

# 2023 年第八届“数维杯”大学生 数学建模挑战赛论文

## 题 目 河流-地下水系统的水体污染迁移和转化研究

### 摘 要

当河流补给地下水时，河流中的物质包括有机污染物将进入地下河，极易影响工农  
业安全、社会经济发展和饮水安全。本文主要开发一个河流-地下水系统水体污染模型。

针对问题 1：基于 Darcy 定律和质量守恒方程推导得出对流模型；以 Fick 定律为基  
础，将扩散和弥散建立联系从而得到弥散-扩散模型。最后，根据 Freundlich 和 Langmuir  
吸附等温线理论推导得出吸附-解吸模型。综合上述三个模型，最终得到河流-地下河系  
统中有机污染物的对流、弥散及吸附作用的数学模型。

针对问题 2：

(1) 分析传统的对流-弥散模型并结合已知参数优化建模，确定模型上下边界条件。  
考虑到散减速的应用范围及整个时域的幂律尺度变换，最终建立了时间分布阶对流-弥  
散模型。

(2) 通过比较准一阶动力学模型和准二阶动力学模型的应用效果，选择以准二阶  
动力学模型为吸附动力学研究模型的基础并利用实验数据进行参数拟合得到吸附系数。

(3) 在问题 1 的基础之上，通过分析优化得到 FL 等温吸附模型，为使得模型更具  
有普遍性，建立了综合等温吸附模型，通过数值分析法得出综合等温吸附系数。

针对问题 3：利用最小二乘法分析微生物对有机污染物的降解特性，建立 monod 模  
型，绘制有机污染物减少速率与微生物增长速率的关系图，计算相关系数，输出微生物  
对有机污染物的降解特性，包括最大生长速率和底物浓度常数。

**关键词：**时间分布阶对流-弥散模型；准二阶动力学模型；综合等温吸附模型；monod  
模型

# 目 录

1	问题重述 .....	1
2	问题分析 .....	1
2.1	问题 1 的分析 .....	1
2.2	问题 2 的分析 .....	2
2.3	问题 3 的分析 .....	2
3	模型假设 .....	2
4	定义与符号说明 .....	3
5	模型的建立与求解 .....	3
5.1	问题 1 的模型建立 .....	4
5.1.1	对流模型 .....	4
5.1.2	扩散-弥散模型 .....	5
5.1.3	吸附-解吸模型 .....	6
5.2	问题 2 的模型建立与求解 .....	7
5.2.1	对流-弥散-扩散模型 .....	7
5.2.2	对流-弥散-扩散模型求解 .....	10
5.2.3	吸附动力学模型 .....	12
5.2.4	综合等温吸附模型 .....	14
5.2.5	模型求解 .....	14
5.3	问题 3 的模型建立与求解 .....	16
5.3.1	Monod 模型的建立 .....	16
5.3.2	Monod 模型的求解 .....	18
5.3.3	结果 .....	19
6	模型的评价及优化 .....	19
6.1	模型的优点 .....	20
6.2	模型的缺点 .....	20
	参考文献 .....	22
	附录 .....	23

# 1 问题重述

河流与地下水之间存在直接的相互作用关系，一般情况下，当河流的水位高于邻近地下水位时，河水会向地下水补给水源。当河流受污染时，地下水及傍河水源地将受到不同程度的污染，从而影响农业安全、经济发展安全和饮水安全。

地下水污染中最难治理且危害最大的是有机污染。因此对有机污染物在河流-地下水系统中的行为特征进行研究具有重大理论和实际意义。另外，已有研究表明，有机污染物的行为特征主要涉及对流迁移、水动力弥散、吸附及阻滞等物理过程、化学反应以及生物转化过程等。

现设地下水渗透场为各项同性均质的稳态流，我们根据以下问题研究有机污染物的迁移和转化规律。

**问题 1：**基于现有文献和资料，分析并建立河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散及吸附作用的数学模型。

**问题 2：**基于给出的数据，依据问题 1 建立的数学模型研究有机污染物在河流-地下水系统中的迁移转化机理。

**问题 3：**生物降解是污染物的一个重要的转化过程，考虑生物降解作用对有机污染物转化的影响，建立适当的数学模型，并结合表 4 试验数据分析微生物对该有机污染物的降解特性。

## 2 问题分析

### 2.1 问题 1 的分析

对于问题 1，需要我们分析并建立河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散及吸附作用的数学模型，此处我们先基于 Darcy 定律和质量守恒方程推导得出对流模型；之后，以 Fick 定律为基础，将扩散和弥散建立联系从而得到弥散-扩散模型。最后，我们根据 Freundlich 和 Langmuir 吸附等温线理论推导得出吸附-解吸模型。综合上述三个模型，我们最终得到河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散及吸附作用的数学模型。

## 2.2 问题 2 的分析

对于问题 2，利用给出的对流、弥散实验参数，依据问题 1，建立的数学模型研究某有机物在河流-地下水系统中的迁移转化机理。

(1) 此处我们分析传统的对流-弥散模型<sup>[3]</sup>并结合已知参数优化建模，确定模型上下边界条件。考虑到散减速的应用范围及整个时域的幂律尺度变换，最终建立了时间分布阶对流-弥散模型。

(2) 通过分析准一阶动力学模型和准二阶动力学模型的应用效果，最终选择使用准二阶动力学模型作为吸附动力模型的研究基础并得到模型，利用实验数据进行参数拟合得到吸附系数。

(3) 在问题 1 的基础之上，通过分析优化得到 FL 等温吸附模型，为使得模型更具有普遍性，建立了综合吸附模型，通过数值分析法得出等温吸附系数。

## 2.3 问题 3 的分析

对于问题 3，我们从给出的表格可以了解到有机污染物浓度、微生物浓度、有机物浓度比和天数这四个变量。要分析微生物对有机污染物的降解特性，我们可以通过计算四变量之间的关系，因此，在一轮简单的计算后发现有机物浓度比是等于当天浓度比除第零天有机污染物浓度，即原有机污染物浓度。而后我们将有机污染物浓度和微生物浓度分别作为因变量，将天数作为自变量得到简单的数学关系。

## 3 模型假设

- 1.地下水渗流场为各向同性均质的稳态流；
- 2.有机污染物在地下水中主要经历对流迁移、水动力弥散、吸附及阻滞等物理过程；
- 3.有机污染物在地下水中还可能发生化学反应及生物转化等过程；
- 4.各种河流沉积物对有机污染物的吸附过程可以用等温平衡模型来描述；
- 5.河流-地下水系统为稳定状态；
- 6.不考虑植物吸收等生物过程。

## 4定义与符号说明

我们在模型建立中主要运用了以下符号，它们在公式中有不同的含义。

表 4-1 定义与符号说明

符号定义	符号说明
$q$	渗流速度，又称 Darcy 速度 ( $m/s$ )
$N$	渗透系数，又称水力传导系数
$H$	水头 ( $mH_2O$ )
$n$	孔隙率(%)
$\rho$	流体密度( $kg/m^3$ )
$d$	比流量矢量( $m^3/(m^2 \cdot d)$ )
$S_w$	饱和度(%)
$M$	该体积内单位时间由源汇产生或吸收的质量( $kg/(m^2 \cdot d)$ )
$J_s$	溶质的扩散通量 ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
$D's$	溶质的有效扩散系数 ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$\partial C / \partial x$	浓度梯度
$J_h$	溶质的机械弥散通量
$D_h$	机械弥散系数 ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$J_{sh}$	溶质的水动力弥散通量
$D_{sh}(\theta, v)$	有效水动力弥散系数
$Q$	单位质量吸附剂的吸附量
$C$	溶液中溶质的平衡浓度
$a, b$	实验常数
$Q_m$	吸附剂表面的最大吸附量
$K$	Langmuir 常数

## 5 模型的建立与求解

## 5.1 问题 1 的模型建立

### 5.1.1 对流模型

总的来说，对流是指在流体中由于密度差异引起的运动。在本次研究中，对流特指河流中的污染物随着水流向下运动渗入河流底部的土壤和岩石中，当孔隙度和渗透性较高时，水流的有机物便会进入到地下水层，当河流和地下水之间存在压力差异时，便会形成对流现象。

对于对流现象，本文章采用 Darcy 定律来描述。Darcy 模型是描述地下水流动的一个经典理论模型，由 19 世纪法国工程师亨利·达西（Henry Darcy）在研究水的渗透性质时提出。Darcy 模型的基本假设是地下水是一个均质、各向同性的介质，地下水流动速度与渗透性有关，与水头梯度成正比。Darcy 模型的数学表达式为：

$$q = -N \text{grad}(H)$$

其中

$q$ ——渗流速度，又称 Darcy 速度（m/s）

$N$ ——渗透系数，又称水力传导系数（m/s）

$H$ ——水头（mH<sub>2</sub>O）

渗流是一种假想的水流，它假设多孔介质(包括孔隙和固体骨架部分)是连续体，地下水充满着整个连续体；假想的水流阻力与实际水流在孔隙中所受的阻力相同；任一点的水头和流速矢量等要素与实际水流在该点周围一个小范围内的平均值相等。渗流速度与地下水实际孔隙平均流速  $\bar{u}$  的关系为：

$$q = n\bar{u}$$

其中， $n$ ——孔隙率(%)。

设初始水头为  $H_0$ ，定义水位降深  $s = H_0 - H$ ，它表示地下水头相对于初始水头的变化值，降低为正，升高为负，简称降深。则上式变为：

$$q = N \text{grad}(s)$$

根据质量守恒定律，在  $\Delta t$  的时间内，多孔介质的流动场中任一控制体积单元中流体的质量的变化是流入该体积和流出该体积的质量差加上该控制体积本身产生或吸收的

质量:

$$\operatorname{div}(\rho \mathbf{d}) + \frac{\partial(\beta n S_w)}{\partial t} = M$$

其中

$\rho$ ——流体密度(kg/m<sup>3</sup>)

$\mathbf{d}$ ——比流量矢量(m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·d))

$n$ ——孔隙率(%)

$S_w$ ——饱和度(%)

$M$ ——该体积内单位时间由源汇产生或吸收的质量(kg/(m<sup>2</sup>·d))

### 5.1.2 扩散-弥散模型

扩散和机械弥散都会引起溶质浓度的混合和分散，同时弥散与扩散结果也不易区分。在实际应用中，扩散和机械弥散常常联合起来被称为水动力弥散。接下来我们将在研究扩散和机械弥散的相关理论的基础上提出扩散-弥散模型。

扩散指的是由于离子或分子的运动而引起的混合和分散作用。Fick 定律是描述物质扩散的经典理论，由德国化学家阿道夫·费克于 1855 年提出。该定律指出，在没有任何外力作用下，物质由高浓度向低浓度扩散。具体而言，Fick 定律表示，物质扩散通量（即单位时间内通过单位面积的物质质量）与物质浓度梯度成正比，与距离梯度成反比。扩散作用常用 Fick 第一定律来表示：

$$J_s = -D's(\partial C/\partial x)$$

其中

$J_s$ ——溶质的扩散通量（mol·m<sup>-2</sup>·s<sup>-1</sup>）

$D's$ ——溶质的有效扩散系数（m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>）

$\partial C/\partial x$ ——浓度梯度

机械弥散溶质是指在介质中，由于机械作用（如水流），导致溶质发生扩散的现象。在地下水流动过程中，由于介质存在不均匀性，水流速度和流向也会在不同位置有所变化，从而导致了机械弥散现象。

由于机械弥散的复杂性，用具有明确物理意义的数字表达式较困难。用统计方法可

以证明，机械弥散虽然在机制上与分子扩散不同，但可以用相似的表达式：

$$J_h = -\theta D_h (\partial C / \partial x)$$

其中

$J_h$  为溶质的机械弥散通量 ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$D_h$  为机械弥散系数 ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )，是平均孔隙流速的函数

基于以上分析，我们提出扩散-弥散模型，表达式如下：

$$J_{sh} = D_{sh}(\theta, v)(\partial C / \partial x)$$

其中

$J_{sh}$  ——溶质的水动力弥散通量

$D_{sh}(\theta, v)$  ——有效水动力弥散系数

### 5.1.3 吸附-解吸模型

吸附与解吸作用是反映水中溶解污染物与多孔介质表面吸附污染物间质量转化的基本控制因素，对地下水系统中污染物的迁移与转化起着重要作用。除了液相反应，污染物在地下水中的迁移<sup>[6]</sup>还存在液相与固相间的交换作用。在地下水流动过程中，由于多孔介质的吸附作用，污染物在地下水中的迁移速率相对于水的流动速率较慢，抑制了污染物的扩散，暂时降低了地下水中污染物浓度，降低了对地下水的危害。然而，吸附作用是一种可逆反应，当溶质的浓度不变时，一些污染物被吸附在固体介质上，一部分又被解吸进入地下水中，导致地下水中某些污染物的浓度增加。因此，吸附作用不能永久地消除污染物，仅能延缓迁移。此外，固体颗粒对污染物的吸附还受固相物质种类、污染物浓度、特性及形态与地下水水文地球化学环境等因素的影响。

Freundlich 等温线是描述溶质在固体表面吸附的吸附等温线之一，该等温线是由德国化学家 Freundlich 于 1906 年提出的经验公式，可用来表达在一定温度和压力下，溶质在吸附剂表面的吸附量与其在溶液中浓度之间的关系。Freundlich 等温线的公式为：

$$Q = aC^b$$

其中



$Q$ ——单位质量吸附剂的吸附量

$C$ ——溶液中溶质的平衡浓度

$a, b$ ——实验常数

上式中的  $b$  通常被称为 Freundlich 等温线的吸附指数，反映了吸附剂表面对溶质的吸附能力和表面异质性的影响。当  $n=1$  时，Freundlich 等温线退化为 Langmuir 等温线。

Langmuir 等温线的公式形式为：

$$Q = Q_m K_c / (1 + K_c)$$

其中

$Q$ ——单位质量吸附剂的吸附量

$Q_m$ ——吸附剂表面的最大吸附量

$K$ ——Langmuir 常数

$C$ ——溶液中溶质的平衡浓度

Langmuir 等温线的特点是当溶液中溶质浓度很低时，吸附量与浓度之间呈线性关系，但随着浓度的增加，吸附量会逐渐趋于最大值，最终达到平衡状态。

## 5.2 问题 2 的模型建立与求解

### 5.2.1 对流-弥散-扩散模型

传统的对流-弥散方程是描述质量传输的基本方程之一，通常用于描述溶质在多孔介质中的传输过程。其一维形式为：

$$\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2 - v \partial C / \partial x$$

其中

$C$ ——是溶质浓度

$T$ ——是时间

$x$ ——是空间坐标

$D$ ——是弥散系数

$v$ ——是流速

该方程表示了溶质的浓度随时间和空间的变化，第一项表示了弥散传输的影响，第二项表示了对流传输的影响。方程右侧的第一项描述了溶质随时间和空间的扩散，第二项描述了溶质随时间和空间的移动。

由于有机污染物在土壤-地下水系统中发生对流-弥散的同时，还会产生一系列的化学-生物反应，迁移情况十分复杂，涉及到各种因素，因此对于传统的对流-弥散方程进行优化。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta C) = \frac{\partial}{\partial z}(\theta D_L \frac{\partial C}{\partial z} - vC) - \rho_b \frac{\partial(\rho_s K_L C)}{\partial t} - C_0 \exp(-kt)$$

其中

$C$ ——液相中溶质的浓度

$D_L$ ——纵向弥散系数

$v$ ——达西流速

$\rho_b$ ——土壤体积密度

$\rho_s$ ——土壤的容重

$K_L$ ——吸附分配系数

$C_0$ ——初始浓度

$K$ ——一级反应速率常数

初始条件：土壤中溶质的初始浓度可以是均一的，也可以是变化的，即：

$$C(z, t) = C_{\text{初}} \quad t=0, 0 < z < L$$

$$C(z, t) = C(z, 0) \quad t=0, 0 < z < L$$

上边界条件：根据以上土壤上边界，可以给出两种类型的溶质边界条件。

(1) 定浓度

$$q(0, t) > 0$$

$$q(0, t) \leq 0$$

当进入土壤的溶质浓度是定值时可以采用这种边界条件。进入土壤的溶质量取决于土壤的水分通量和浓度的乘积，如果水分从地面蒸发而溶质浓度不随之改变，则这种边界条件可表示为：

$$\begin{cases} -\theta D \frac{\partial C}{\partial z} + q(0, t)C = q(0, t)C_s \\ -\theta D \frac{\partial C}{\partial z} + q(0, t)C = 0 \end{cases}$$

## (2) 土壤表面为定浓度

这个条件表示土壤表面始终为一个不变的浓度，即：

$$C(0, t) = C_0$$

## (3) 下边界条件

土壤下边界条件同样有两种情况。

### 1. 无水动力弥散的质量流

这种条件适用于模拟溶质从下端（ $z=L$ ）流出，但是机械弥散和分子扩散不起用的情况，相当于包气带下端溶液浓度梯度为 0，即：

$$\frac{\partial C}{\partial z} = 0 \quad z=L$$

### 2. 包气带下边界浓度恒定

此种情况土壤下端（ $z=L$ ）保持溶液浓度不变，它可以用来模拟土壤水分从地下水位向上运动（蒸发）时的溶质变化，即：

$$C(L, t) = C_L \quad t > 0$$

由污染物在土壤—地下水中的水分与溶质运移模型可以看出，污染物在土壤—地下水系统中的浓度与对流—弥散、吸附—解吸、生物作用等行为有关，这些行为对于污染物的迁移转化具有重要的控制作用。其中，模型左侧代表污染物浓度变化；右侧第一项为对流—弥散项，反映了污染物随水流运移的行为，其中水流速度则是污染质运移快慢的决定因素；第二项为吸附-解吸项，表征了固体颗粒对污染质的吸附，吸附量越大，随水流迁移的污染质浓度就越低；最后一项为衰减项，体现了污染物在土壤—地下水系统中的衰减行为，降解速率常数越大，土水系统中污染物浓度则越低。

近年来，对异常扩散都有了各种尺度上的讨论，如孔隙尺度下流体流动和溶质运动的模拟，以及非均质含水层中弥散的现场尺度模拟。然而，许多涉及亚扩散减速和超扩散减速的物理过程在整个时域上缺乏幂律尺度变换。这种过程可以用分布阶导数来描述。本章考虑一个时间分布阶对流-弥散方程<sup>[5]</sup>，利用数值方法进行研究。考虑时间分布阶微分方程：

$$D_t^{P(\alpha)} u(x, t) = -v \frac{\partial u(x, t)}{\partial x} + D \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} + f(x, t) \quad 0 < x < L, \quad 0 < t < T$$

其中,

$V$ ——表示对流的平均线速度

$D$ ——表示扩散系数

$u(x, t)$ ——表示在  $t$  时刻  $x$  处地下水溶质的浓度<sup>[4]</sup>

$D_t^{P(\alpha)} u(x, t)$ ——表示对函数  $u(x, t)$

关于时间  $t$  的分布阶导数

$$D_t^{P(\alpha)} u(x, t) = \int_0^1 {}^C D_t^\alpha u(x, t) P(\alpha) d\alpha$$

这里  ${}^C D_t^\alpha u(x, t)$  表示对函数  $u(x, t)$  关于时间  $t$  的左侧 Caputo 分数阶导数,  $P: [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$  是连续、非负的权重函数, 恒不为零, 且存在正常数  $P_1$ , 使得

$$\int_0^1 P(\alpha) d\alpha = P_1 > 0$$

为了讨论模型数值解法, 给定初始条件和边界条件分别为

$$\begin{aligned} u(x, 0) &= \phi(x), 0 \leq x \leq L, \\ u(0, t) &= \psi_1(t), u(L, t) = \psi_2(t), 0 \leq t \leq T. \end{aligned}$$

### 5.2.2 对流-弥散-扩散模型求解

有限元方法 (Finite Element Method, FEM) 是一种常用的求解偏微分方程的数值方法。相比于有限差分法<sup>[2]</sup>和有限体积法, 它能够更灵活地处理复杂的几何形状和边界条件。下面是用有限元方法求解对流-弥散方程的基本步骤:

#### 1. 离散化

首先需要将求解域离散化成若干个网格单元, 通常是三角形或四边形。这些网格单元构成有限元网格, 每个网格单元上可以定义一个有限元函数来逼近溶质浓度的分布。对于一维情况, 通常是将求解域划分成若干个等距离的线段。

#### 2. 建立离散化方程

将对流-弥散方程用离散化方法进行处理, 建立数值离散方程, 将方程中的求导操作转换为数值计算。

### 3. 组装方程

将每个网格单元的离散化方程组装成整个求解域的离散化方程。这一步通常需要用矩阵和向量的操作，因此可以用计算机程序实现。

### 4. 施加边界条件

根据实际问题的边界条件，将求解域的边界处的节点的值设定为已知值。

### 5. 求解方程

将组装好的离散化方程送入求解器求解，得到每个节点的溶质浓度值。通常使用稀疏矩阵求解器进行求解。

### 6. 后处理

根据求解得到的数值解，可以进行后处理分析，比如绘制浓度分布曲线、计算污染物质量迁移通量等。

仅列举部分图标：

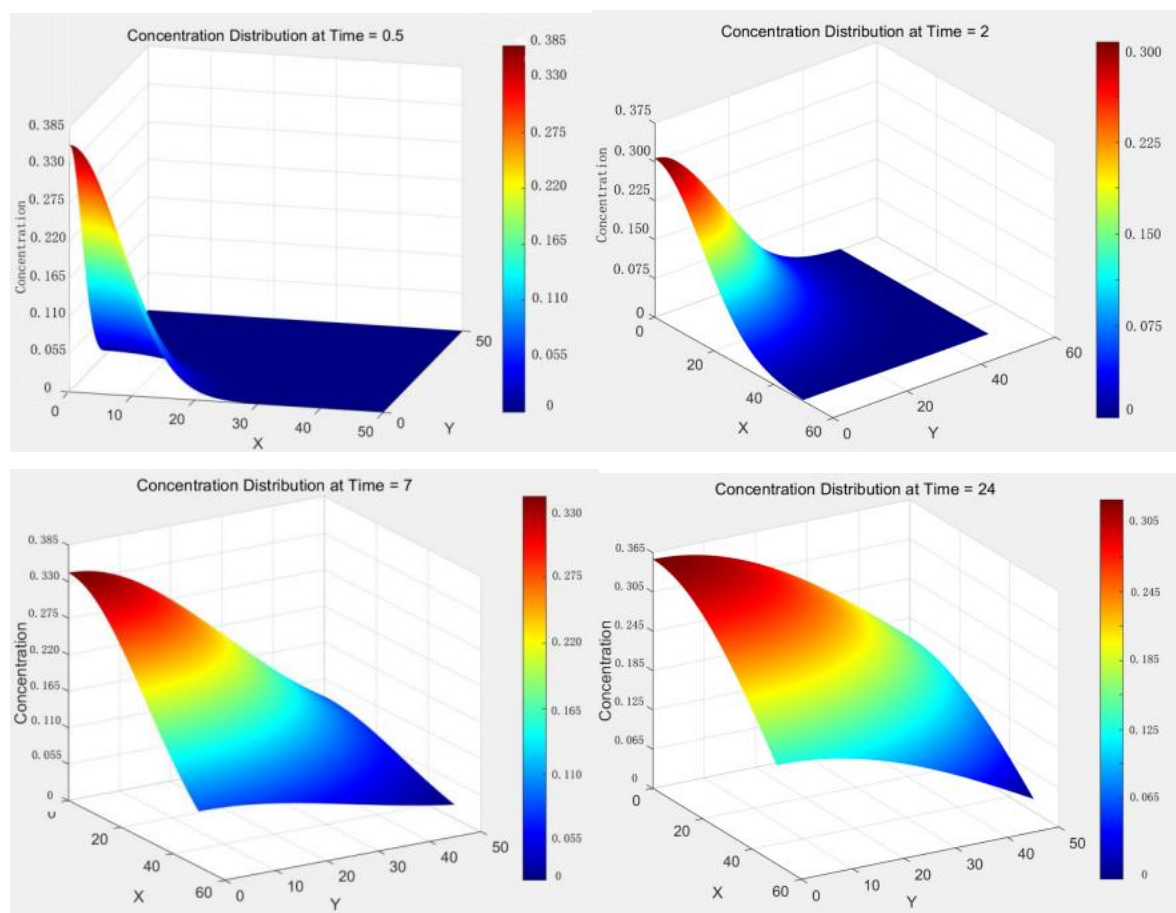


图 5-1 不同时间下浓度分布曲线

### 5.2.3 吸附动力学模型

一般而言，在吸附过程的动力学<sup>[1]</sup>研究中，准一阶动力学模型的速率方程如下：

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$$

其线性化形式为

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

其中，

$q_e$  和  $q_t$  分别是吸附平衡时和时间为  $t$  时吸附的吸附质的量

$k_1$  是准一阶模型的吸附速率系数

自准二阶吸附动力学模型被提出以来，该模型逐渐成为拟合金属离子、染料等其他物质吸附到材料上的动力学模型最流行的方法之一。与其他动力学模型和方程相比，准二阶模型较简便，更适用于拟合一些体系的吸附动力学数据。在吸附动力学研究的过程中，准二阶动力学模型常被用来预测吸附实验数据以及计算速率系数，其速率方程为

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

为了方便计算动力学参数，通常将非线性准二阶模型转化为线性形式：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$$

其中，

$k_2$ ——准二级吸附速率常数

通过绘制  $t/q_t$  与  $t$  的曲线可以计算参数  $q_e$  和速率系数  $k_2$ 。在不考虑驱动吸附的实际现象的情况下，线性方程是准二阶模型最常用的一种形式。尽管准二阶模型是经验性方程，但其已经成为固体/水溶液界面吸附动力学常选择的模型。

求解动力吸附模型可以采用实验数据进行参数拟合。

表 5-1 某有机物在河流 X 段吸附体系中不同时间的液、固相浓度(液 ml/L、固 mg/Kg)

样品 编号 浓度 时间	S1		S2		S3		S4	
	S1 液相	S1 固相	S2 液相	S2 固相	S3 液相	S3 固相	S4 液相	4 固相
0	0.495		0.495		0.495		0.495	
0.5	0.355	2.3	0.401	1.84	0.225	3.6	0.367	2.18
1.0	0.312	2.73	0.327	2.58	0.086	5.09	0.284	3.01
1.5	0.305	2.8	0.28	3.05	0.08	5.05	0.224	3.61
2.0	0.31	2.75	0.246	3.39	0.078	5.07	0.195	3.9
2.5	0.314	2.71	0.255	3.3	0.068	5.17	0.174	4.11
3.0	0.325	2.6	0.269	3.16	0.085	4.8	0.185	4
4.0	0.353	2.32	0.186	2.99	0.093	4.3	0.202	3.83
7.0	0.36	2.25	0.324	2.61	0.138	4.41	0.199	3.86
10	0.359	2.26	0.354	2.31	0.149	4.36	0.197	3.88
13	0.362	2.23	0.349	2.36	0.171	4.14	0.196	3.89
16	0.371	2.14	0.352	2.33	0.169	4.16	0.199	3.86
20	0.365	2.2	0.344	2.41	0.172	4.13	0.198	3.87
24	0.364	2.21	0.347	2.33	0.173	4.12	0.199	3.86

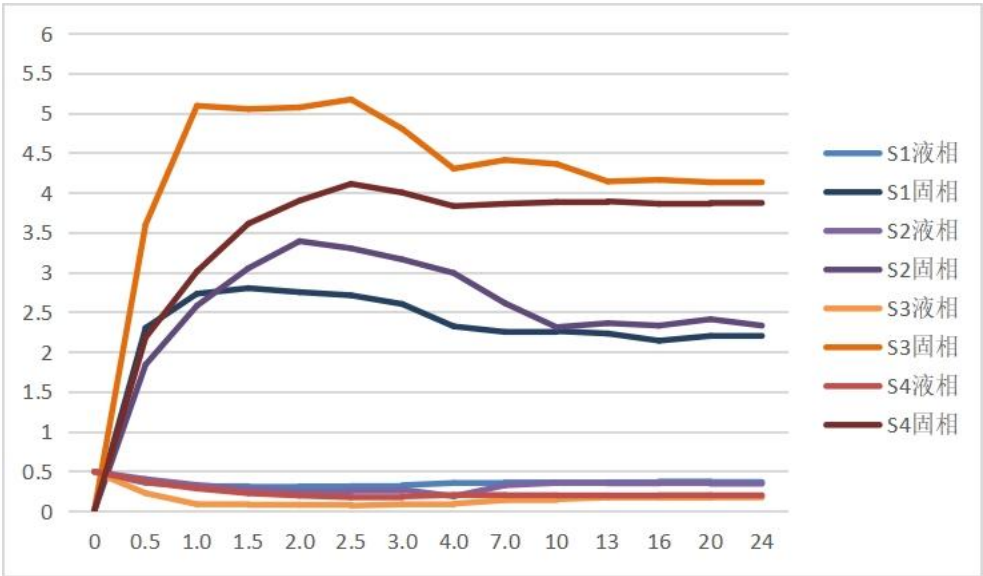


图 5-2 某有机物在河流 X 段吸附体系中不同时间的液、固相浓度(液 ml/L、固 mg/Kg)

## 5.2.4 等温综合吸附模型

一般情况下，动力吸附模型可以通过实验数据来获得吸附过程的参数，如吸附速率常数、吸附容量等。具体来说，可以将污染物与吸附剂混合，然后在一定时间间隔内取样测定污染物在吸附剂上的吸附量。利用实验数据可以建立吸附模型的数学表达式，然后通过参数拟合求解模型的吸附参数。

Freundlich-Langmuir(FL)等温吸附模型。

$$\omega = \frac{\omega_m (K_l \rho_o)^n}{1 + (K_l \rho_o)^n}$$

其中

$n$ ——位置能量分布的测度（测量现场能量分布）

假定 FL 描述的全是表面吸附作用，而分配作用可用线性表示，则其综合吸附模型可由下式描述：

$$\omega = \frac{\omega_m (K_l \rho_o)^n}{1 + (K_l \rho_o)^n} + K_d \rho_o$$

## 5.2.5 模型求解

### 1.拟合模型参数

将实验数据带入等温吸附模型中，求解模型参数。对于综合吸附模型，采用最小二乘法进行拟合。最小二乘法是通过最小化拟合值与实际值之间的平方误差，来确定最优的模型参数。

### 2.确定数值求解方法

根据等温吸附模型的方程形式，选择适合的数值求解方法。对于一般的非线性方程，使用牛顿迭代法、拟牛顿法、割线法等求解方法。在确定数值求解方法后，需要设定迭代停止条件。

### 3.进行数值求解

根据所选的数值求解方法，进行迭代计算，直至满足迭代停止条件。在每一次迭代中，根据当前模型参数和吸附剂和溶质的初始浓度，计算出吸附量和溶质浓度的变化。



在每次迭代结束后，更新模型参数并重新计算吸附量和溶质浓度，直至达到迭代停止条件。

表 5-2 河流 X 段等温平衡吸附 24h 后液、固相中某有机物浓度(液 ml/L,固 mg/Kg)

样品编号 平衡浓度 初始浓度	S1		S2		S3		S4	
	S1 液相	S1 固相	S2 液相	S2 固相	S3 液相	S3 固相	S4 液相	S4 固相
0.0681	0.0461	0.1702	0.0246	0.1852	0.0424	0.2071	0.0354	0.2772
0.1372	0.0722	0.6005	0.0492	0.8301	0.0654	0.6683	0.0613	0.7101
0.2177	0.1235	0.8921	0.0903	1.224	0.1091	1.036	0.0993	1.134
0.3302	0.215	1.102	0.1725	1.527	0.2068	1.184	0.1931	1.321
0.4324	0.2951	1.323	0.2563	1.711	0.2614	1.66	0.2528	1.546
0.5338	0.3716	1.572	0.3376	1.912	0.3304	1.984	0.2879	1.781
0.5842	0.3969	1.823	0.3574	2.218	0.3852	1.94	0.35681	2.124
0.6222	0.4547	2.1	0.3701	2.471	0.4065	2.107	0.4195	1.977
0.7062	0.4852	2.16	0.4352	2.66	0.4467	2.545	0.5071	2.461
0.7956	0.5714	2.192	0.5043	2.863	0.5999	2.937	0.5061	2.845

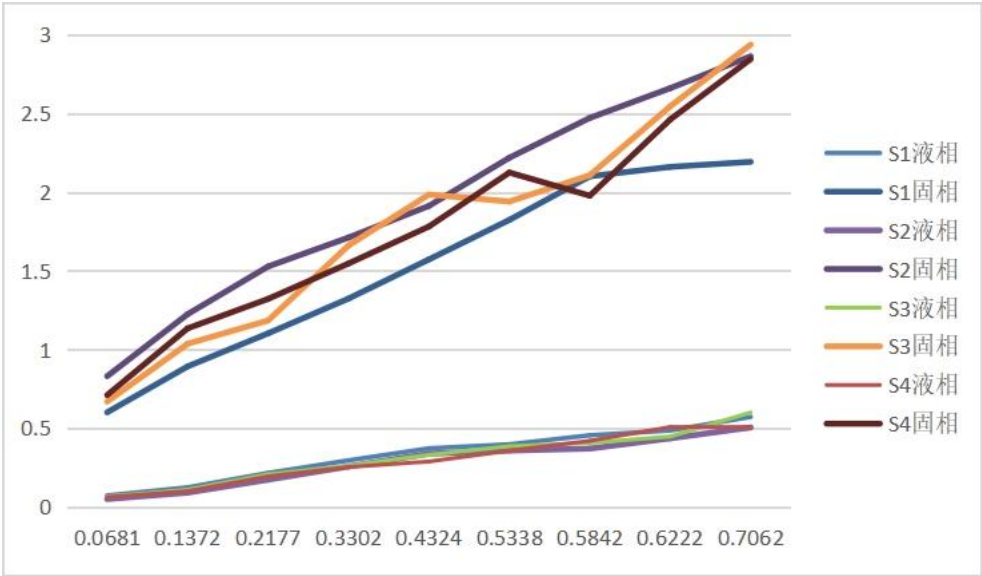


图 5-3 河流 X 段等温平衡吸附 24h 后液、固相中某有机物浓度(液 ml/L,固 mg/Kg)

## 5.3 问题 3 的模型建立与求解

### 5.3.1 Monod 模型的建立

我们从给出的表格可以了解到有机污染物浓度、微生物浓度、有机物浓度比和天数这四个变量。要分析微生物对有机污染物的降解特性，我们可以通过计算四变量之间的关系，因此，在一轮简单的计算后发现有机物浓度比是等于当天浓度比除以第零天有机污染物浓度，即原有机污染物浓度。而后我们将有机污染物浓度和微生物浓度分别作为因变量，将天数作为自变量得到简单的数学关系。画出以下两幅图：

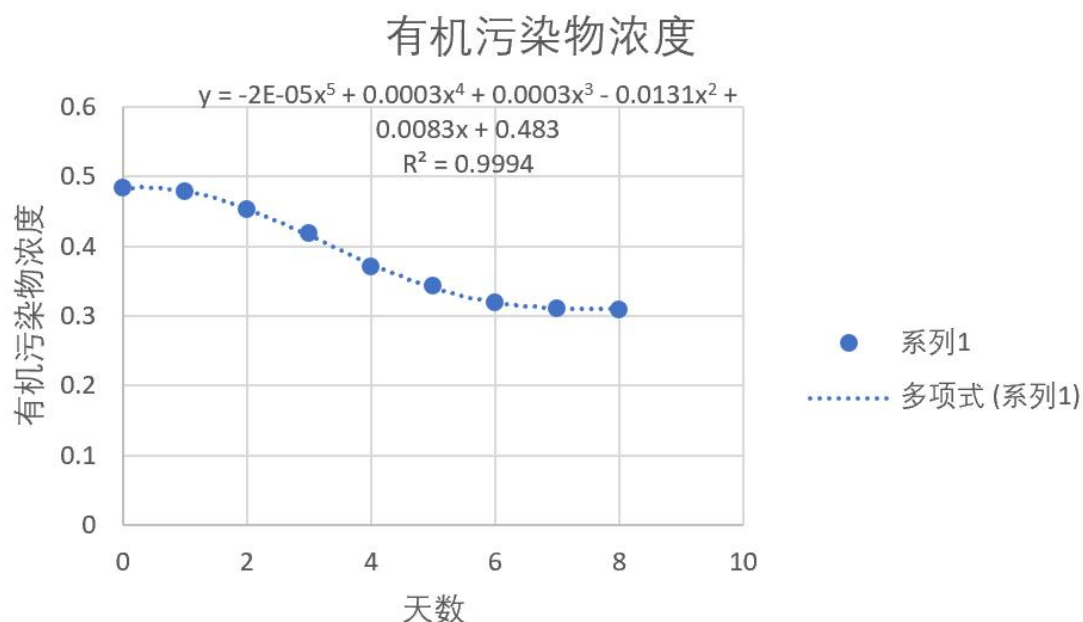


图 5-4 有机污染物浓度

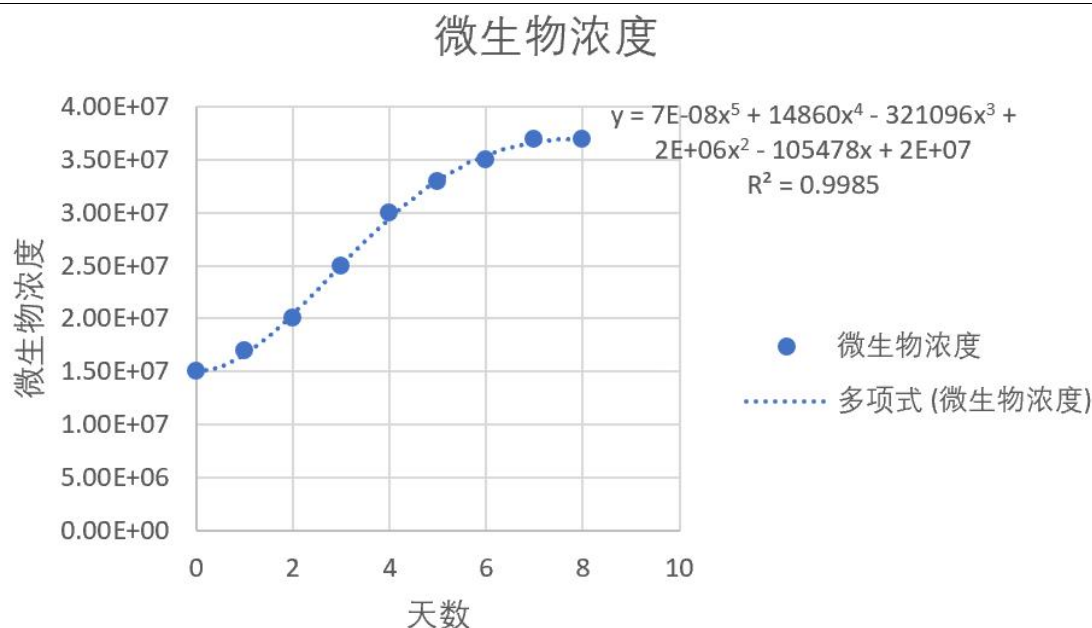


图 5-5 微生物浓度

由上述两幅图可见，有机污染物浓度减小的趋势是由慢到快，再由快到慢。而微生物浓度的趋势是对应增大的，呈现为“S”型生长曲线。为探究两者间更为深层次的关系，我们可以使用微生物降解动力学模型，其中最常用的是麦克斯韦-波尔兹曼方程（Monod 模型）。该模型能较好地描述当前给出表格的微生物生长速率与底物浓度（有机污染物浓度）之间的关系。最终也可以计算得到的最大生长速率（ $\mu_{\max}$ ）和底物浓度常数（ $K_s$ ）的值将有助于描述微生物对有机污染物的降解特性。

Monod 模型描述了微生物的生长速率与底物浓度之间的关系，其方程为：

$$\mu = \mu_{\max} (S / K_s + S)$$

其中，

$\mu$  是微生物生长速率，

$\mu_{\max}$  是最大生长速率（与微生物的特性相关），

$S$  是底物（有机污染物）浓度，

$K_s$  是底物浓度为一半时的微生物生长速率（底物浓度常数）。

### 5.3.2Monod 模型的求解

为了分析有机污染物减少速率与微生物增长速率之间的关系，我们绘制了两个变量随时间的变化图，并观察它们之间的趋势和相互关系。接着，我们使用最小二乘法对给定的数据进行拟合，从而获得微生物降解的参数，包括最大生长速率 $\mu_{\max}$ 和底物浓度常数 $K_s$ 。

根据给定的有机污染物浓度和微生物浓度数据，我们通过 Matlab 拟合 Monod 模型来估计 $\mu_{\max}$ 和 $K_s$ 的值，并将它们绘制为关系图。最后，通过计算相关系数来衡量两者之间的相关性。相关系数计算得到为-0.88708。估计最大生长速率 ( $\mu_{\max}$ )为 0.4556；估计底物浓度常数 ( $K_s$ )为 -0.10375；有机污染物浓度饱和值 ( $C_{\max}$ ):为 21.5198。

（相关代码见附录）

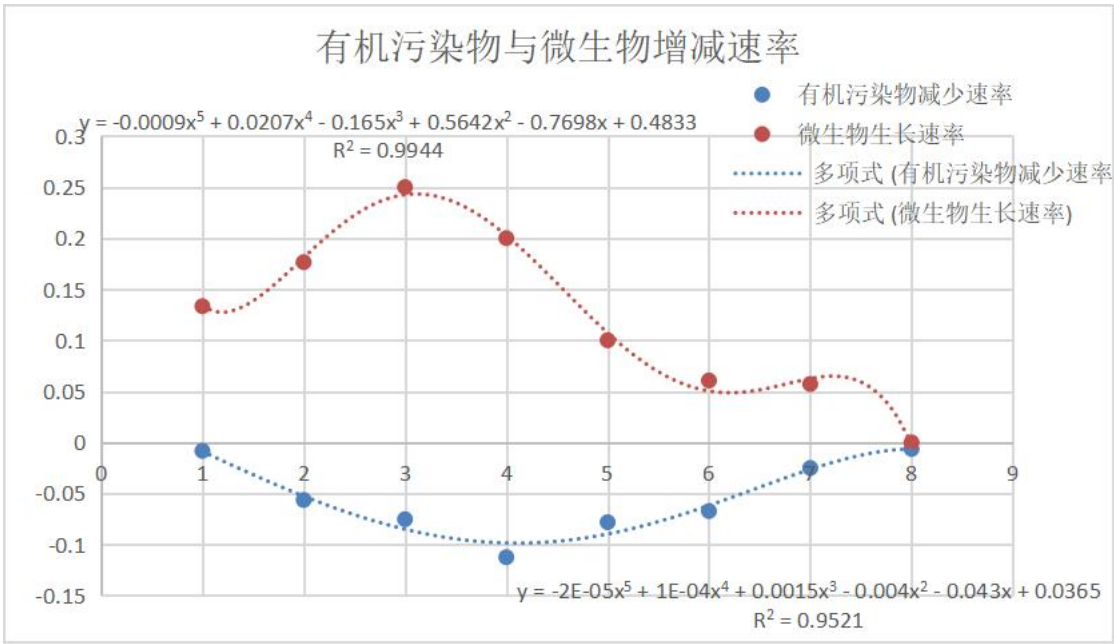


图 5-6 有机污染物与微生物增减速率

相关系数的值介于-1 和 1 之间，越接近 1 表示两者正相关性越强，越接近-1 表示两者负相关性越强，接近 0 则表示两者之间没有明显的线性关系。根据相关系数的值，可以初步判断有机污染物减少速率与微生物增长速率之间的有较强的负相关性。

### 5.3.3结果

根据给定的三组数据，我们可以利用最小二乘法对微生物对有机污染物的降解特性进行分析。绘制有机污染物减少速率与微生物增长速率的关系图，并计算两者之间的相关系数。最后，输出微生物对有机污染物的降解特性，包括最大生长速率（ $\mu_{\max}$ ）和底物浓度常数（ $K_s$ ）的值。通过相关系数可以初步判断有机污染物减少速率与微生物增长速率之间的相关性。此外，通过拟合的微生物降解模型，我们可以使用 $\mu_{\max}$ 和 $K_s$ 来估计给定微生物对有机污染物降解的特性。根据对微生物对有机污染物降解特性的分析，我们得到了以下结果：

1. 最大生长速率（ $\mu_{\max}$ ）：微生物在理想条件下能够达到的最大降解速率。经过拟合，这意味着在有足够的底物供应和其他条件适宜的情况下，该微生物能够以 0.4556 的速率降解有机污染物,得到了微生物的最大生长速率,它表示在理想条件下微生物群体能够以最快的速度增长的能力。

2. 底物浓度常数（ $K_s$ ）：底物浓度常数（ $K_s$ ）表示微生物对底物的半饱和常数，通过拟合得到的底物浓度常数表示微生物对有机污染物的亲和性。即当底物浓度达到 $K_s$ 时，微生物的降解速率达到最大生长速率的一半。根据给定的结果， $K_s$ 为-0.10375，这表明微生物对底物浓度的敏感性较低。较低的 $K_s$ 值表示微生物对有机污染物的亲和性较高，即微生物在低浓度下就能有效降解有机污染物。换句话说，在较低的底物浓度下，微生物的降解速率已经接近最大生长速率的一半。

综合以上结果，我们可以描述微生物对该有机污染物的降解特性如下：

该有机污染物的降解受到微生物的影响。微生物在适当的环境条件下，以 $\mu_{\max}$ 的速率进行增长，同时对有机污染物进行降解。微生物在底物浓度低于 $K_s$ 时能够高效地降解有机污染物。随着底物浓度的增加，微生物的降解速率逐渐减缓。

## 6 模型的评价及优化

## 6.1 模型的优点

**1. 简单性：**Monod 模型是一种简单的模型，其基本方程只包含一个底物浓度和微生物生长速率之间的关系。这种简单性使得模型易于理解和解释，便于应用于初步的分析和模拟。本次模型中能够采用的数据也仅有 9 天，因此采取了较为简单的分析模拟模型<sup>[7]</sup>。

**2. 实验适用性：**Monod 模型的参数可以通过实验数据拟合得到。通过收集微生物对底物浓度的生长速率的实验数据，可以使用最小二乘法或其他参数估计方法来获得模型参数的估计值。这使得 Monod 模型在实验室和现场研究中具有很高的适用性。也可以根据数据的特点，尝试不同的初始参数估计，以获得更准确的拟合结果。

**3. 应用广泛：**Monod 模型已经被广泛应用于不同领域的微生物降解研究中，如环境工程、生物技术和污水处理等。其简单性和可解释性使得研究人员能够快速建立模型并对微生物对底物的降解行为进行预测和分析。这个模型对于理解微生物在有机污染物降解过程中的作用具有重要意义。此外，对微生物的最大生长速率和底物浓度常数的确定，有助于进一步优化降解过程，例如通过调整环境条件和微生物的应用方式来提高有机污染物的降解效率。

**4. 参数解释性：**Monod 模型的参数具有明确的物理或生物学意义。例如， $\mu_{max}$ 代表微生物在无限过剩底物条件下的最大生长速率， $K_s$ 代表微生物对底物的半饱和常数。这些参数的解释性使得研究人员能够理解和解释微生物对底物降解过程中的关键因素和机制。

## 6.2 模型的缺点

**1. 单一底物假设：**Monod 模型基于对单一底物的降解过程进行建模，假设微生物对底物的降解只受一个底物浓度的影响。然而，实际情况中可能存在多种底物和复杂的底物交互作用。这种单一底物假设可能无法准确地描述微生物对多种底物的降解特性。

**2. 忽略产物抑制效应：**Monod 模型忽略了底物降解产生的产物对微生物生长和降解速率的抑制效应。在实际情况中，一些底物降解的产物可能会对微生物的生长和活性

产生抑制作用，从而影响底物降解速率。Monod 模型无法捕捉到这种产物抑制效应的影响。

**3. 动力学参数的依赖性：**Monod 模型的参数，如最大生长速率 ( $\mu_{max}$ ) 和底物浓度常数 ( $K_s$ )，通常通过试验数据拟合获得。然而，这些参数之间存在相互依赖关系，一个参数的变化可能会影响其他参数的估计结果。因此，在拟合 Monod 模型时需要谨慎处理参数之间的依赖性。

**4. 缺乏时空动态性：**Monod 模型是基于静态条件下的降解过程进行建模，假设底物浓度和微生物生长速率保持稳定。然而，在实际环境中，底物浓度和微生物生长速率可能会随时间和空间变化。Monod 模型无法捕捉到这种时空动态性的变化。如果需要更准确的结果，建议使用更多的数据点和更多的实验重复来进一步验证和调整模型

---

## 参考文献

- [1]李晨曦,安兴业,任倩,丁明其,曹海兵,程正柏,杨健,张昊,刘洪斌.吸附动力学模型在制浆造纸过程废水处理中的研究进展[J].天津造纸,2020,42(03):27-40.
- [2]尹修草,周均,胡兵.分数阶对流-弥散方程的有限差分方法[J].四川大学学报(自然科学版),2013,50(03):409-413.
- [3]张德生,沈冰.土壤中反应溶质运移的对流-弥散模型及其解析解[J].西安理工大学学报,2001,(02):122-126.
- [4]闫高胜. 基于地下水溶质运移的 FADE 模型研究[D].中国地质大学(北京),2021
- [5]曹少华. 非均质含水层参数识别和分数阶对流弥散方程数值解法研究[D].南京大学,2018
- [6]徐建,戴树桂,刘广良.土壤和地下水中污染物迁移模型研究进展[J].土壤与环境,2002,(03):299-302.
- [7]田华. 基于过程的地下水污染风险评估[D].西安科技大学,2011.



## 附录

## 模型三求解代码

```
% 给定的数据
days = [0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8];
pollutant_concentrations = [0.483, 0.479, 0.452, 0.418, 0.371, 0.342, 0.319, 0.311,
0.309];
microbe_concentrations = [1.50E+07, 1.70E+07, 2.00E+07, 2.50E+07, 3.00E+07, 3.30E+07,
3.50E+07, 3.70E+07, 3.70E+07];

% 计算有机污染物减少速率
pollutant_decay_rate = diff(pollutant_concentrations) ./ diff(days);

% 计算微生物增长速率
microbe_growth_rate = diff(microbe_concentrations) ./ diff(days);

% 绘制有机污染物减少速率和微生物增长速率的关系图
figure;
plot(pollutant_decay_rate, microbe_growth_rate, 'o', 'MarkerSize', 8);
xlabel('有机污染物减少速率');
ylabel('微生物增长速率');
title('有机污染物减少速率与微生物增长速率的关系');

% 分析两者之间的关系
correlation = corrcoef(pollutant_decay_rate, microbe_growth_rate);
disp(['有机污染物减少速率与微生物增长速率的相关系数: ', num2str(correlation(2))]);

% 定义 Monod 模型
monod_model = @(params, S) params(1) * (S ./ (params(2) + S));

% 初始参数估计
initial_guess = [1E+07, 0.1];
```

```
% 使用最小二乘法拟合模型
params_fit = lsqcurvefit(monod_model, initial_guess, pollutant_concentrations,
microbe_concentrations);

% 提取拟合参数
umax_fit = params_fit(1);
Ks_fit = params_fit(2);

% 打印最大生长速率 ( $\mu_{\max}$ ) 和底物浓度常数 ( $K_s$ ) 的值
disp('估计的最大生长速率和底物浓度常数:');
disp(['最大生长速率 ( $\mu_{\max}$ ): ', num2str(umax_fit)]);
disp(['底物浓度常数 ( $K_s$ ): ', num2str(Ks_fit)]);
```