes acidic activation and calcareous activation methods, compares the phosphorus adsorption characteristics and differential kinetic processes of activated sediment, and demonstrates and explores the applicability of the activated phosphorus removal method for polluted sediment. The results show that the particle size and content of the channel sediment are important factors affecting the equilibrium phosphorus adsorption, and that reducing the particle size or content of the sediment can increase the equilibrium phosphorus adsorption up to 0.944 mg/g. The isothermal adsorption and kinetic adsorption analysis show that the phosphorus adsorption by acidic activated sediment is mainly physical adsorption, while the phosphorus adsorption by calcareous activated sediment is mainly chemical adsorption. The maximum phosphorus saturation adsorption by calcareous activated sediment is up to 16.5 mg/g. The maximum phosphorus saturation adsorption capacity can reach 16.50 mg/g, which is 8.1 and 17.5 times higher than that of acid-activated sediment and natural sediment respectively under the same sediment content. Sediment activation can enhance the performance of natural sediment in phosphorus adsorption, which can provide basic research support for water quality improvement and pollution control in navigable waters as a potential method for phosphorus removal in water bodies.

Keywords: waterway water pollution; activation treatment; fine-grained sediment; phosphorus isothermal adsorption; kinetic processes

收稿日期: 2022-10-10

*基金项目: 国家自然科学基金项目 (U2240208); 江苏省水利科技项目 (2020003、2022041)

作者简介: 李敏洁 (1995—), 女, 硕士研究生, 研究方向为水处理技术研究。

航道是水运交通的重要基础设施, 为国民经济发展提供了重要支撑。近年来, 随着我国生态文明建设的推进, 航道水环境保护愈来愈引起人们的重视。太湖流域地处长江三角洲核心地区, 航道网密集、水运发达, 航道中船舶航行的旋浆搅动、船行波等引起的水体扰动可引起底泥再悬浮^[1-2], 以及疏浚实施后污染底泥的再暴露, 均会增加底泥内源磷的释放, 使得底泥磷释放进入上覆水而不易被吸附沉降, 是航道磷负荷较高的一个重要原因之一^[3], 成为航道水体总磷控制的难点。泥沙广泛存在于航道水体中, 是磷素重要的载体和蓄积库, 泥沙对磷的吸附解吸作用可改变水体中溶解态磷和颗粒态磷的分配, 影响着磷在水体中的赋存和循环转化^[4-5]。天然泥沙对磷的吸附能力有限且易解吸, 为提升泥沙对磷的吸附性能, 可运用物化方法或人工合成方式提高其孔隙率^[6-7]和表面活性^[8-9]。目前, 对泥沙吸附磷性能的研究仍存在吸附能力不稳定、环境因素影响大、吸附动力学机理尚不十分清楚等问题。

为此, 本文重点研究航道泥沙活化前后对磷的吸附特征, 探究不同粒径和不同含量泥沙对磷吸附特性的影响, 并利用盐酸净化和负载氯化钙方法激活泥沙表面活性, 比较泥沙活化前后的吸附动力学过程和等温吸附效应, 提出泥沙活化后吸附除磷的方法, 以期为航道水环境治理提供基础研究参考。

1 材料和方法

1.1 材料采集与处理

1) 泥沙的采集与预处理: 泥沙采集于太湖流域航道太滆运河, 经去除杂质后迅速运回实验室。将泥沙于阴凉处风干, 样品筛分为 $0 \sim <30 \mu\text{m}$ 、 $30 \sim <60 \mu\text{m}$ 、 $60 \sim <100 \mu\text{m}$ 粒径组, 并将其标记为 D_1 、 D_2 、 D_3 。清洗、烘干后备用。

2) 酸性活化泥沙的制备: 准备 0.5、1.0、2.0 mol/L 盐酸溶液, 分别与 D_1 泥沙以 5:1 的质量比例混合, 分别用 $S_{0.5}$ 、 $S_{1.0}$ 和 $S_{2.0}$ 标记。

3) 氯化钙活化泥沙的制备: 准备 0.1、0.5、1.0 mol/L 氯化钙溶液, 分别与 D_1 泥沙以 5:1 的比

例混合, 分别用 $G_{0.1}$ 、 $G_{0.5}$ 和 $G_{1.0}$ 标记。

上述活化泥沙的制备均需在混合均匀后, 置于 25 ℃恒温振荡箱中, 190 r/min 振荡 12 h。取出后用 0.45 μm 滤纸过滤, 用纯水清洗至中性, 烘干冷却备用。

1.2 磷吸附试验

1) 不同粒径泥沙的磷吸附试验: 称取 D_1 、 D_2 、 D_3 粒径组泥沙各 0.2 g 置于若干 200 mL 锥形瓶中, 分别加入 0.01、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L 的磷溶液。

2) 不同含量泥沙的磷吸附试验: 称取 0.1、0.2、0.4 g D_1 泥沙样品置于若干 200 mL 锥形瓶中, 分别加入 0.01、0.1、0.2、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 mg/L 的磷溶液。

3) 活化泥沙的等温吸附试验: 称取 0.1、0.2、0.4 g 活化泥沙样品置于若干 200 mL 锥形瓶中, 分别加入 0.05、0.1、0.2、0.4、0.5、0.6、1.0、5.0、10.0 mg/L 的磷溶液。

4) 活化泥沙的吸附动力学试验: 称取 0.1、0.2、0.4 g 活化泥沙样品置于若干 200 mL 锥形瓶中, 加入 200 mL 浓度为 0.2 mg/L 的磷溶液。在 0.25、0.5、1、2、4、6、8、12、24 h 后取出锥形瓶。

上述试验将锥形瓶均置于 25 ℃恒温振荡箱中, 190 r/min 振荡 24 h, 经 0.45 μm 滤膜过滤得上清液, 采用钼锑抗分光光度法测得上清液磷浓度。

5) 野外现场试验: 选择通航水域河道, 在河道上游根据流速均匀加沙, 泥沙投放量为 2.5 kg/min, 投放河道断面的泥沙含量经测算为 0.1 g/L。单组试验投放时间为 12 min, 在下游设置 2 处断面, 每 2 min 采样 1 次。

1.3 数据处理

1.3.1 等温吸附模型

Langmuir 等温吸附方程:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Freundlich 等温吸附方程:

$$Q_e = K_f C_e^n \quad (2)$$

式中: Q_e 为磷平衡吸附量, mg/g; Q_m 为最大饱和吸附量, mg/g; C_e 为吸附平衡时水体磷浓度, mg/L; K_L 为 Langmuir 平衡常数, 可表征反应的自发程度; K_f 为 Freundlich 常数, 其值越大, 吸附容量越大; n 为反应进行的容易程度。

1.3.2 吸附动力学模型

准一级动力学方程:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

准二级动力学模型:

$$t/q_t = (k_2 q_e^2)^{-1} + t/q_e \quad (4)$$

颗粒内扩散模型:

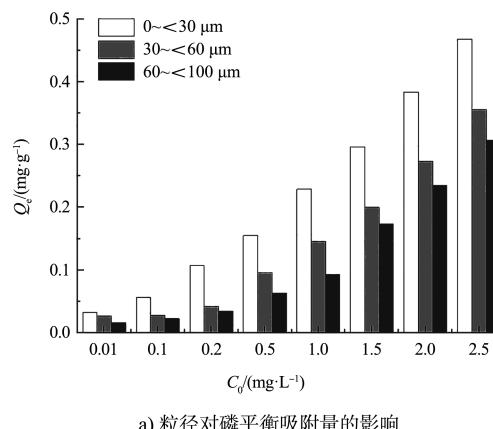
$$q_t = k_{ip} t^{0.5} + C \quad (5)$$

式中: q_e 为磷平衡吸附量, mg/g; q_t 为 t 时刻吸附量, mg/g; k_1 为准一级方程速率常数, min^{-1} ; k_2 为准二级方程速率常数, min^{-1} ; k_{ip} 为内扩散速率常数; C 为涉及厚度、边界层的常数。

2 结果与讨论

2.1 不同粒径泥沙条件下磷吸附量的变化

如图 1 所示, 平衡吸附量随初始磷溶液的增加而增大。初始磷浓度相同时, 粒径越小, 单位质量泥沙对磷的平衡吸附量越大。Freundlich 等温模型更适合描述天然泥沙对磷的等温吸附过程(表 1), K_f 值随粒径的减小而增大, 即细颗粒泥沙对磷的吸附容量更大, 表现出的吸附能力也更强。



a) 粒径对磷平衡吸附量的影响

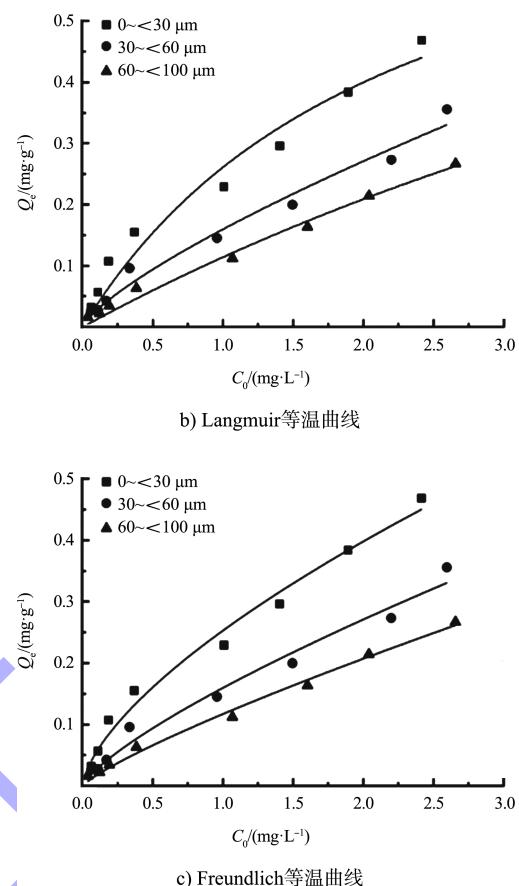


图 1 不同粒径泥沙对磷吸附量的影响

表 1 不同粒径泥沙对磷的吸附等温模型参数

粒径/ μm	Langmuir			Freundlich		
	R^2	Q_m	K_L	R^2	n	K_f
0~<30	0.957	0.623	0.441	0.983	0.653	0.253
30~<60	0.962	0.532	0.163	0.976	0.822	0.160
60~<100	0.984	0.456	0.103	0.991	0.762	0.117

2.2 不同含量泥沙条件下磷吸附量的变化

相同粒径下, 单位质量泥沙对磷的平衡吸附量随泥沙含量的增加而减少, 见图 2 和表 2, 0.5 g/L 含量的泥沙对磷的最大饱和吸附量是含量为 2.0 g/L 泥沙的 2.1 倍。研究表明, 泥沙含量越高, 颗粒间距离越小, 会导致细颗粒泥沙发生絮凝现象, 絮凝作用会掩盖吸附位点^[10]。高含量细颗粒泥沙由于絮凝作用, 导致吸附位点减少, 表现出“固体浓度效应”。

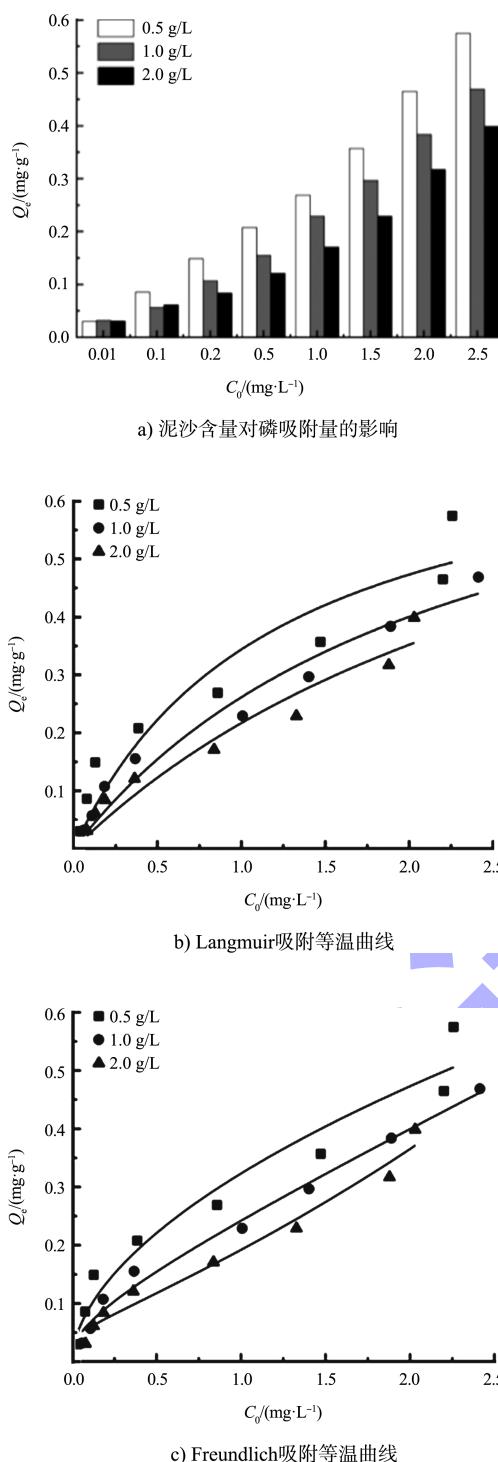


图 2 不同含量泥沙对磷吸附量的影响

表 2 不同含量泥沙对磷的等温吸附模型参数

泥沙含量/ (g·L ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
	R^2	Q_m	K_L	R^2	n	K_f
0.5	0.902	0.944	0.832	0.947	0.550	0.323
1.0	0.957	0.623	0.441	0.984	0.685	0.241
2.0	0.932	0.449	0.302	0.965	0.810	0.192

2.3 泥沙活化后对磷吸附量的影响

2.3.1 不同盐酸浓度下泥沙活化后对磷的吸附量变化

如图 3 所示, 酸活化泥沙的磷吸附量随盐酸浓度的增加呈先上升后下降的趋势, 但随初始磷浓度的增加而增加。当盐酸浓度为 0.5~1.0 mol/L 时, 盐酸溶解了部分本底物质, 使得该吸附位点被重新激活, 提高了泥沙的吸附能力。盐酸浓度增加到 2.0 mol/L 时, 泥沙表面的金属化合物被大量溶解, 活性位点减少, 泥沙对磷的吸附能力下降。

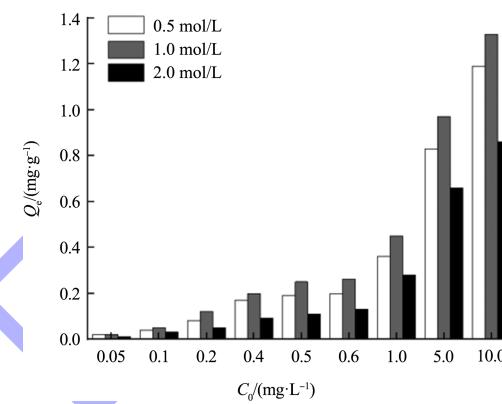


图 3 不同盐酸浓度活化泥沙下的磷吸附量

2.3.2 不同氯化钙浓度下泥沙活化后对磷的吸附量变化

如图 4 所示, 在低浓度磷溶液 (< 0.6 mg/L) 中, 各试验组对磷的吸附量无明显差异; 随着初始磷浓度的增加, $G_{1.0}$ 组对磷的吸附量显著大于其余 2 组。在低浓度磷溶液中, 各试验组泥沙均有足够的钙离子与磷酸盐发生反应, 随着磷浓度的增加, 泥沙表面的钙离子减少, 各试验组磷吸附量之间的差异趋于明显。

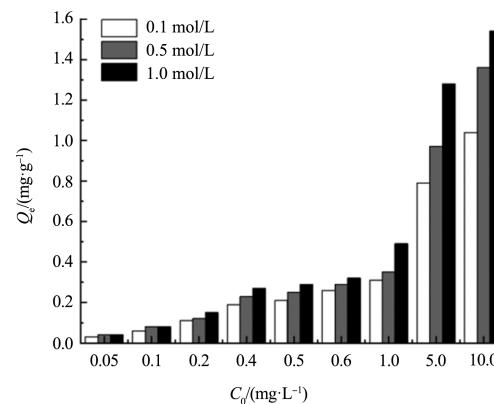


图 4 不同氯化钙浓度活化泥沙下的磷吸附量

2.3.3 泥沙活化后对磷的等温平衡吸附

如图 5 所示, 3 种泥沙对磷的平衡吸附量均随水体磷平衡浓度的增加而增加。在相同磷浓度条件下, 3 种泥沙对磷的平衡吸附量大小依次为: 钙活化泥沙 > 酸活化泥沙 > 天然泥沙。由表 3 可以看出, Langmuir 等温模型更适合描述钙活化泥沙对磷的吸附, Freundlich 模型更适合描述天然泥沙和酸活化泥沙对磷的等温吸附过程。天然泥沙和酸活化泥沙对磷的吸附机理主要以物理吸附为主; 钙活化泥沙表面的钙离子与磷酸盐发生化学反应, 生成磷酸钙型沉淀^[11-12], 宏观上钙活化泥沙呈现出以化学吸附为主的吸附机制。

如表 3 所示, 投加量为 0.5 g/L 钙活化泥沙的最大饱和吸附量 Q_m 为 16.50 mg/g, 比酸活化泥沙和天然泥沙对磷的吸附效果分别提升了 8.1 倍和 17.5 倍。其原因为钙活化泥沙一方面提升了泥沙对磷的吸附能力; 另一方面通过化学吸附被固定在泥沙表面的磷在周围环境的干扰下不易脱附。此外, Q_m 与 K_L 的乘积表示对磷的缓冲能力, 钙活化泥沙的缓冲能力高于天然泥沙, 表明在高磷浓度水体中, 该固液体系仍能维持较好的磷处理能力^[13]。

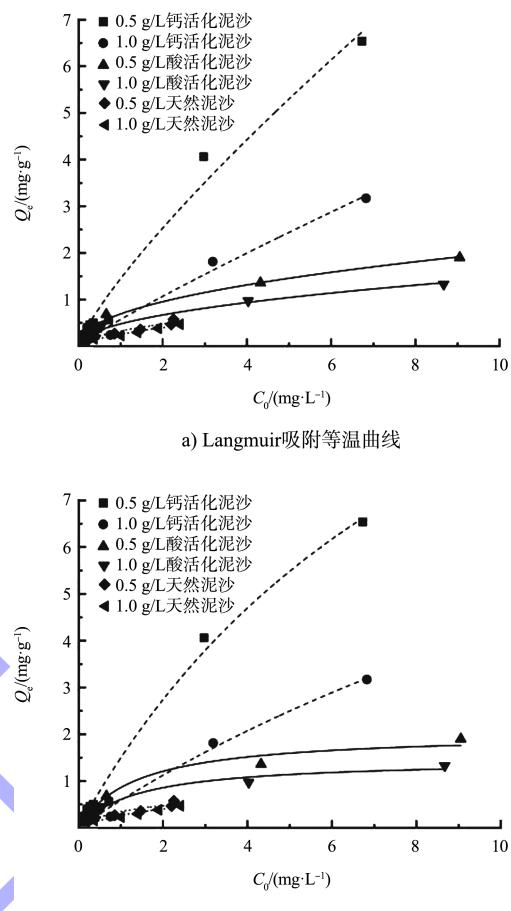


图 5 活化泥沙对磷的吸附等温曲线

表 3 不同含量活化泥沙对磷的等温吸附模型参数

泥沙含量/ (g·L ⁻¹)	泥沙类型	Langmuir			Freundlich		
		Q_m	K_L	R^2	n	K_f	R^2
0.5	天然泥沙	0.944	0.832	0.902	0.550	0.323	0.947
	酸活化泥沙	2.026	0.736	0.963	0.463	0.691	0.981
	钙活化泥沙	16.500	0.100	0.989	0.807	1.447	0.981
1.0	天然泥沙	0.623	0.441	0.957	0.685	0.241	0.984
	酸活化泥沙	1.455	0.715	0.984	0.484	0.477	0.986
	钙活化泥沙	13.577	0.045	0.993	0.901	0.572	0.990

表 4 为采用 Langmuir 等温模型得出的不同材料对磷的吸附量对比。由表可知钙活化泥沙对磷的吸附过程中不会引起水体 pH 值的大幅变化, 说明只有少量的 OH^- 参与反应。钙活化泥沙对磷的吸附量处于较高的水平, 可作为一种较好的吸附除磷材料, 具有潜在的污染水体除磷应用价值。

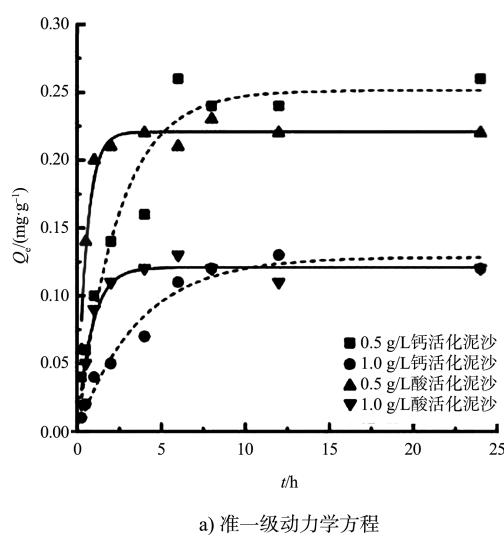
表 4 不同材料的磷吸附量对比

活化泥沙 类型	吸附前后 pH 变化	$Q_m/$ (mg·g ⁻¹)	参考 文献
氯化钙活化泥沙	轻微下降	16.500	本研究
氢氧化钙活化沸石	增加	7.570	[14]
羟基钙膨润土	增加	25.597	[15]
石膏活化赤泥	-	0.345~2.730	[16]
牡蛎壳活化污泥	-	4.510	[17]

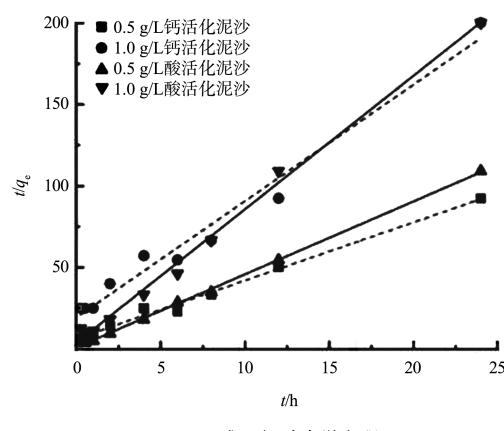
2.3.4 泥沙活化后吸附磷的动力学过程

图 6 为泥沙活化后对磷的吸附动力学拟合曲线。由图可知, 吸附初期活化泥沙对磷的吸附速率迅速增加, 可能与吸附初期泥沙表面的吸附位点较多有关。由表 5 可知, 酸活化泥沙的 k_2 值大于钙活化泥沙, 表明前者比后者更快达到吸附平衡状态。酸活化泥沙和钙活化泥沙对磷的吸附动力学过程可用准二级模型描述, 其主要吸附方式为化学吸附。

如图 6c) 所示, 颗粒内扩散模型可考察磷在活化泥沙内的扩散行为。第一阶段为快速的表面吸附阶段, 限速步骤为膜扩散; 第二阶段为孔道内缓慢的扩散吸附阶段, 限速步骤为膜扩散和颗粒内扩散; 第三阶段为最终吸附平衡阶段。钙活化泥沙表面吸附的磷酸盐大约占总磷的 95%, 只有少量磷酸盐通过内扩散进入到泥沙内部; 而酸活化泥沙吸附的磷酸盐有 87% 吸附在泥沙表面, 其余部分通过孔隙进入到泥沙内部。



a) 准一级动力学方程



b) 准二级动力学方程

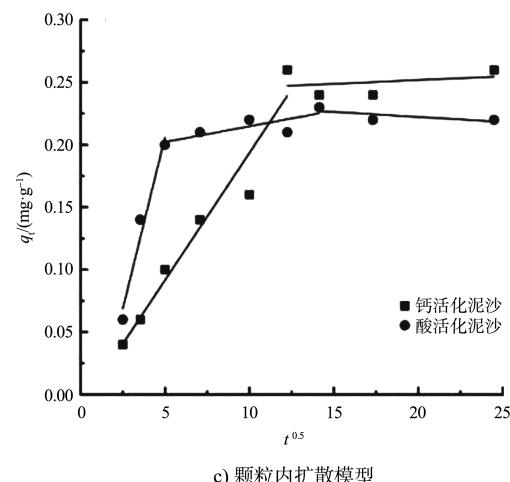


图 6 泥沙活化后对磷的吸附动力学拟合曲线

表 5 酸性活化泥沙对磷的吸附动力学模型参数

投加量/ (g·L ⁻¹)	泥沙类型	准一级动力学方程			准二级动力学方程		
		k_1	q_e	R^2	k_2	q_e	R^2
0.5	酸活化泥沙	1.844	0.221	0.956	19.783	0.224	0.999
	钙活化泥沙	0.410	0.251	0.933	1.905	0.289	0.991
1.0	酸活化泥沙	1.150	0.121	0.962	17.698	0.122	0.994
	钙活化泥沙	0.273	0.117	0.273	2.357	0.149	0.974

2.4 泥沙除磷现场试验

根据实地考察, 选择新孟河穿京杭运河以南的一条支河为试验河道, 开展泥沙除磷现场试验, 评估水体总磷削减效果。

图 7a) 为抛洒泥沙时中下游断面水体总磷浓度变化。由图可知, 泥沙进入采样断面后, 下游断面的水体磷浓度在相同时刻均大于中游断面, 最高可达 1.49 倍。由于到达下游断面的距离较长, 沉降在河床表面的泥沙持续的吸附作用导致更多的磷被吸附, 故相同时刻下游断面的水体磷浓度比中游断面的更低。悬浮泥沙流出采样断面后, 中下游断面的水体磷浓度均有不同程度上升, 但均低于初始水体磷浓度, 表明沉降在河床表面的泥沙持续吸附水体的磷, 还未达到吸附平衡状态。相同条件下, 向河道中抛洒等量钙活化泥沙, 水体总磷呈现出与泥沙抛洒后总磷浓度相似的变化趋势, 见图 7b), 钙活化泥沙对磷的吸附能力更强, 故同一断面处钙活化泥沙的磷下降比例更高。磷下降比例在中游断面处最高可达 60.32%; 在下游断面处, 最高可达 64.65%。对于通航水域总磷的控制或者突发河湖污染的情况下, 可以根据航道水动力条件, 抛洒适量钙活化泥沙以达到短期内水体减磷的目的。

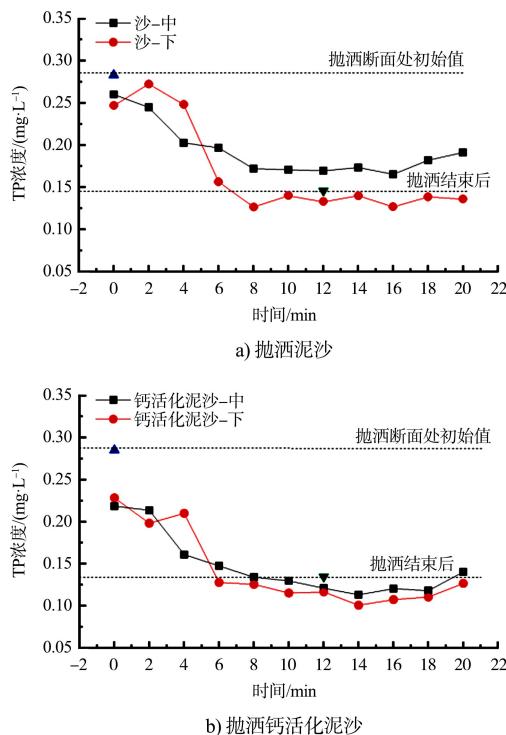


图7 中下游断面水体总磷浓度变化

3 结语

1) 泥沙粒径和含量越小, 单位质量泥沙的磷平衡吸附量越大, 最大可达 0.944 mg/g , 天然泥沙对磷的等温吸附作用表现为以物理吸附为主。

2) 酸活化泥沙可通过对去除泥沙表面污染物, 增加吸附位点的方式提升泥沙对磷的吸附能力, 0.5 g/L 的酸活化泥沙对磷的饱和吸附量(2.026 mg/g)是天然泥沙的近 2 倍。动力学吸附过程中酸活化泥沙对磷的吸附由初始的快速表面吸附、扩散吸附逐渐过渡到吸附平衡状态。

3) 钙活化泥沙通过增加泥沙表面钙含量的方式提升泥沙对磷的吸附能力, 以化学吸附为主, 相同磷浓度下钙活化泥沙对磷的平衡吸附量大于酸性活化泥沙和天然泥沙。

4) 现场试验中天然泥沙的磷削减率最高可达 48.58% , 而钙活化泥沙的磷削减率最高可达 64.65% 。利用钙活化泥沙磷吸附能力可应用于航道磷污染应急处理, 有效削减通航水域水体磷负荷。

参考文献:

- [1] 王贝贝. 利用改性矿物材料抑制新生底泥中营养盐释放的研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2020.
- [2] 秦伯强, 胡维平, 陈伟民, 等. 太湖梅梁湾水动力及相关过程的研究[J]. 湖泊科学, 2000(4): 327-334, 385.
- [3] 吴浩云, 贾更华, 徐彬, 等. 1980 年以来太湖总磷变化特征及其驱动因子分析[J]. 湖泊科学, 2021, 33(4): 974-991.
- [4] 张伟伟, 潘纲, 王晓丽, 等. 内蒙古段黄河沉积物对磷的吸附特征研究[J]. 环境科学, 2009, 30(1): 172-177.
- [5] 李谊纯, 刘金贵. 灌河口水域水文泥沙与环境生态研究[J]. 水利水运工程学报, 2016(6): 116-128.
- [6] 段金明, 林锦美, 方宏达, 等. 活化钢渣吸附氨氮和磷的特性研究[J]. 环境工程学报, 2012, 6(1): 201-205.
- [7] 甘莉, 曹丹, 金晓英, 等. 离子型表面活性剂改性绿色合成单分散纳米氧化铁的制备及其吸附磷的性能[J]. 日用化学工业, 2015, 45(9): 539-540.
- [8] 王春丽, 吴俊奇, 宋永会, 等. 改性赤泥颗粒吸附剂的性质及机理研究[J]. 工业用水与废水, 2016, 47(1): 13-16, 27.
- [9] LI J G, WU B R, ZHOU T, et al. Preferential removal of phosphorus using modified steel slag and cement combination for its implications in engineering applications [J]. Environmental technology & innovation, 2018(10): 264-274.
- [10] 葛宇宙. 黄河泥沙和粘土矿物对富营养化水体中磷的去除试验研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2012.
- [11] 许跃, 魏娜, 张荣堂, 等. 牡蛎壳改性花生壳生物炭吸附水体中磷的研究[J]. 给水排水, 2022, 58(S1): 743-748.
- [12] 杨洁. 钙活化污泥生物炭去除水中磷酸盐及再利用研究[D]. 济南: 济南大学, 2022.
- [13] 杨奕, 邢立亭, 张文静, 等. 内陆平原区浅层地下水系统中黏土的阻滞作用[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(17): 50-56.
- [14] DIMITRIS M, PSYCHOYOU M, BAZIOTIS I, et al. Removal of phosphate from aqueous solutions by adsorption onto $\text{Ca}(\text{OH})_2$ treated natural clinoptilolite[J]. Chemical engineering journal, 2017, 320(7): 510-522.
- [15] 马建锋, 刘青, 冯婷. 羟基钙改性膨润土吸附含磷废水研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2017, 29(4): 80-86.
- [16] CUASCK P B, HEALY M G, RYAN P C, et al. Enhancement of bauxite residue as a low-cost adsorbent for phosphorus in aqueous solution, using seawater and gypsum treatments[J]. Journal of cleaner production, 2018, 179(4): 217-224.
- [17] CHENG G, LI Q H, SU Z, et al. Preparation, optimization, and application of sustainable ceramsite substrate from coal fly ash/waterworks sludge/oyster shell for phosphorus immobilization in constructed wetlands [J]. Journal of cleaner production, 2018, 175(2): 572-581.

(本文编辑 王传瑜)