

## 水动力因素对砷在河砂中迁移影响的柱试验与模拟

黄健, 单慧媚, 彭三曦, 杜海玲, 陈辉, 曾春芽

### Influence of hydrodynamic factors on the migration of arsenic in river sand: Column experiment and models

HUANG Jian, SHAN Huimei, PENG Sanxi, DU Hailing, CHEN Hui, and ZENG Chunya

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202105016>

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

#### 基于砂槽模型研究不同水流密度下盆地地下水流系统

A study of the characteristics of groundwater flow system of a basin under variable density condition based on a physical sand box model  
易磊, 漆继红, 许模, 吴明亮, 李潇, 岑鑫雨 水文地质工程地质. 2019, 46(3): 40-40

#### 郑州地下水均衡试验场的改建工程——试验介质的选择与试验土柱建造

Reconstruction project of groundwater balance experiment site of Zhengzhou: selection of test media and construction of test soil columns  
宋高举, 王帅, 李俊亭, 黄继超, 张公, 王继华, 王琳 水文地质工程地质. 2019, 46(6): 19-25

#### 考虑竖向附加应力作用的一维垂直土柱仪研制与应用

Research and application of stress-controllable soil column instrument  
张林, 张登飞, 陈存礼, 庞腾腾, 孙佩娜 水文地质工程地质. 2020, 47(2): 112-119

#### 多孔介质界面对重非水相液体迁移过程影响的图像法研究

Investigation on the influence of porous media interface on DNAPL migration based on image methods  
刘汉乐, 郝胜瑶, 马建初 水文地质工程地质. 2019, 46(5): 169-174

#### 不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀过程试验模拟研究

Experimental simulation of the carbonate dissolution process under different occurrence conditions  
林云, 任华鑫, 武亚遵, 贾方建, 刘朋, 梁家乐 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 15-26

#### 水位波动下包气带透镜体影响LNAPL迁移的数值模拟研究

A numerical simulation study of the effect of the vadose zone with lenses on LNAPL migration under the fluctuating water table  
潘明浩, 时健, 左锐, 赵晓, 刘嘉蔚, 薛镇坤, 王金生, 胡立堂 水文地质工程地质. 2022, 49(1): 154-163



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202105016

黄健, 单慧媚, 彭三曦, 等. 水动力因素对砷在河砂中迁移影响的柱试验与模拟 [J]. 水文地质工程地质, 2022, 49(2): 195-206.  
HUANG Jian, SHAN Huimei, PENG Sanxi, *et al.* Influence of hydrodynamic factors on the migration of arsenic in river sand: Column experiment and models[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2022, 49(2): 195-206.

## 水动力因素对砷在河砂中迁移影响的柱试验与模拟

黄 健<sup>1,2</sup>, 单慧媚<sup>1,2</sup>, 彭三曦<sup>3</sup>, 杜海玲<sup>1,2</sup>, 陈 辉<sup>1,2</sup>, 曾春芽<sup>2</sup>

(1. 广西环境污染控制理论与技术重点实验室, 广西 桂林 541004; 2. 桂林理工大学环境科学与工程学院, 广西 桂林 541004; 3. 桂林理工大学地球科学学院, 广西 桂林 541004)

**摘要:** 河岸带作为一种典型的地下水-地表水相互作用带, 不同水动力学条件下砷在该作用带中的行为较少有研究报道。基于此, 采集河岸带河砂开展室内柱试验, 分析不同水动力因素(包括流速和粒径)对砷在河砂中迁移的影响并建立相关模型。结果表明: (1) 0.5 mL/min 流速下, 河砂对 As(V) 的吸附速度和达到平衡所需的时间均比 As(III) 快, 且粒径越小, 该现象越明显; 1.0 mL/min 流速下, 不同粒径的河砂对 As(V) 的吸附速度随粒径的增大而增大, 对 As(III) 的吸附则没有明显差异; (2) 相同粒径的填充柱中, 河砂对 As(III) 和 As(V) 的吸附能力均随流速的增加而降低; (3) 不同流速和粒径条件下, As(III) 和 As(V) 在砂柱中的迁移过程均更符合 Thomas 模型, 拟合  $R^2$  高于相同条件下 Yoon-Nelson 和 Adams-Bohart 模型。其中, 低流速下, Thomas 模型对 0.15 ~ 0.25 mm 粒径中 As(III) 和 As(V) 迁移过程拟合的  $R^2$  ( $\geq 0.94$ ) 显著优于 1.00 ~ 2.00 mm 的较大粒径; 高流速下, 该模型对不同粒径中砷迁移过程的拟合  $R^2$  差异不大。研究有助于加深对地下水-地表水相互作用下水动力因素对砷迁移转化规律影响的认识, 并丰富和完善高砷地下水形成的机制理论。

**关键词:** 砷; 河砂; 不同粒径; 不同流速; 柱试验

中图分类号: P641.3

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2022)02-0195-12

## Influence of hydrodynamic factors on the migration of arsenic in river sand: Column experiment and models

HUANG Jian<sup>1,2</sup>, SHAN Huimei<sup>1,2</sup>, PENG Sanxi<sup>3</sup>, DU Hailing<sup>1,2</sup>, CHEN Hui<sup>1,2</sup>, ZENG Chunya<sup>2</sup>

(1. Guangxi Key Laboratory of Environmental Pollution Control Theory and Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China; 3. College of Earth Science, Guilin University of Technology, Guilin, Guangxi 541004, China)

**Abstract:** The riparian zone is a typical groundwater-surface water interaction zone, and there are few research reports on the behavior of arsenic in this interaction zone under different hydrodynamic conditions. In this study, the river sand samples from the riparian zone are collected to carry out indoor column experiments, the influence of different hydrodynamic factors (including flow velocity and particle size) on the migration of arsenic in the river sand are analyzed, and related models are established. The results show that (1) at a flow rate of 0.5 mL/min, the adsorption rate of the river sand on As(V) and the time required to reach an equilibrium state are both faster

收稿日期: 2021-05-13; 修订日期: 2021-09-18

投稿网址: [www.swdzgcdz.com](http://www.swdzgcdz.com)

基金项目: 国家自然科学基金项目(41877194; 42167026); 广西自然科学基金项目(2017GXNSFAA198096; 桂科 AD19110024)

第一作者: 黄健(1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为地下水污染与防治。E-mail: [2858009023@qq.com](mailto:2858009023@qq.com)

通讯作者: 单慧媚(1985-), 女, 副教授, 主要从事水污染与防治和水文地球化学研究。E-mail: [shanhuimei@glut.edu.cn](mailto:shanhuimei@glut.edu.cn)

than those on As(III), and the smaller the particle size, the more obvious the phenomenon; at a flow rate of 1.0 mL/min, the adsorption rate of the river sand with different particle sizes on As(V) increases with the increasing particle size, but there is no significant difference in the adsorption of As(III). (2) In a packed column filled with sand of the same particle size, the adsorption capacity of the river sand for As(III) and As(V) decreases with the increasing flow velocity. (3) Under the conditions of different flow rates and particle sizes, the migration processes of As(III) and As(V) in the sand column are more in line with the Thomas model, and the fitting  $R^2$  are higher than those of the Yoon-Nelson and Adams-Bohart models under the same conditions. Among them, at low flow rates, the Thomas model fitting  $R^2$  ( $\geq 0.94$ ) to the migration processes of As(III) and As(V) in the particle size of 0.15–0.25 mm are significantly better than that of the larger particle size of 1.00–2.00 mm. At high flow rates, the model has little difference in fitting  $R^2$  to the migration process of arsenic in different particle sizes.

**Keywords:** arsenic; river sand; different particle sizes; different flow rates; column experiment

地下水中砷污染已经成为世界性的环境问题<sup>[1-3]</sup>。据统计,全球有近 30 个国家和地区发现天然来源或人为活动污染形成的高砷地下水<sup>[4-6]</sup>。高砷地下水的分布一般受当地水文地质条件控制。在中国,高砷地下水主要存在于干旱的内陆盆地和潮湿的河流三角洲。野外调查显示,在河套盆地、松嫩盆地和银川盆地,较高导水率地带与低浓度砷地区的分布基本相一致,说明地下水富水性对减缓砷的迁移起着关键作用<sup>[7-8]</sup>。此外,水流速度也会显著影响砷的迁移转化。Zhi 等<sup>[9]</sup>对潮白河冲洪积扇地区砷迁移的研究发现:由于地下水的快速补给和高水力梯度导致山前补给区的地下水中砷浓度较低,从山前补给区到冲积扇的边缘地带,含水层介质由粗到细,地下水流动缓慢导致水力传导率变低,地下水富集作用变强,造成地下水中的砷浓度也越来越高。同时,As(V)的水解性比 As(III) 强,在氧化条件中存在的 As(V) 发生水解并沉淀,其迁移能力减弱。但在强还原条件中 As(III) 形成较稳定的溶解性离子在水环境中迁移。因此,在地下水中,还原环境下的砷浓度高于氧化环境。张迪等<sup>[10]</sup>、沈萌萌等<sup>[11]</sup>收集地下水样品并进行分析,结果表明浅层地下水与深层地下水中的砷主要以 As(III) 的形式存在,As(V) 的含量大致相同,但深层地下水中 As(III) 含量远高于浅层地下水。这是因为在水-沉积物接触带中随着水流速度、含水层介质颗粒大小以及深度等条件的改变,地下水水体环境还原性逐渐加强,地下水中 As(V) 逐渐被还原成 As(III)。Amarathunga 等<sup>[12]</sup>对斯里兰卡的马纳尔岛的沉积物进行分析,结果表明砷和铁具有很高的亲和性,特别是在较细的砂颗粒中。沉积物岩心剖面显示,近地表沉积物中粗砂( $> 0.5$  mm)含量较低,但随着深度的增加而粗砂含量增加,水中的 As(V) 的含量相对降低。

砷在地下水环境中的行为主要受控于吸附解吸作用,但是在不同水流条件和含水介质等条件下,砷的吸附解吸等行为存在显著差异。Khan 等<sup>[13]</sup>研究了氧化锆包覆海砂(ZrOCMS)对水中砷的吸附特征。当初始砷浓度为 200  $\mu\text{g/L}$  时,ZrOCMS 对其去除率可达 97%,出水中砷浓度低于 10  $\mu\text{g/L}$ 。Khan 等<sup>[14]</sup>在实验室中制备了氧化铁涂层砂和氧化铝涂层砂两种合成砂样品。试验结果表明,吸附剂合成过程中,干燥温度为 80 $^{\circ}\text{C}$  时,合成的吸附剂除砷效率最高。此外,氧化铁涂层砂的砷去除效率最高,去除效率在 71%~100% 之间;吸附剂质量相同条件下,天然 Skye 砂的砷去除效率仅在 26%~90% 之间;另外 Khan 等<sup>[15]</sup>将澳大利亚维多利亚州天然砂样和商业用砂样对砷的吸附特性进行了比较,发现天然 Skye 砂对砷去除效率最高,动力学试验的平衡数据符合准一级方程,天然 Skye 砂的砷吸附等温线可以很好地用 Langmuir 模型表示。在 pH=7.0 的条件下,当磷酸盐浓度为 1 mmol/L 时,天然 Skye 砂对砷的吸附能力降低了 45% 左右。因此,众多研究学者针对砷在不同介质中的吸附开展了广泛的研究,也提出了较多数学模型来刻画砷的这一行为特征,以及揭示其具体机理。例如,何剑汶等<sup>[16]</sup>利用 CDE(Convection-Dispersion Equation) 和 Thomas 吸附模型拟合了天然锰矿石对 As(V) 和 As(III) 的动态吸附过程,发现  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{SiO}_3^{2-}$  均会降低锰矿的最大吸附量和滞留因子,其中  $\text{Al}^{3+}$  对 As(III) 的吸附具有较强的拮抗作用;宫志恒等<sup>[17]</sup>采用高锰酸钾改性稻壳对尾矿库含砷废水进行动态吸附试验和模拟,发现 Thomas 模型能很好地描述该吸附过程,拟合曲线的  $R^2$  均大于 0.95。

随着对高砷地下水研究的深入,越来越多的学者开始关注砷地下水-地表水相互作用过程的动态吸附

或迁移行为,这是因为砷在该作用带中往往经历着十分复杂的迁移转化过程<sup>[18]</sup>。

水流流速的快慢和水化学性质的差异会影响沉积物中砷的释放或富集,表层沉积物的理化性质也随着改变,进而改变了砷的迁移和转化<sup>[19-20]</sup>。沉积物的粒径大小也会影响砷的反应速率,导致砷迁移转化行为的不同,并改变沉积物的理化性质<sup>[21]</sup>。然而,以往大多研究主要借助于野外监测或室内水化学成分分析来探究这一影响。对砂质含水层介质为主的地下水-地表水相互作用带中砷的吸附解吸行为开展的试验和模型研究较少,特别是对不同粒径或水力条件下,砂质介质与地下水/地表水中砷的作用特征及机理研究。深刻解释这一问题有助于认识地下水-地表水相互作用带中砷的行为机理,进一步分析并预测砷在地下水-地表水相互作用带中的行为,从而为高砷地下

水的污染防治提供理论支持。

因此,本研究选取在河岸过渡带中采集的河砂作为吸附介质,配制 As(III) 地下水模拟液和 As(V) 地表水模拟液,设计并开展动态柱试验,识别不同水流速度下砷在不同粒径河砂上的动态吸附特征。

在此基础上,利用常见的三种动态吸附模型(Thomas 模型, Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型)对砷的行为进行模拟分析,进一步揭示水动力因素(流速和粒径)对砷在河砂中行为的影响机理,从而为高砷地下水污染防治提供理论支持。

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂与材料

试验所使用的河砂取自桂林市某砂厂,主要组成成分见表 1。

表 1 河砂化学组分

Table 1 Chemical composition of river sand

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
含量/%	90.69	5.91	1.51	0.32	1.62	0.15	0.06	0.14	0.17

将采集的河砂进行筛分,得到粒径分别为 1.00 ~ 2.00 mm、0.25 ~ 1.00 mm、0.18 ~ 0.25 mm、0.15 ~ 0.18 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的样品。首先,用自来水清洗样品表面杂质,再用去离子水反复浸泡清洗至溶液的电导率基本稳定(约 35 μS/cm),最后,将样品置于电热鼓风干燥箱(DHG-9240A,上海精宏实验设备有限公司)于 50℃ 下烘干 48 h,保存备用。试验过程中所用试剂亚砷酸钠(NaAsO<sub>2</sub>)、砷酸钠(Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)、硫脲(H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>)和抗坏血酸(C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>)等均为分析纯,KOH、NaOH 和 HCl 等均为优级纯。所有试剂均购自西陇科学股份有限公司。

分别称取 0.173 3 g NaAsO<sub>2</sub> 和 0.416 3 g Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,用超纯水溶解后转移至 100 mL 容量瓶,加超纯水至标线,制备 1.0 g/L 的 As(III) 和 As(V) 储备液。试验前分别配制成质量浓度为 1.0 mg/L 含 As(III) 地下水模拟液以及含 As(V) 地表水模拟液,其主要水化学成分见表 2。试验前向地下水模拟液通入氮气,使其溶解氧(DO)含量低于 2.0 mg/L。以溶解氧含量区分地表水模拟液与地下水模拟液,因为:(1)一般地下水中的溶解氧含量较低;(2)溶解氧含量作为水体中氧化还原环境重要指标,对砷的迁移转化有显著影响。

表 2 模拟液相关化学性质和组分

Table 2 Chemical composition of simulated solution

模拟液	化学性质				组分/(mg·L <sup>-1</sup> )								
	pH	Eh/mV	DO/(mg·L <sup>-1</sup> )	EC/(μS·cm <sup>-1</sup> )	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
地下水	8.27	253.7	<2.00	254.0	0.312	59.53	4.18	7.61	9.52	3.54	15.66	179.7	-
地表水	7.72	293.5	7.44	221.5	1.414	50.45	1.16	7.36	10.16	10.83	17.36	125.2	10.97

## 2 试验及模拟方法

### 2.1 试验装置

柱试验所用装置如图 1 所示,装置主体为密封有机玻璃柱,砂柱内径 2.6 cm,高 20 cm,采用湿法将河

砂填充于柱内,柱两端分别放置 300 目的滤网,用于固定砂样,同时保证水流均匀分布。

### 2.2 试验方法

#### 2.2.1 Br<sup>-</sup>示踪试验

试验开始前,用去离子水冲洗砂柱,直至出水



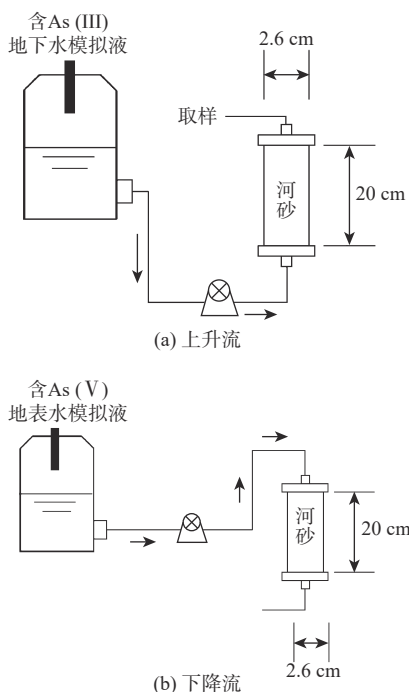


图 1 上升流 (a) 和下降流 (b) 试验装置

Fig. 1 Schematic diagram of device for up-welling (a) and down-welling (b) experiments

溶液的电导率稳定在 30 μS/cm, 目的是充分去除河砂介质表面的杂质。然后用背景溶液冲洗砂柱, 以平衡孔隙间离子强度和 pH 值。Br<sup>-</sup>示踪试验中将 1.0 mg/L 的 Br<sup>-</sup>溶液从柱底端通入, 控制流速为 0.5 mL/min, 定期采集出水溶液过 0.45 μm 滤膜后测溶液的 Br<sup>-</sup>浓度。

### 2.2.2 砷动态吸附柱试验

砷动态吸附柱试验分为上升流和下降流两组试验。其中, 上升流试验组将 1.0 mg/L 的 As(III) 的地下水模拟液从柱底端持续注入反应柱中, 如图 1(a) 所示; 下降流试验组将 1.0 mg/L 的 As(V) 地表水模拟液从柱顶端持续注入反应柱中, 如图 1(b) 所示。定期采集出水溶液, 过 0.45 μm 滤膜后用于砷含量测试。每组柱试验设置两组平行试验。

### 2.3 数据处理与模型计算

利用 2.2.2 中获得的试验数据绘制砷的穿透曲线, 并分别用 Thomas 模型, Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型进行拟合计算, 分析其动态吸附特征。

本文采用到 Thomas 模型, Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型常用于评价固定床吸附柱的参数及刻画吸附过程中吸附剂的理论性能。其中, Thomas 模型基于吸附剂上所吸附的吸附质分子间相互没有影响且不

存在轴向扩散的假设建立<sup>[22]</sup>, 适用于外部和内部扩散不受限制的吸附过程, 可以用来预测吸附剂材料的最大吸附容量<sup>[23]</sup>; Yoon-Nelson 模型相较于其他动态吸附模型形式简单, 并且无需吸附剂、吸附质及吸附柱的相关参数。通过方程式可以预测吸附 50% 目标污染物所需的时间<sup>[24]</sup>; 而 Adam-Bohart 模型基于表面反应理论假设平衡不是瞬时的, 吸附速率与去除物质的浓度和吸附剂的剩余容量成正比, 可用于定量描述固定床动态吸附穿透曲线的初始吸附阶段<sup>[25-26]</sup>。分别利用上述模型拟合不同速度下, 不同粒径砂柱中砷的浓度变化, 有助于更深刻的理解砷在砂质含水介质中的动态迁移转化行为。

#### (1) Thomas 模型

Thomas 方程是广泛用于预测动态吸附过程的模型之一<sup>[27-28]</sup>。其方程如下:

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{th} q_{cal} X}{Q} - K_{th} C_0 t\right)} \quad (1)$$

式中:  $Q$ ——进水流速/(mL·min<sup>-1</sup>);

$C_0$ ——进水时砷的初始质量浓度/(mg·L<sup>-1</sup>);

$C_t$ ——出水时砷的质量浓度/(mg·L<sup>-1</sup>);

$X$ ——河砂的质量/g;

$K_{th}$ ——Thomas 模型的速率常数/(mL·min<sup>-1</sup>·mg<sup>-1</sup>);

$q_{cal}$ ——平衡时的吸附容量/(mg·g<sup>-1</sup>);

$t$ ——吸附时间/min。

河砂对砷的吸附量可利用穿透曲线与初始浓度的直线所围成的积分面积进行计算, 计算式如下:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} (C_0 - C_t) dt \quad (2)$$

式中:  $t_{total}$ ——总吸附时间/min;

$q_{total}$ ——河砂对砷的动态吸附量/mg。

相关数值分别利用式(3)~(5)计算:

$$q_{eq(exp)} = \frac{q_{total}}{X} \quad (3)$$

$$W_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (4)$$

$$Y = \left(\frac{q_{total}}{W_{total}}\right) \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $q_{eq(exp)}$ ——单位质量河砂对砷的吸附容量/(mg·g<sup>-1</sup>);

$W_{total}$ ——动态吸附过程流过的砷总量/mg;

$Y$ ——砂柱对砷的总去除率/%。

(2) Yoon-Nelson 模型

Yoon-Nelson 模型是表达式最为简单的一个经典动态吸附模型<sup>[29-30]</sup>, 它引入  $\tau_{0.5}$  来计算吸附率, 它的建立基于一个假设, 即每种被吸附的吸附质降低的可能性与它在吸附剂上被吸附和穿透的可能性是成比例的。其方程如式(6):

$$\ln \left[ \frac{C_t}{C_0 - C_t} \right] = K_{YN}t - \tau_{0.5}K_{YN} \quad (6)$$

式中:  $K_{YN}$ ——速率常数/(L·min<sup>-1</sup>);

$\tau_{0.5}$ ——吸附剂穿透所需的时间/min。

(3) Adams-Bohart 模型

Adams-Bohart 模型是以表面反应理论为基础而建立的一种经验表达式<sup>[31-32]</sup>, 主要用于描述动态吸附过程中进水质量浓度和出水质量浓度与时间的关系, 该模型常用于吸附过程不是瞬间平衡的吸附过程, 主要用于分析动态吸附的初始阶段, 其表达式如下:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0 \left( \frac{Z}{U_0} \right) \quad (7)$$

式中:  $K_{AB}$ ——Adams-Bohart 模型常数/(mL·min<sup>-1</sup>·mg<sup>-1</sup>);

$N_0$ ——吸附饱和时的出水中砷的质量浓度/(mg·L<sup>-1</sup>);

$Z$ ——砂柱的床层高度/cm;

$U_0$ ——空塔速率, 是流速  $Q$ /(mL·min<sup>-1</sup>)与吸附柱横截面积  $A$ /cm<sup>2</sup> 的比值/(cm·min<sup>-1</sup>)。若吸附过程符合 Adams-Bohart 模型, 则拟合曲线趋于直线,  $R^2$  趋近于 1。

3 结果与讨论

3.1 示踪试验结果

pH=7.0 条件下, Br<sup>-</sup>在河砂柱中的穿透曲线如图 2 所示。从图中可以发现, 随着时间的增加, 出水溶液中 Br<sup>-</sup>的浓度先快速上升, 再缓慢增加, 最后浓度趋于稳定。河砂粒径越大, 示踪剂穿透砂柱所用的时间越少。最终, 不同粒径条件下, Br<sup>-</sup>在河砂柱中几乎完全穿透。表 3 显示出不同粒径的河砂中 Br<sup>-</sup>出水回收率均高于 97.5%, 且随着粒径的变大, 穿透时间越短。这可能是由于粒径越小, 砂柱的总比表面积越大, 为 Br<sup>-</sup>的迁移提供了更多的接触面积以及吸附位点。

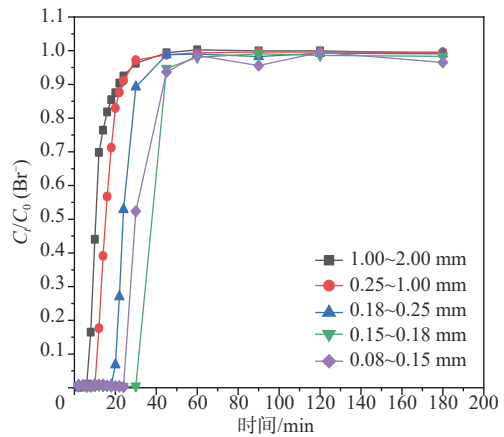


图 2 流速=0.5 mL/min, 不同粒径下 Br<sup>-</sup>在河砂中的穿透曲线  
Fig. 2 Flow rate = 0.5 mL/min, breakthrough curve of Br<sup>-</sup> on river sand with different particle

表 3 Br<sup>-</sup>示踪柱试验参数和结果

Table 3 Experimental parameters and results of sand column using Br<sup>-</sup> as a tracer

粒径/mm	流速/(mL·min <sup>-1</sup> )	河砂质量/g	床体积/cm <sup>3</sup>	穿透时间/min	孔隙体积/PV	回收率/%
1.00~2.00	0.5	131.248 5	33.0	30	27.3	99.85±0.4
0.25~1.00	0.5	133.071 9	29.0	30	31.0	99.54±0.1
0.18~0.25	0.5	128.468 1	27.5	45	49.1	98.90±0.4
0.15~0.18	0.5	125.405 2	25.0	45	54.0	98.52±0.5
0.08~0.15	0.5	123.781 7	22.0	60	81.8	97.56±1.8

3.2 水动力学条件对河砂吸附砷的影响

3.2.1 粒径影响

0.5 mL/min 流速下, As(III) 在不同粒径砂柱中的穿透曲线如图 3(a) 所示。1.00~2.00 mm 和 0.25~1.00 mm 粒径砂柱中, As(III) 的穿透时间分别为 144 h 和 168 h, 0.18~0.25 mm、0.15~0.18 mm 和 0.08~0.15 mm 粒径砂柱中, As(III) 的穿透时间基本相同, 约为 192 h。结果表明随河砂粒径的减小, As(III) 达到动态吸附平衡所需的时间逐渐增加, 河砂对 As(III) 的动

态吸附性能逐渐降低。As(III) 先被吸附到吸附剂的内部或周围, 进而扩散到吸附剂的内部空隙。粒径越大, 吸附剂与 As(III) 接触时间越短, As(III) 溶液在尚未到达吸附平衡时就已流出, 导致吸附效率降低。

0.5 mL/min 流速下, 不同粒径的砂柱中 As(V) 的吸附穿透曲线如图 3(b) 所示。粒径为 1.00~2.00 mm、0.25~1.00 mm、0.18~0.25 mm 和 0.15~0.18 mm 的砂柱中, As(V) 的穿透时间均为 144 h, 而 0.08~0.15 mm 粒径的砂柱中, As(V) 的穿透时间有所增加, 为 216 h。

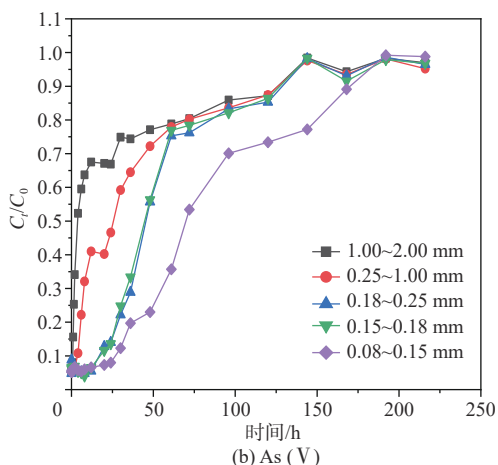
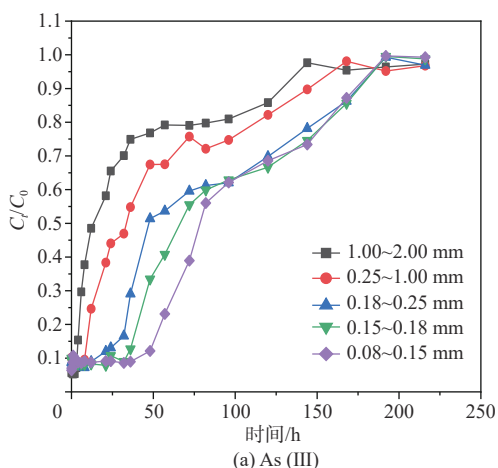


图 3 流速=0.5 mL/min, 不同粒径下砷在河砂中的穿透曲线  
 Fig. 3 Flow rate = 0.5 mL/min, breakthrough curve of As on river sand with different particle size

表明随着河砂粒径的减小, As(V) 达到动态吸附平衡所需的时间延长, 河砂对 As(V) 的动态吸附性能降低。其中, 粒径为 0.15 ~ 2.00 mm 的河砂对 As(V) 的动态吸附大致分为快速吸附、慢吸附和吸附平衡三个阶段。快速吸附阶段, 随着河砂粒径的增大, As(V) 穿透曲线斜率越大, 意味着河砂对 As(V) 的动态吸附速度越快。例如, 粒径为 1.00 ~ 2.00 mm 的河砂在砷动态吸附 12 h 后  $C_t/C_0$  即大于 67.5%, 而粒径为 0.15 ~ 0.18 mm 的河砂在反应 48 h 之后才达到 56%。粒径为 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂对 As(V) 的吸附过程 (以  $C_t/C_0$  计), 呈先缓慢增加后迅速增加, 再缓慢增加至基本稳定。

对比分析 0.5 mL/min 流速下, 同一粒径砂柱中 As(III) 和 As(V) 的穿透曲线, 可以发现, 较大粒径河砂 (0.25 ~ 2.00 mm) 填充的不同砂柱中, As(V) 的吸附速度以及达到平衡的时间均比 As(III) 快; 较小粒径的砂柱中, 如 0.18 ~ 0.25 mm 和 0.15 ~ 0.18 mm, 反应初期河

砂对 As(V) 的吸附速度比 As(III) 快, 但是二者达到吸附平衡的时间基本相同。

1 mL/min 流速条件下, As(III) 在不同粒径的砂柱中穿透曲线基本相似 (图 4)。其中, 在粒径为 0.25 ~ 1.00 mm、0.15 ~ 0.18 mm、0.08 ~ 0.15 mm 河砂填充的反应柱中, As(III) 的穿透时间分别为 72, 76, 72 h, 对应的孔隙体积分别为 153.0, 158.2, 204.5 PV。该流速下, As(V) 在 0.15 ~ 0.18 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 粒径的砂柱中穿透曲线基本相似, 但在 0.25 ~ 1.00 mm 粒径的砂柱中穿透时间显著提前, 不到 500 min 时间内  $C_t/C_0$  即超过 65%。

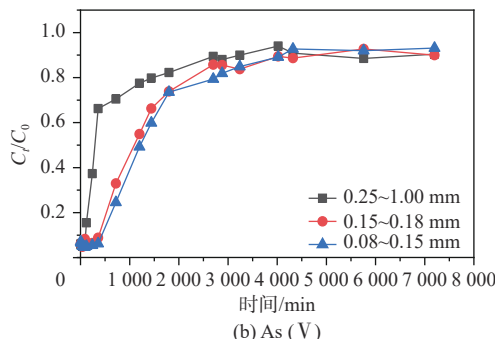
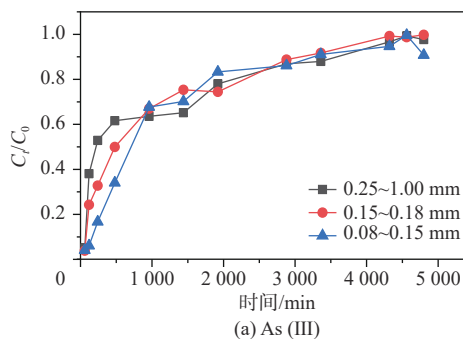


图 4 流速=1.0 mL/min, 不同粒径下砷在河砂中的穿透曲线  
 Fig. 4 Flow rate = 1.0 mL/min, breakthrough curve of As on river sand with different particle size

### 3.2.2 流速

不同流速下, 三种粒径河砂的填充柱中 As(III) 的穿透曲线如图 5 所示。从图中可以发现: 粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 河砂所填充的砂柱中, 在流速为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下, As(III) 的穿透时间分别为 10 080 min 和 4 560 min; 粒径为 0.18 ~ 0.25 mm 的河砂柱中, 流速为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下, As(III) 的穿透时间分别为 11 520 min 和 4 320 min; 粒径为 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂柱中, 流速为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下, As(III) 的穿透时间分别为 11 520 min 和 4 560 min。同一粒径河砂所填充的反应柱中, 进水流速越快, As(III) 在砂柱中达到吸附饱和所用的时间越

短, 意味着河砂对 As(III) 的吸附性能随流速的增加而降低。这是因为进水流速降低时, 溶液在吸附柱中的停留时间增大, 吸附剂上的活性位点有更多的时间将 As(III) 吸附到内部或周围, 进而扩散到吸附剂的内部空隙, 利于 As(III) 与河砂的表面接触而被吸附<sup>[33-35]</sup>。其中, 流速为 1.0 mL/min 条件下, 随着河砂粒径的减小, 吸附前期河砂对砷的吸附速率增长变缓, 这是因为河砂粒径越小, 对溶液中砷迁移的阻滞能力越强, 延长了砷在砂柱中的滞留时间, 因此, 出水溶液中砷浓度越低。

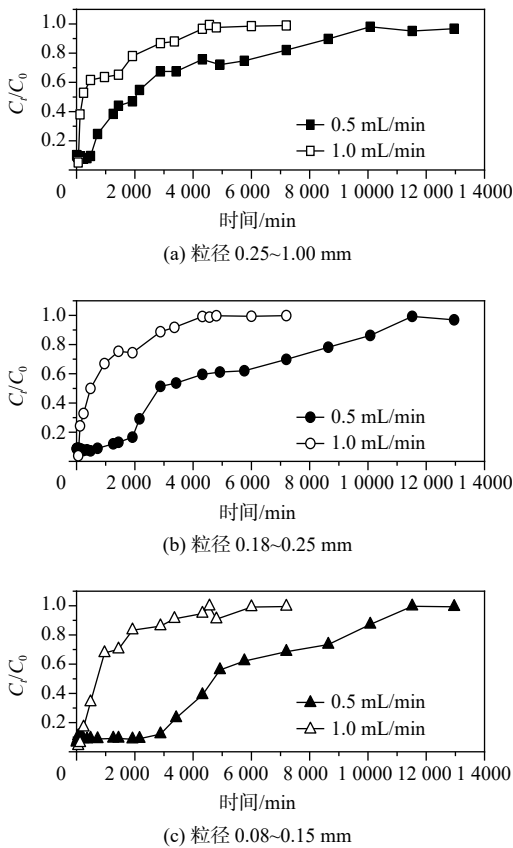


图 5 As(III) 在河砂中的穿透曲线  
Fig. 5 Breakthrough curve of As(III) on river sand

不同流速下, 三种粒径河砂所填充的反应柱中 As(V) 的穿透曲线如图 6 所示。粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 的河砂柱中, 流速为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下, As(V) 的穿透时间分别为 8 640 min 和 4 020 min; 粒径为 0.18 ~ 0.25 mm 的河砂柱中, 流速为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下, As(V) 的穿透时间分别为 8 640 min 和 4 020 min; 粒径为 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂柱中, 流速为 0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下, As(V) 的穿透时间分别为 11 520 min 和 4 020 min。可见, 随进水流速的增大, As(V) 在相同

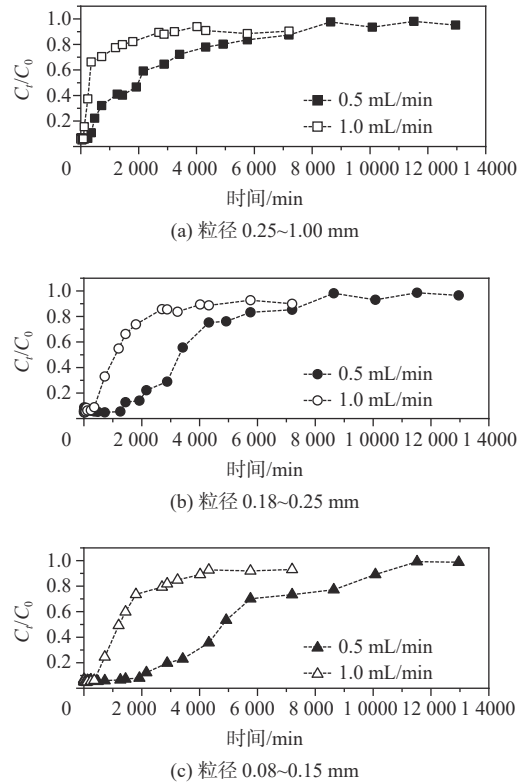


图 6 As(V) 在河砂上的穿透曲线  
Fig. 6 Breakthrough curve of As(V) on river sand

粒径的河砂吸附柱中穿透时间明显缩短, 这与 As(III) 的规律相似。

### 3.3 模拟结果与分析

#### 3.3.1 不同流速下砷的动态吸附模拟

##### (1) 流速=0.5 mL/min

就河砂吸附 As(III) 而言, 在流速=0.5 mL/min 条件下, Thomas 模型拟合的决定系数在 0.73 ~ 0.95 范围内。其中粒径为 0.18 ~ 0.25 mm、0.15 ~ 0.18 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂拟合决定系数均大于 0.94, 表明 Thomas 模型能够较好地描述在 0.5 mL/min 流速下, 粒径为 0.18 ~ 0.25 mm、0.15 ~ 0.18 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂吸附 As(III) 的过程。Thomas 模型拟合得出的  $q_{cal}$  值随着粒径的增大而减小, 柱效  $Y$  随着粒径的增大而增大。从表 4 中可以看到  $q_{eq(exp)}$  值随着粒径的减小呈现出先增加后减小的规律。最大的是粒径为 0.18 ~ 0.25 mm 的河砂, 峰值为 0.026 2 mg/g。另外随着粒径的减小, 实际  $q_{eq(exp)}$  值与 Thomas 拟合出的  $q_{cal}$  值之间的差值越小, 拟合效果越好。Yoon-Nelson 模型拟合的决定系数在 0.72 ~ 0.95 范围内, 其中粒径为 0.18 ~ 0.25 mm、0.15 ~ 0.18 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂拟合的决定系数均大于 0.94, 表明 Yoon-Nelson 模型能够较



表 4 模型参数  
Table 4 Model parameters

砷	粒径/ mm	流速/ (mL·min <sup>-1</sup> )	$q_{eq(exp)}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	Y/ %	Thomas模型			Yoon-Nelson模型			Adams-Bohart模型			
					$K_{th}/$ (mL·min <sup>-1</sup> ·mg <sup>-1</sup> )	$q_{cal}/$ (mg·g <sup>-1</sup> )	$R^2$	$K_{YN}$	$\tau_{0.5}/\text{min}$	$R^2$	$U_0/$ (cm·min <sup>-1</sup> )	$K_{AB}$	$N_0/$ (mg·L <sup>-1</sup> )	$R^2$
As (III)	1.00 ~ 2.00	0.5	0.024 5	74.5	$4.7131 \times 10^{-4}$	0.011 8	0.73	$4.713 \times 10^{-4}$	3 521.222	0.72	0.094 2	$-1.03 \times 10^{-3}$	86.044 5	0.30
	0.25 ~ 1.00	0.5	0.025 8	68.4	$4.6750 \times 10^{-4}$	0.014 4	0.87	$4.675 \times 10^{-4}$	3 852.043	0.86	0.094 2	$-8.58 \times 10^{-4}$	90.594 8	0.47
	0.18 ~ 0.25	0.5	0.026 2	58.7	$4.6082 \times 10^{-4}$	0.019 6	0.94	$4.081 \times 10^{-4}$	5 039.767	0.94	0.094 2	$-1.05 \times 10^{-3}$	92.318 1	0.66
	0.15 ~ 0.18	0.5	0.025 1	54.6	$4.8527 \times 10^{-4}$	0.020 6	0.95	$4.853 \times 10^{-4}$	5 153.398	0.95	0.094 2	$-1.04 \times 10^{-3}$	96.588 2	0.72
	0.08 ~ 0.15	0.5	0.023 8	51.1	$5.0669 \times 10^{-4}$	0.021 5	0.94	$5.007 \times 10^{-4}$	5 381.936	0.94	0.094 2	$-1.11 \times 10^{-3}$	98.346 8	0.77
As (V)	1.00 ~ 2.00	0.5	0.025 9	79.1	$4.7135 \times 10^{-4}$	0.011 8	0.73	$4.394 \times 10^{-4}$	2 079.840	0.68	0.094 2	$-6.96 \times 10^{-4}$	92.127 0	0.17
	0.25 ~ 1.00	0.5	0.023 3	71.9	$4.6750 \times 10^{-4}$	0.014 5	0.87	$5.052 \times 10^{-4}$	3 449.247	0.80	0.094 2	$-1.05 \times 10^{-3}$	88.456 2	0.35
	0.18 ~ 0.25	0.5	0.020 5	61.0	$4.6081 \times 10^{-4}$	0.019 6	0.94	$5.870 \times 10^{-4}$	4 308.115	0.90	0.094 2	$-1.46 \times 10^{-3}$	89.052 9	0.56
	0.15 ~ 0.18	0.5	0.021 3	61.8	$4.8527 \times 10^{-4}$	0.020 6	0.95	$5.870 \times 10^{-4}$	4 308.115	0.90	0.094 2	$-1.48 \times 10^{-3}$	89.198 0	0.56
	0.08 ~ 0.15	0.5	0.026 0	55.8	$5.0669 \times 10^{-4}$	0.021 5	0.94	$5.730 \times 10^{-4}$	5 059.386	0.97	0.094 2	$-1.58 \times 10^{-3}$	91.271 9	0.71
As (III)	0.25 ~ 1.00	1.0	0.026 1	76.5	$1.0600 \times 10^{-3}$	0.006 5	0.82	$9.108 \times 10^{-4}$	437.807	0.91	0.188 4	$-1.22 \times 10^{-3}$	85.348 8	0.09
	0.18 ~ 0.25	1.0	0.025 3	75.4	$1.4100 \times 10^{-3}$	0.008 2	0.90	$1.460 \times 10^{-3}$	1 042.281	0.89	0.188 4	$-1.72 \times 10^{-3}$	80.135 6	0.12
	0.08 ~ 0.15	1.0	0.027 5	74.2	$1.1300 \times 10^{-3}$	0.010 0	0.76	$1.080 \times 10^{-3}$	1 504.046	0.75	0.188 4	$-2.50 \times 10^{-3}$	77.173 1	0.29
As (V)	0.25 ~ 1.00	1.0	0.023 6	78.5	$7.8834 \times 10^{-4}$	0.012 4	0.77	$7.883 \times 10^{-4}$	1 655.333	0.57	0.188 4	$-2.09 \times 10^{-3}$	91.064 6	0.33
	0.18 ~ 0.25	1.0	0.020 0	63.7	$9.0418 \times 10^{-4}$	0.017 9	0.76	$9.042 \times 10^{-4}$	2 300.545	0.76	0.188 4	$-2.65 \times 10^{-3}$	90.724 6	0.53
	0.08 ~ 0.15	1.0	0.019 7	60.6	$9.5807 \times 10^{-4}$	0.019 2	0.81	$9.581 \times 10^{-4}$	2 370.398	0.81	0.188 4	$-2.95 \times 10^{-3}$	90.554 2	0.54

好地描述在 0.5 mL/min 流速下, 粒径为 0.18 ~ 0.25 mm、0.15 ~ 0.18 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂吸附 As(III) 的过程; 随着粒径的减小其决定系数越大, 拟合效果越好,  $K_{YN}$  值随粒径的增大呈现出先减小后增大的规律。另外随着粒径的减小,  $\tau_{0.5}$  的时间也增大。Adams-Bohart 模型拟合的结果显示决定系数在 0.30 ~ 0.77 范围内, 小于 0.95, 表明 Adams-Bohart 模型不能够较好地描述在 0.5 mL/min 流速下, 河砂吸附 As(III) 的过程。Adams-Bohart 模型拟合的效果显然不如 Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型。

总结上述分析结果, 三种模型对不同粒径砂柱中 As(III) 穿透曲线拟合效果为: Thomas 模型 > Yoon-Nelson 模型 > Adams-Bohart 模型。在三个模型中, Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型的决定系数相差不大。对比实际试验数据和预测曲线, Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型可以用于描述和预测特定粒径范围内河砂吸附 As(III) 的过程, Adams-Bohart 模型的模拟数据和效果均不太理想。

就河砂吸附 As(V) 而言, 在流速=0.5 mL/min 条件下, 三种不同模型中河砂吸附 As(V) 试验数据的拟合效果依旧是 Thomas 模型 > Yoon-Nelson 模型 > Adams-Bohart 模型。Thomas 模型拟合的决定系数在 0.73 ~ 0.95 范围内; Yoon-Nelson 模型拟合的决定系数为 0.68 ~ 0.97 范围内; Adams-Bohart 模型拟合的决定系数为 0.17 ~ 0.71 范围内。整体来看在流速=0.5 mL/min 条件

下, Thomas 模型对河砂吸附 As(III) 和 As(V) 的拟合结果大致相同, 而 Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型对河砂吸附 As(III) 的拟合效果要比对河砂吸附 As(V) 的好。

#### (2) 流速=1.0 mL/min

就河砂吸附 As(III) 而言, 在 1.0 mL/min 流速条件下, Thomas 模型拟合的决定系数在 0.76 ~ 0.90 之间, 小于 0.95, 表明 Thomas 模型不能够较好地描述在 1.0 mL/min 流速下, 粒径为 0.25 ~ 1.00 mm、0.18 ~ 0.25 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂吸附 As(III) 的过程。另外实际  $q_{eq(exp)}$  值与 Thomas 模型拟合出的  $q_{cal}$  值之间的差值较大, 拟合效果不太理想。Thomas 模型拟合的  $q_{cal}$  随着粒径的增大而减小, 柱效  $Y$  随着粒径的增大而增大。Yoon-Nelson 模型拟合的决定系数在 0.75 ~ 0.91 之间, 小于 0.95, 表明 Yoon-Nelson 模型不能够较好地描述在 1.0 mL/min 流速下, 粒径为 0.25 ~ 1.00 mm、0.18 ~ 0.25 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的河砂吸附 As(III) 的过程。随着粒径的减小其决定系数越大, 拟合效果越好,  $K_{YN}$  值越大。另外随着粒径的减小,  $\tau_{0.5}$  的时间也增大。Adams-Bohart 模型拟合的决定系数在 0.09 ~ 0.29 之间, 且小于 0.95, 表明 Adams-Bohart 模型不能够较好地描述在 1.0 mL/min 流速下, 河砂吸附 As(III) 的过程。另外 Adams-Bohart 模型拟合效果显然不如 Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型。

就河砂吸附 As(V) 而言, 在流速=1.0 mL/min 条件

下,三种不同模型拟合效果为:Thomas 模型 $\approx$ Yoon-Nelson 模型 $>$ Adams-Bohart 模型。Thomas 模型拟合的决定系数在 0.76 ~ 0.81 之间,拟合效果较为稳定。随着粒径的减小,实际  $q_{eq(exp)}$  值与 Thomas 模型拟合出的  $q_{cal}$  值之间的差值越小,拟合效果越好。Yoon-Nelson 模型拟合的决定系数在 0.57 ~ 0.81 之间,而 Adams-Bohart 模型拟合的决定系数在 0.33 ~ 0.54 范围内。但是 Adams-Bohart 模型拟合的决定系数表明对河砂吸附 As(V) 的拟合效果比对河砂吸附 As(III) 的拟合效果要好。

总的来说,三种模型对不同粒径砂柱中 As(III) 和 As(V) 穿透曲线拟合效果为:Thomas 模型 $\approx$ Yoon-Nelson 模型 $>$ Adams-Bohart 模型。

### 3.3.2 不同粒径下砷的动态吸附模拟

就河砂吸附 As(III) 而言,在河砂粒径 0.25 ~ 1.00 mm 条件下,Thomas 模型拟合的决定系数在 0.82 ~ 0.87 之间,表明 Thomas 模型不能够较好地描述在流速=0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下,粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 河砂吸附 As(III) 的过程。随着流速的增大, $q_{cal}$  减小,柱效  $Y$  增大, $q_{eq(exp)}$  增大,最大值为 0.026 1 mg/g。这可能是因为流速越大,接触时间减小,吸附柱达到饱和的时间减少,吸附效率减小,活性位点的利用率降低,导致吸附量减小。另外随着流速的增大,实际  $q_{eq(exp)}$  值与 Thomas 拟合出的  $q_{cal}$  值之间的差值越大。

Yoon-Nelson 模型拟合的决定系数在 0.86 ~ 0.91 之间,表明 Yoon-Nelson 模型不能够较好地描述在流速=0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下,粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 的河砂吸附 As(III) 的过程。随着流速的增大,其相关系数越大,拟合效果越好, $K_{YN}$  越大, $\tau_{0.5}$  的时间也减小。这是因为随着进水流速的增大,穿透点向左移动,根据质量传质原理分析<sup>[36]</sup>,含砷溶液更新加快,从而能保持较高的砷质量浓度水平,吸附柱保持较大质量传递系数,河砂与砷的接触时间变小,导致吸附柱在较短的时间内就达到饱和,穿透时间提前。较高的流速也有利于减少液膜的厚度,降低液膜的传质阻力,加快传质速率,导致拟合出的  $K_{YN}$  变大,穿透时间减小,相关系数变大。

Adams-Bohart 模型拟合的决定系数在 0.09 ~ 0.47 之间,小于 0.95,表明 Adams-Bohart 模型不能够较好地描述 0.25 ~ 1.00 mm 的河砂在流速=0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下,河砂吸附 As(III) 的过程。Adams-Bohart 模型拟合效果显然不如 Thomas 模型和 Yoon-Nelson 模型,随着流速的增大,拟合的决定系数越来越小。这是由于 Adams-Bohart 模型一般适用于动态

吸附初期的吸附过程,而不是整个吸附过程。由于 3 种吸附模型的相关性都不高,说明河砂对砷的动态吸附过程较为复杂。但是,根据其决定系数的变化,可以看出随着流速的增大,决定系数减小,这说明在动态吸附初期砷在河砂表面扩散的速率对后续吸附过程的吸附速率有着一定的影响。

在河砂粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 条件下,三种模型对不同流速砂柱中 As(III) 穿透曲线拟合效果为:Thomas 模型 $>$ Yoon-Nelson 模型 $>$ Adams-Bohart 模型。对比实际试验数据和预测曲线,Thomas 模型、Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型均不能较好地描述在流速=0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下,粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 的河砂吸附 As(III) 的过程。

在河砂粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 条件下,三种模型对不同流速砂柱中 As(V) 穿透曲线拟合效果为:Thomas 模型 $>$ Yoon-Nelson 模型 $>$ Adams-Bohart 模型。三种模型拟合的结果基本与河砂吸附 As(III) 结果一致。由拟合决定系数来看,三种模型对在流速=0.5 mL/min 和 1.0 mL/min 条件下,粒径为 0.25 ~ 1.00 mm 的河砂吸附 As(V) 的拟合效果不太理想。在河砂粒径为 0.18 ~ 0.25 mm 和 0.08 ~ 0.15 mm 的条件下,分析三种模型对不同流速砂柱中 As(III) 和 As(V) 穿透曲线拟合效果为:Thomas 模型 $\approx$ Yoon-Nelson 模型 $>$ Adams-Bohart 模型。在 1.0 mL/min 流速条件下,Thomas 模型拟合河砂吸附 As(III) 和 As(V) 得到的决定系数分别在 0.76 ~ 0.90 之间和 0.76 ~ 0.81 之间,均小于 0.95,拟合效果较差。三种模型对不同粒径砂柱中 As(III) 和 As(V) 穿透曲线拟合效果为:Thomas 模型 $\approx$ Yoon-Nelson 模型 $>$ Adams-Bohart 模型。Adams-Bohart 模型拟合结果较差,说明随着流速的增大,决定系数变小,在动态吸附初期砷在河砂表面扩散的速率对后续吸附过程的吸附速率有着一定的影响。

## 4 结论

(1) 0.5 mL/min 流速下,不同粒径河砂对 As(V) 的吸附速度以及达到平衡的时间均比 As(III) 快。除 0.18 ~ 0.25 mm 和 0.15 ~ 0.18 mm 粒径的河砂之外,吸附初期,同一粒径的河砂吸附 As(V) 要比 As(III) 更快,且粒径越小,该现象越明显。1.0 mL/min 流速下,河砂吸附 As(V) 的速度比 As(III) 快,不同粒径的河砂对 As(III) 的吸附没有明显差异。

(2) 同一粒径河砂所填充的反应柱中,进水流速越快,As(III) 在砂柱中达到吸附饱和所用的时间越

短,意味着河砂对 As(III) 的吸附性能随流速的增加而降低。这是因为进水流速降低时,溶液在吸附柱中的停留时间增大,吸附剂上的活性位点有更多的时间将 As(III) 吸附到内部或周围,进而扩散到吸附剂的内部空隙,利于 As(III) 与河砂的表面接触而被吸附。另外,随进水流速的增大,As(V) 在相同粒径的河砂吸附柱中穿透时间明显缩短,这与 As(III) 的规律相似。

(3)就河砂吸附 As(III) 而言,在流速=0.5 mL/min 条件下,粒径为 0.15 ~ 0.25 mm 的河砂拟合的决定系数均大于 0.94,三种模型对不同粒径砂柱中 As(III) 穿透曲线拟合效果: Thomas 模型 > Yoon-Nelson 模型 > Adams-Bohart 模型。Thomas 模型对河砂吸附 As(III) 和 As(V) 的拟合结果大致相同,而 Yoon-Nelson 模型和 Adams-Bohart 模型对河砂吸附 As(III) 的拟合效果要比对河砂吸附 As(V) 的好。

#### 参考文献 ( References ) :

- [ 1 ] 袁晓芳,邓娅敏,杜尧,等. 江汉平原高砷地下水稳定碳同位素特征及其指示意义[J]. 地质科技通报, 2020, 39(5): 156 - 163. [ YUAN Xiaofang, DENG Yamin, DU Yao, et al. Characteristics of stable carbon isotopes and its implications on arsenic enrichment in shallow groundwater of the Jiangnan Plain[J]. Bulletin of Geological Science and Technology, 2020, 39(5): 156 - 163. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 2 ] GUO H M, LIU Z Y, DING S S, et al. Arsenate reduction and mobilization in the presence of indigenous aerobic bacteria obtained from high arsenic aquifers of the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Environmental Pollution*, 2015, 203: 50 - 59.
- [ 3 ] 严克涛,郭清海. 地下水环境中的硫代砷研究进展[J]. 水文地质工程地质, 2019, 46(6): 132 - 141. [ YAN Ketao, GUO Qinghai. Advances in thioarsenic in groundwater systems[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2019, 46(6): 132 - 141. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 4 ] 张真,董俊秀,刘晓雯,等. 东平湖表层沉积物中砷赋存特征及风险评价[J]. *环境化学*, 2020, 39(11): 3190 - 3199. [ ZHANG Zhen, DONG Junxiu, LIU Xiaowen, et al. Arsenic speciation characteristics and risk assessment of surface sediment in Dongping Lake[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(11): 3190 - 3199. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 5 ] 高存荣,冯翠娥,刘文波,等. 地壳表层砷的循环与污染地下水模式[J]. *地球学报*, 2014, 35(6): 741 - 750. [ GAO Cunrong, FENG Cuie, LIU Wenbo, et al. Patterns of arsenic cycle and groundwater arsenic contamination on the earth's surface[J]. *Acta Geoscientica Sinica*, 2014, 35(6): 741 - 750. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 6 ] 郭建勋,余倩,蒋庆肯,等. 江汉平原高砷地下水与含水层沉积物的地球化学特征[J]. 地质科技情报, 2019, 38(1): 250 - 257. [ WU Jianxun, YU Qian, JIANG Qingken, et al. Geochemical characteristics of groundwater and aquifer sediments in high arsenic groundwater in Jiangnan plain[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, 38(1): 250 - 257. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 7 ] 张皓月,刘文波,张绪教,等. 河套平原地下水中砷的空间变异特征及影响因素分析[J]. 地质科技通报, 2021, 40(1): 192 - 199. [ ZHANG Haoyue, LIU Wenbo, ZHANG Xujiao, et al. Analysis of spatial variability and influencing factors of arsenic in groundwater of Hetao Plain, Inner Mongolia[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2021, 40(1): 192 - 199. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 8 ] 张扬,郭华明,贾永峰,等. 内蒙古河套平原典型高砷区地下水中砷的演化规律[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(2): 15 - 22. [ ZHANG Yang, GUO Huaming, JIA Yongfeng, et al. Geochemical evolution of high arsenic groundwater in a typical area of the Hetao Basin, Inner Mongolia[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2017, 44(2): 15 - 22. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 9 ] ZHI C S, CHEN H H, LI P, et al. Spatial distribution of arsenic along groundwater flow path in Chaobai River alluvial-proluvial fan, North China Plain[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2019, 78(8): 1 - 11.
- [ 10 ] 张迪,郭华明,倪萍,等. 氧化还原条件对地下水中砷释放迁移的影响: 以通榆县高砷地下水为例[J]. *第四纪研究*, 2014, 34(5): 1072 - 1081. [ ZHANG Di, GUO Huaming, NI Ping, et al. Effect of redox conditions on arsenic release and transport in groundwater systems: a case study in the Tongyu County[J]. *Quaternary Sciences*, 2014, 34(5): 1072 - 1081. (in Chinese with English abstract) ]
- [ 11 ] 沈萌萌,郭华明,李晓萌,等. 高砷含水层沉积物含铁矿物特性及其对砷的水文地球化学作用[J]. 水文地质工程地质, 2017, 44(2): 1 - 7. [ SHEN Mengmeng, GUO Huaming, LI Xiaomeng, et al. Characteristics of Fe oxide minerals and their roles in arsenic hydrogeochemistry in high arsenic aquifer sediments[J].

- Hydrogeology & Engineering Geology, 2017, 44(2): 1 – 7. (in Chinese with English abstract) ]
- [12] AMARATHUNGA U, DIYABALANAGE S, BANDARA U G C, et al. Environmental factors controlling arsenic mobilization from sandy shallow coastal aquifer sediments in the Mannar Island, Sri Lanka[J]. *Applied Geochemistry*, 2019, 100: 152 – 159.
- [13] KHAN T A, CHAUDHRY S A, ALI I. Thermodynamic and kinetic studies of As(V) removal from water by zirconium oxide-coated marine sand[J]. *Environmental Science and Pollution Research International*, 2013, 20(8): 5425 – 5440.
- [14] KHAN S A, IMTEAZ M A. Batch experiments on arsenic removal efficiencies through adsorption using synthetic and natural sand samples[J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2021, 18(8): 2357 – 2364.
- [15] KHAN S A, IMTEAZ M A. Experimental studies on arsenic removal efficiencies through adsorption using different natural adsorbents[J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2021, 232(1): 1 – 10.
- [16] 何剑汶, 李文旭, 谌书, 等. 湖南桃江锰矿对溶液中 As(V)和As(III)的去除及迁移行为对比[J]. *环境化学*, 2019, 38(8): 1801 – 1810. [ HE Jianwen, LI Wenxu, CHEN Shu, et al. Comparison of removal and migration behavior of As(V) and As(III) in solution on Taojiang manganese ore, Hunan Province[J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(8): 1801 – 1810. (in Chinese with English abstract) ]
- [17] 宫志恒, 郭亚丹, 李泽兵, 等. 改性稻壳去除废水中砷(V)的动态吸附试验[J]. *工业水处理*, 2019, 39(4): 33 – 37. [ GONG Zhiheng, GUO Yadan, LI Zebing, et al. Experiments on the dynamic adsorption of arsenic(V) from wastewater by modified rice husks[J]. *Industrial Water Treatment*, 2019, 39(4): 33 – 37. (in Chinese with English abstract) ]
- [18] 段艳华, 甘义群, 郭欣欣, 等. 江汉平原高砷地下水监测场水化学特征及砷富集影响因素分析[J]. *地质科技情报*, 2014, 33(2): 140 – 147. [ DUAN Yanhua, GAN Yiqun, GUO Xinxin, et al. Hydrogeochemistry and arsenic contamination of groundwater in the monitoring field, Jianghan plain[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2014, 33(2): 140 – 147. (in Chinese with English abstract) ]
- [19] 严怡君. 灌溉活动影响下非饱和带砷迁移转化规律研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2018. [ YAN Yijun. Study on arsenic migration and transformation in the unsaturated zone under the influence of irrigation[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2018. (in Chinese with English abstract) ]
- [20] CAO H L, HE J R, XIE X J, et al. The effect of groundwater velocities on sulfidation of arsenic-bearing ferrihydrite: insight from column experiments[J]. *Journal of Hydrology*, 2020, 586: 124827.
- [21] 李付兰, 倪萍, 郭华明, 等. 松嫩平原含水层沉积物特征及其对砷赋存态分布的影响[J]. *地球科学与环境学报*, 2015, 37(1): 101 – 110. [ LI Fulan, NI Ping, GUO Huaming, et al. Characteristics of aquifer sediments in Songnen plain and their influences on distribution of arsenic occurrence modes[J]. *Journal of Earth Sciences and Environment*, 2015, 37(1): 101 – 110. (in Chinese with English abstract) ]
- [22] 胡晓明, 冀泽华, 裴元生. 复合污染对Pb<sup>2+</sup>在固定床系统中的动态吸附过程影响及机制[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(2): 446 – 454. [ HU Xiaoming, JI Zehua, PEI Yuansheng. Effect of complex contaminants on dynamic adsorption behaviors of Pb<sup>2+</sup> in fixed-bed system: breakthrough curve characteristics and parameters[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2020, 33(2): 446 – 454. (in Chinese with English abstract) ]
- [23] 安强, 朱胜, 缪乐, 等. 碱改柚子皮生物炭对水体中Mn(II)的动态吸附研究[J]. *重庆大学学报*, 2021, 44(6): 96 – 108. [ AN Qiang, ZHU Sheng, MIAO Yue, et al. The dynamic adsorption of Mn(II) in water by alkali modified pomelo peel biochar[J]. *Journal of Chongqing University*, 2021, 44(6): 96 – 108. (in Chinese with English abstract) ]
- [24] 袁林, 陈滢, 刘敏, 等. 改性纳米纤维素对磷的动态吸附及再生[J]. *化工进展*, 2020, 39(7): 2907 – 2914. [ YUAN Lin, CHEN Ying, LIU Min, et al. Dynamic adsorption of phosphorus by modified nano cellulose and its regeneration[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(7): 2907 – 2914. (in Chinese with English abstract) ]
- [25] WANG Y H, HU H P, QIU X J. Fixed-bed column study for deep removal of copper(II) from simulated cobalt electrolyte using polystyrene-supported 2-aminomethylpyridine chelating resin[J]. *Journal of Central South University*, 2019, 26(5): 1374 – 1384.
- [26] 李琪, 李红艳, 张峰, 等. 废菌渣活性炭对Cr(VI)动态吸附及再生性能的研究[J]. *应用化工*, 2021, 50(4): 1000 – 1005. [ LI Qi, LI Hongyan, ZHANG Feng, et al.



- Study on the dynamic adsorption and regeneration of Cr(VI) by mushroom residue activated carbon[J]. *Applied Chemical Industry*, 2021, 50(4): 1000 – 1005. (in Chinese with English abstract )
- [27] AKSU Z, GÖNEN F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves[J]. *Process Biochemistry*, 2004, 39(5): 599 – 613.
- [28] XU Zhe, CAI Jianguo, PAN Bingcai. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems[J]. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 2013, 14(3): 155 – 176.
- [29] YOON Y H, NELSON J H. Application of gas adsorption kinetics I. A theoretical model for respirator cartridge service life[J]. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 1984, 45(8): 509 – 516.
- [30] HAMDAOUI O. Dynamic sorption of methylene blue by cedar sawdust and crushed brick in fixed bed columns[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 138(2): 293 – 303.
- [31] 梁美娜, 王敦球, 朱义年, 等. 纳米氧化铁/蔗渣活性炭对水中As(V)的动态吸附研究[J]. *环境科学与技术*, 2017, 40(7): 97 – 102. [ LIANG Meina, WANG Dunqiu, ZHU Yinian, et al. Dynamic adsorption characteristics of as(V) to nanometer iron oxide/bagasse activated carbon composite adsorbent[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 40(7): 97 – 102. ( in Chinese with English abstract ) ]
- [32] WICKRAMASINGHE A D L, SHUKLA S P. Performance evaluation of a pellet based column bed for removal of a potentially carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) from water[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018, 6(5): 6012 – 6020.
- [33] 张强. 河水位波动下潜流带非均质性对氮的迁移转化过程影响研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019. [ ZHANG Qiang. The effects of heterogeneity of hyporheic zone on nitrogen migration and transformation under fluctuation of river level[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2019. (in Chinese with English abstract) ]
- [34] 王佳琪, 马瑞, 孙自永. 地表水与地下水相互作用带中氮素污染物的反应迁移机理及模型研究进展[J]. *地质科技情报*, 2019, 38(4): 270 – 280. [ WANG Jiaqi, MA Rui, SUN Ziyong. Reactive transport and model of nitrogen pollutants in the surface water-ground water interaction zones: a review[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, 38(4): 270 – 280. ( in Chinese with English abstract ) ]
- [35] 邓国鸿, 罗学刚, 杨嘉怡, 等. 改性废弃皮革对U(VI)的动态吸附[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(9): 2602 – 2608. [ DENG Guohong, LUO Xuegang, YANG Jiayi, et al. Dynamic adsorption of U(VI) by modified leather waste[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(9): 2602 – 2608. ( in Chinese with English abstract ) ]
- [36] 陈海儿, 朱宗强, 朱义年, 等. 桉树遗态Fe/C复合材料对水中Cr(VI)的动态吸附探讨[J]. *环境科学研究*, 2018, 31(7): 1303 – 1309. [ CHEN Haier, ZHU Zongqiang, ZHU Yinian, et al. Column adsorption of Cr(VI) from aqueous solution by the porous BiomorphGenetic Fe/C composite with eucalyptus wood microstructure[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2018, 31(7): 1303 – 1309. ( in Chinese with English abstract ) ]

编辑: 宗 爽