

# 泥沙颗粒表面电荷特性及其对干容重影响试验研究

黄荣敏<sup>1</sup>, 陈立<sup>2</sup>, 卢炜娟<sup>3</sup>

(1. 中国长江三峡工程开发总公司向家坝工程建设部, 四川 宜宾 644600; 2. 武汉大学水资源与水电工程  
科学国家重点实验室, 湖北 武汉 430072; 3. 湖南工程学院建筑工程系, 湖南 湘潭 411104)

摘要: 采用黄河及长江中的沙样在不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度下分别进行电位滴定试验和干容重试验, 得到以下结论: ① 随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加, 泥沙颗粒表面负电荷先不断减少然后趋于不变。②  $\text{Ca}^{2+}$  对泥沙淤积干容重的影响可分为三个阶段: 第一阶段干容重减小; 第二阶段增加并达到最大值; 第三阶段减小最后趋于不变。③ 在  $\text{Ca}^{2+}$  浓度相同条件下, 泥沙浓度对淤积干容重的影响根据所加  $\text{Ca}^{2+}$  浓度不同也呈现不同的变化。④  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、泥沙浓度相同时, 中值粒径越大干容重越大, 且中值粒径大的泥沙干容重达到最大值所需  $\text{Ca}^{2+}$  少。⑤ 在不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度下泥沙颗粒由于表面电荷不同造成静电斥力不同, 同时表面水膜作用力也不同, 二者共同作用使得干容重体现不同的变化。

关键词: 泥沙颗粒; 电位滴定; 表面电荷;  $\text{Ca}^{2+}$  浓度; 干容重; 试验研究

中图分类号: TV141.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-6791(2007)06-0807-05

河口泥沙问题是河口研究的重要问题, 也是河口地区可持续发展中的重要科学问题之一。长江口的航道整治、海河口的河道萎缩、漳卫新河河口泥沙淤积<sup>[1,2]</sup>, 尤其是近年来关于河口生态环境与泥沙输运过程的关系问题, 都需要对河口泥沙运输的基本规律进行深入的研究。盐水淡水的混合、河口泥沙再悬浮对悬浮沙中金属元素的影响等一系列复杂原因使得河口泥沙总是处在不断运动的水体环境中<sup>[3]</sup>, 其水体中所含金属离子浓度也时刻在变化, 而河口泥沙受水环境、水体和泥沙本身的电学性质及吸附作用的影响很大, 因此研究不同水体环境下泥沙颗粒表面电荷特性及其对泥沙淤积干容重的影响很有必要。

泥沙干容重是反映泥沙重力特性的一个非常重要的物理指标, 对与泥沙冲淤有关的分析计算, 如水库的有效库容、淤积物对坝闸的压力、淤积体积淤积重量的相互换算等, 都是一项重要的资料。干容重的很小变化, 都会对计算结果产生很大影响<sup>[4,5]</sup>。

由表 1 可以看出黄河和长江天然河流水体中阳离子主要是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ <sup>[6]</sup>。同时水中高价阳离子对泥沙沉降影响要远超过低价离子<sup>[7~9]</sup>, 由表 1 可知高价离子主要是  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ , 而  $\text{Mg}^{2+}$  含量较小, 因此研究  $\text{Ca}^{2+}$  对泥沙颗粒表面电荷及淤积干容重的影响具有代表性。

表 1 黄河长江水体中主要化学成分

mg/L

Table 1 Most ions compositions in Yellow River and Yangtze River

河流	阳离子			阴离子			总量
	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$ 和 $\text{K}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	
黄河	48.1	9.9	60.3	228.5	47.7	31.5	426.0
长江	32.2	4.9	2.3	118.5	6.6	2.8	167.3

注: 1 mmol/L 以  $\text{Ca}^{2+}$  记为 40 mg/L。

本文采用黄河及长江中的沙样, 采用电位滴定法和静水沉降试验的方法, 初步研究了不同阳离子浓度下泥沙颗粒表面电荷变化及其对淤积干容重的影响。

收稿日期: 2006-09-11; 修订日期: 2007-01-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50479036); 国家重点基础研究发展计划 (973) 资助项目 (2003CB415205)

作者简介: 黄荣敏(1981-), 男, 湖北黄梅人, 硕士, 主要从事泥沙运动基本理论与环境泥沙研究。

E-mail: huang\_rongmin@ctgpc.com.cn

## 1 试验方法与试验条件

### 1.1 泥沙颗粒表面电位滴定实验

通过酸碱电位滴定试验研究泥沙颗粒表面电荷变化。称取 3 g 的泥沙, 在超声波震动仪中充分振荡后加入由金属离子和蒸馏水配好的溶液当中, 然后加入等量的强酸(HCl)和强碱(NaOH), 用玻璃棒搅拌 1~2 min 后加蒸馏水使其体积达 150 mL, 然后测定平衡时的 pH 值。参照测定纯净氧化物和水合氧化物表面电荷的酸碱电位滴定法<sup>[10]</sup>测定河流颗粒物的表面电荷, 根据电荷平衡关系可得

$$Q_s = (c_A - c_B - [H^+] + [OH^-]) \times F \times 100 / (c_s \times SSA)$$

式中  $F$  为法拉第常数(96 490 C/mol);  $c_A$ 、 $c_B$  分别为加入的酸和碱的浓度, mol/L;  $c_s$  为实验体系中颗粒物浓度, g/L;  $SSA$  为颗粒物的比表面积,  $m^2/g$ 。

由上式可以看出, 只要测定平衡时的 pH 值, 就可以确定泥沙颗粒在不同环境下表面电荷的变化规律。

### 1.2 干容重试验

通过静水沉降试验比较在不同的  $Ca^{2+}$  离子浓度条件下泥沙淤积干容重的变化。将一定重量烘干后的沙样在超声波震动仪中震动 30~60 min, 然后加上配制好的试验用水倒入用刻度纸重新标好刻度的量筒中, 使其体积为 1000 mL, 用搅拌器将量筒中的悬液上下搅拌使泥沙分布均匀。沉积一定时间(192 h)后, 测出泥沙淤积体积, 通过计算得到泥沙淤积干容重, 计算式为

$$\gamma_d = m_s / V_{淤}$$

式中  $\gamma_d$  为泥沙淤积干容重;  $m_s$  为泥沙质量;  $V_{淤}$  为泥沙淤积体积。

试验中采用三种泥沙浓度, 各泥沙浓度下又有不同离子浓度, 试验组次见表 2。

实验所用阳离子为  $Ca^{2+}$ , 试验用沙分两种, 沙样 1 为黄河沙, 沙样 2 为长江沙, 级配如图 1 所示。

表 2 试验组次

Table 2 Groups of the experimentation

试验	干 容 重		电 位 滴 定	
	泥沙浓度 /(g·L <sup>-1</sup> )	离子浓度 /(mmol·L <sup>-1</sup> )	泥沙浓度 /(g·L <sup>-1</sup> )	离子浓度 /(mmol·L <sup>-1</sup> )
沙样 1	30	0~15	20	0~10
	35	0~17.5		
	40	0~20		
沙样 2	30	0~15	20	0~10
	35	0~20		
	40	0~20		

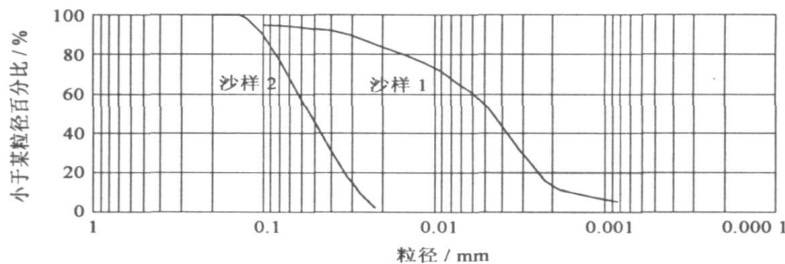


图 1 试验用沙级配曲线

Fig. 1 Material size gradation of sediment used in the experimentation

## 2 试验结果及分析

### 2.1 电位滴定试验结果

图 2 为沙样 1 在不同  $Ca^{2+}$  浓度下颗粒表面电荷变化情况, 其给出的是电荷绝对值。泥沙颗粒表面带负电荷, 由图 2 可看出, 随着  $Ca^{2+}$  浓度的不断增加, 泥沙颗粒表面负电荷逐渐减小, 当  $Ca^{2+}$  浓度超过一定时, 表面电荷不再减小而是趋于不变。因为泥沙颗粒表面带负电, 而所加的  $Ca^{2+}$  带正电, 会中和颗粒表面的负电荷,

因此开始随着  $\text{Ca}^{2+}$  的增加负电荷不断减少, 但是又由于泥沙颗粒表面对离子的吸附到一定程度时会饱和, 这样当  $\text{Ca}^{2+}$  浓度超过某一值时泥沙颗粒表面吸附饱和, 电荷也基本保持不变, 到最后表面负电荷会趋于不变。

图 3 描述了沙样 2 在不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的水体中泥沙颗粒表面电荷变化。由图 3 可看出, 随离子浓度的增加, 泥沙颗粒表面电荷的变化规律与沙样 1 的情况基本类似。

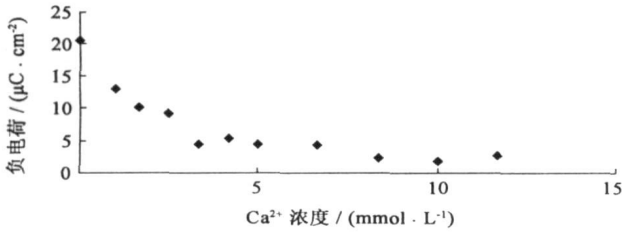


图 2 沙样 1 不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度泥沙颗粒表面电荷变化(电荷为绝对值)

Fig. 2 Surface charge of sediment with different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration for sand sample 1

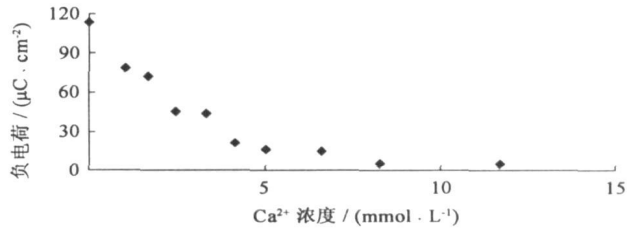


图 3 沙样 2 不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度泥沙颗粒表面电荷变化(电荷为绝对值)

Fig. 3 Surface charge of sediment with different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration for sand sample 2

## 2.2 干容重试验结果

(1)  $\text{Ca}^{2+}$  浓度不同时干容重变化情况 图 4 点绘了泥沙浓度为 30、35、40g/L 时的泥沙淤积干容重随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化的关系。由图 4 可以看出, 随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加, 泥沙淤积干容重变化分三个阶段: 第一阶段由清水中加入少量  $\text{Ca}^{2+}$ , 淤积干容重会有所减小, 但变化幅度不大; 第二阶段是随着  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加, 淤积干容重随之增大并达到最大值; 第三阶段  $\text{Ca}^{2+}$  浓度增加后, 淤积干容重从峰值慢慢减小, 直至基本不变, 此后  $\text{Ca}^{2+}$  浓度再继续增加淤积干容重基本保持不变。

不同泥沙浓度下泥沙淤积干容重随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度变化有类似的规律, 但是随着泥沙浓度增大, 会出现干容重达到最大值后减小到最小值然后再增加到达基本不变的阶段, 见图 4。

(2) 相同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度条件下泥沙浓度对淤积干容重的影响 由图 4 可见, 相同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度条件下, 泥沙浓度对淤积干容重的影响根据所加  $\text{Ca}^{2+}$  浓度也可以分为三个阶段: 第一阶段是水中从无离子到加入少量  $\text{Ca}^{2+}$ , 浓度在 0~ 4 mmol/L 之间的阶段, 这一阶段泥沙浓度越大干容重越大; 第二阶段是  $\text{Ca}^{2+}$  浓度在 4~ 10 mmol/L 之间, 该阶段由于各泥沙浓度下干容重达到峰值所需要的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度不同, 因而此时泥沙浓度对干容重的影响与各自的峰值大小有关; 第三阶段  $\text{Ca}^{2+}$  浓度大于 10 mmol/L, 这一阶段干容重随泥沙浓度增大而增大。

另外, 从图 4 还可以看出, 泥沙浓度不同, 淤积干容重达到最大值所对应的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度不同, 而且泥沙浓度不同, 峰值大小也不同, 从峰值下降的幅度也不同, 达到基本稳定的临界  $\text{Ca}^{2+}$  浓度也不同。

对于中值粒径不同的沙样 2 来说, 泥沙浓度对淤积干容重的影响规律类似, 见图 5。

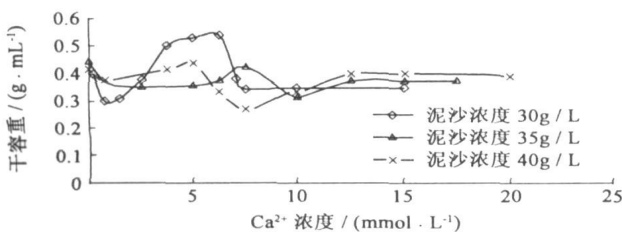


图 4 不同泥沙浓度下淤积干容重变化(沙样 1)

Fig. 4 Relationship between the sediment concentration and dry bulk density(sand sample 1)

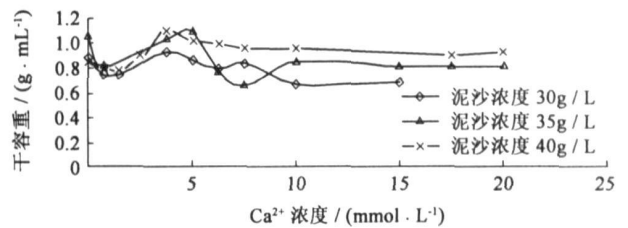


图 5 不同泥沙浓度下淤积干容重变化(沙样 2)

Fig. 5 Relationship between the sediment concentration and dry bulk density(sand sample 2)

(3) 不同级配的泥沙对淤积干容重的影响 图 6 是泥沙浓度为 30 g/L 时两种沙的淤积干容重变化曲线, 很明显两种沙的变化规律基本相同。

$\text{Ca}^{2+}$  浓度相同时两种沙的干容重比较可由图 6 看出, 沙样 2 的干容重比沙样 1 大约 1 倍, 但是两种沙变幅

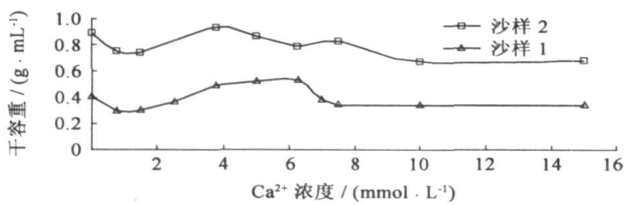


图 6 泥沙级配不同时淤积干容重变化(泥沙浓度 30 g/L)

Fig 6 Relationship between the median size of sediment and dry bulk density (sediment concentration 30 g/L)

不同。沙样 2 最大最小值的差为 0.23 g/mL, 而沙样 1 的为 0.18 g/mL, 说明不同级配的沙与  $\text{Ca}^{2+}$  作用程度不同, 受到的影响亦不同。另外, 粒径级配不同, 干容重达到最大值所对应的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度不同。 $d_{50}$  越大, 淤积干容重达到最大值所需的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度越小。

泥沙浓度为 35 g/L 和 40 g/L 时两种沙的淤积干容重变化与泥沙浓度为 30 g/L 时相似, 均表现为  $\text{Ca}^{2+}$  浓度对  $d_{50}$  大的沙影响大。

### 2.3 泥沙颗粒表面电荷变化与干容重变化规律的联系

颗粒表面由于存在电荷, 会产生静电作用力, 又因为表面水膜存在而产生水膜作用力。由表面电荷引起的静电作用力和水膜引起的水膜粘滞阻力是泥沙颗粒在相互结合时的主要相互作用力, 当水体中离子浓度变化时, 这两种力都会发生变化。当清水中加入少量阳离子时, 泥沙颗粒表面双电层和水膜均发生变化, 而且发生极化作用, 泥沙颗粒间静电斥力增加, 阻止泥沙颗粒粘结(当然此时颗粒间必然会产生水膜粘接力, 不过此时比较小), 因此淤积体积变大, 由清水中加入少量阳离子后泥沙初期淤积干容重会有所减小。随着离子浓度的增加, 泥沙颗粒表面负电荷减少, 说明阳离子中和了部分电荷, 颗粒间静电斥力减小, 双层结构被压缩, 而此时水膜粘滞力也在增加, 不过静电斥力减小量比水膜粘滞力增加量要大, 使得淤积体积减小, 干容重变大, 直至到最大值。干容重达最大值后, 再增加阳离子浓度, 颗粒表面电荷进一步减少, 静电斥力也继续减小, 而随着离子浓度的增加, 表面水膜粘滞阻力也继续增加, 而且慢慢占据主导地位, 因此使得阻止泥沙进一步结合的作用要大, 淤积体积变大, 干容重变小。当阳离子浓度达到一定时, 泥沙颗粒表面电荷基本不变, 而此时水膜作用力也处于基本稳定状态, 因此泥沙颗粒表面作用力稳定, 从而淤积体积稳定, 淤积干容重趋于不变。

## 3 结 论

(1) 泥沙颗粒表面一般带负电, 随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加其表面负电荷先不断减少然后趋于不变。

(2)  $\text{Ca}^{2+}$  对泥沙淤积干容重的影响可分为三个阶段: 第一阶段干容重减小, 第二阶段增加并达到最大值, 第三阶段减小最后趋于不变; 在  $\text{Ca}^{2+}$  浓度相同条件下, 泥沙浓度对淤积干容重的影响在不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度范围内不同;  $\text{Ca}^{2+}$  浓度、泥沙浓度相同时, 中值粒径越大干容重越大, 且中值粒径大的泥沙干容重达到最大值所需  $\text{Ca}^{2+}$  少。

(3) 不同  $\text{Ca}^{2+}$  浓度下泥沙颗粒由于表面电荷不同造成静电斥力不同, 同时表面水膜作用力也不同, 二者共同作用交替变化使得干容重体现不同的变化。

### 参考文献:

- [1] 周济福, 曹文洪, 杨淑慧, 等. 河口泥沙研究的进展[J]. 泥沙研究, 2003(6): 75- 81.
- [2] 于青松. 漳卫新河河口泥沙淤积状况分析[J]. 河北工程技术高等专科学校学报, 2004(2): 15- 18.
- [3] 车 越, 何 青, 吴阿娜. 河口泥沙再悬浮对悬沙中重金属元素的影响[J]. 长江流域资源与环境, 2003, 12(5): 440- 444.
- [4] 陈德坤. 丹江口水库淤积物干容重测量简介[J]. 水文, 1995(2): 42- 44.
- [5] 张耀哲, 王敬昌. 水库淤积泥沙干容重分布规律及其计算方法的研究[J]. 泥沙研究, 2004(3): 54- 58.

- [6] 张瑞瑾主编. 河流泥沙动力学[M]. 北京: 中国水利水电出版社, 1989. 59- 60.
- [7] 蒋国俊, 张志忠. 长江口阳离子浓度与细颗粒泥沙絮凝沉积[J]. 海洋学报, 1995(1): 76- 82.
- [8] 蒋国俊, 姚炎明. 长江口细颗粒泥沙絮凝沉降影响因素分析[J]. 海洋学报, 2002(7): 51- 57.
- [9] Wang Jiasheng, Chen Li, Zhang Junyong, *et al.* Experiments on the effect of cations on the sediment settling velocity[A]. 第九届河流泥沙国际学术大会论文集[C]. 北京: 清华大学出版社, 2004.
- [10] 汤鸿霄, 钱易, 文湘华, 等. 水体颗粒物和难降解有机物的特性与控制技术原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000.

## Experimental study on surface charge properties of sediment particles and their effect on dry-bulk density<sup>\*</sup>

HUANG Rongmin<sup>1</sup>, CHEN Li<sup>2</sup>, LU Weiruan<sup>3</sup>

(1. Xiangjiaba Construction Department of China Three Gorges Project Corporation, Yibin 644600, China;

2. State Key Laboratory of Water Resources and Hydropower Engineering Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China;

3. Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China)

**Abstract:** The potentiometric titration and dry-bulk density experiment was done using the sediment of different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in the Yellow River and the Yangtze River and some conclusions are given as following: ①The surface negative charge of sediment firstly unceasingly reduces and then tends stable with the increasing of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration; ②The influence of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration on the dry-bulk density can be divided into three phases with the increasing of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration: the first phase is that the dry-bulk density reduces, the second one is that the dry-bulk density increases and gets the maximal value, and the third one is that the dry-bulk density reduces and finally doesn't change; ③When the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration is equal, the influence of sediment concentration on the dry-bulk density has different change with the increasing of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration; ④As the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration and the sediment concentration are the same, the dry-bulk density will get bigger when the sediment median size increases, and the sand whose median size is big needs litter  $\text{Ca}^{2+}$  when its dry-bulk density gets the maximal value; And ⑤The sediment electrostatic repulsion is different because of the different surface negative charges in the different  $\text{Ca}^{2+}$  concentration, and the water film force is different, too. Both of two reasons show that the dry-bulk density reflects the above-mentioned changes.

**Key words:** sediment particles; potentiometric titration; surface charge;  $\text{Ca}^{2+}$  concentration; dry bulk density; experimental study

\* The study is financially supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 50479036) and the National Basic Research Program of China(No. 2003CB415205).