

2023 年第八届“数维杯”大学生 数学建模挑战赛论文

题 目 基于 Langmuir 非线性等温吸附的对流-弥散模型的 有机污染物运移问题研究

摘 要

河流-地下水系统中有机污染物的行为特征主要涉及到对流迁移、水动力弥散、吸附以及阻滞等物理、化学过程以及生物转化过程等。本文主要依据**达西定律**描述对流作用特征以及**菲克定律**表示弥散过程，还考虑了吸附作用的影响，建立了有机污染物在河流-地下水系统中的三维动力模型。运用**有限差分法**进行数值求解，通过 Python 进行**数值模拟**和数据可视化。

针对问题 1，首先我们搜集了相关论文资料，将对流、水动力弥散以及吸附作用是造成有机物运移的主要原因，其次我们通过达西定律来描述对流作用的特征，建立有机污染物运移对流模型。然后，考虑有机污染物在河流-地下水系统中的扩散，这种扩散是由于分子随机热运动引起的，我们用菲克定律来描述，根据已有的有机污染物运移对流模型，建立**有机污染物运移对流-弥散模型**。最后，我们采用线性等温吸附模型来描述土壤中存中大量带电胶体产生的吸附作用，阻滞污染物质的迁移，建立**基于线性等温吸附的有机污染物运移对流-弥散模型**，代入不同的吸附常数，测试检验该模型的合理性。

针对问题 2，首先我们分析表二不同条件下的固、液相某有机物的浓度以及表三等温平衡吸附试验结果，建立**Langmuir 非线性等温平衡吸附模型**，绘制非线性等温拟合图，求出不同河流沉积物的吸附系数。其次，对问题一中的模型进行改进优化，吸附项采用 Langmuir 非线性等温方程，建立**基于 Langmuir 非线性等温吸附的对流-弥散模型**。然后使用**有限差分方法**（finite difference method）对方程进行离散化，将偏微分方程转换成差分方程，将所得代数方程组联立求解，得到数值模拟结果并将其可视化得到有机污染物运移距离-时间-浓度关系图。

针对第三问，首先我们分析表四中微生物浓度以及有机物浓度随时间变化的数据趋势，建立有机物生物降解的**一级反应动力学模型**，并考虑到微生物的浓度变化导致的降解能力的改变，构建了**微生物降解特性模型**。然后将具体数据代入到模型中并通过 Python 上最小二乘法拟合，计算出各项系数，解出该方程。

关键词：达西定律；菲克定律；有限差分法；Langmuir 非线性等温平衡吸附模型；一级反应动力学模型

目 录

一、问题重述	3
1.1 问题的背景与意义	3
1.2 文献综述	4
1.3 问题重述	4
二、问题分析	4
2.1 问题 1 的分析	4
2.2 问题 2 的分析	5
2.3 问题 3 的分析	5
三、模型假设	5
四、定义与符号说明	5
五、模型的建立与求解	6
5.1 问题 1 的模型建立与求解	6
5.1.1 对流模型的建立	6
5.1.2 对流-弥散模型的建立	8
5.1.3 基于线性等温吸附的对流-弥散模型的建立	8
5.1.4 基于线性等温吸附的对流-弥散模型的检验	9
5.2 问题 2 的模型建立与求解	10
5.2.1 Langmuir 非线性等温平衡吸附模型	10
5.2.2 基于 Langmuir 非线性等温吸附的对流-弥散模型求解	13
5.3 问题 3 的模型建立与求解	16
5.3.1 一级反应动力学模型的建立	16
六、模型的评价及优化	18
6.1 误差分析	18
6.2 模型的优点	19
6.3 模型的缺点	19
6.4 模型的推广	20
参考文献	21
附录	22

一、问题重述

1.1 问题的背景与意义

河流与地下水之间的相互转化是自然界水循环过程中普遍存在的一种自然现象^[1]。而水在该循环中作为传递信息的主要载体^[2]，当河流补给地下水时，一旦河流被污染，这将会导致地下水以及紧依河流分布的傍河水源地将受到不同程度的污染，严重影响工农业的正常运作、直接威胁人类的健康以及生存。随着工业的快速发展以及人口的急剧增加，大量未达到排放标准的工业废水和生活污水排入到河流中，使河流污染变得日益严重。《自然》杂志上刊登的一份研究报告表明：世界绝大部分河流由于污染、过度的开发以及过度提取，致使全球 80%的人口面临着水资源安全的问题。

我国面临着日益严重的水资源环境污染问题^[3]，流经城市的河段普遍遭受污染，三江（辽河、海河、淮河）和三湖（太湖、滇池和巢湖）均受到了严重污染。更为严峻的是一些地区的城市污水、生活垃圾和化肥农药互相渗透，导致地下水环境更加恶化。在地下水污染中最难治理和危害最大的是有机污染（下图为 2013 年至 2021 年我国水污染中各种有机污染物含量），因此对于有机污染物在河流-地下水系统中的行为特征进行研究有着非常重要的理论意义和实际价值。

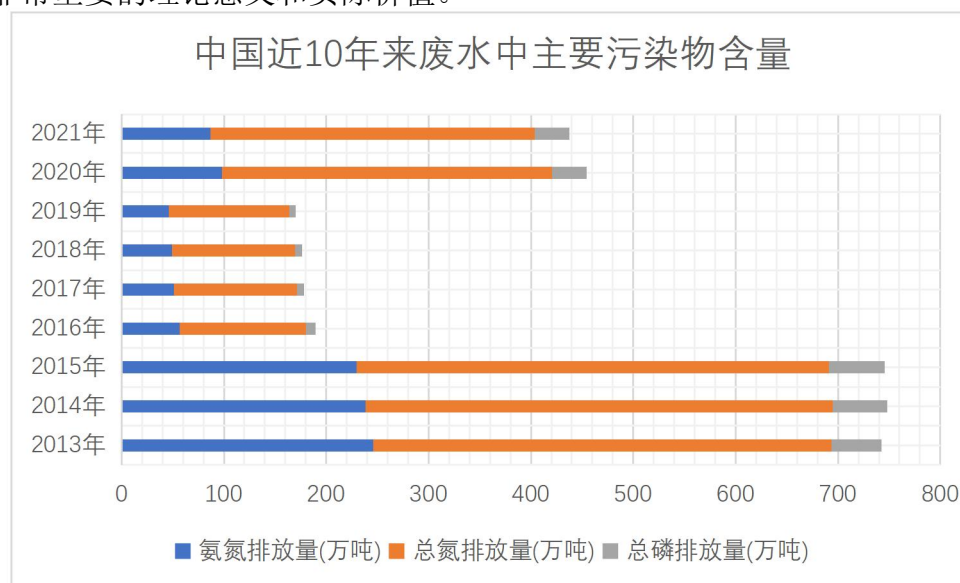


图 1-1 2013-2021 年废水中主要污染物含量

已有研究表明，在河流-地下水系统中有机污染物的行为特征主要涉及到对流迁移、水动力弥散、吸附以及阻滞等物理、化学过程以及生物转化过程等。因此，研究有机污染质在河流-地下水系统中的运移过程以及规律，不仅能够了解污染物质的迁移转化机制，还对于保障人类饮水安全和生态保护具有重大意义。

1.2 文献综述

我国学者 20 世纪 80 年代初才开始进行污染质在河流-地下水系统中迁移转化规律的研究。俞艳芳等人在 1998 年建立并计算了地表水和地下水污染物运移模型，计算分析了扩散率，揭示地下水污染影响的主要因数、污染范围以及污染程度^[4]。肖利萍等人在 2007 年通过土柱动态模拟试验，测定硫酸盐在土壤中的吸附分配系数，以此建立了综合对流、水动力弥散以及吸附解吸条件下的多组分运移三维耦合模型^[5]。章少辉等人在 2011 年运用有限差分法、有限体积法以及有限单元法等数值方法构建地表水流与溶质运移耦合的模型^[6]。

河流污染对于地下水等影响已引起了国内外学者等广泛关注并且做了大量的研究，取得了一定的研究成果，对于污染质在河流-地下水系统中的运移规律做出了积极有意义的探索与讨论，为河流水源的保护与水体污染的治理提供了理论支撑。

1.3 问题重述

问题一：查阅相关的文献和资料，分析并建立河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散以及吸附作用的数学模型。

问题二：根据试验所测得河流-地下水系统中某种有机污染物的对流、弥散有关参数以及吸附动力学试验和等温平衡吸附试验结果，结合问题一中建立的数学模型，研究该有机物在河流-地下水系统中迁移转化的机理。

问题三：生物降解是去除污染物的一个很重要的转化过程，考虑生物降解作用对于有机污染物转化的影响，建立适当的数学模型，结合题目所给试验数据分析微生物对该有机污染物的降解特性。

二、问题分析

2.1 问题 1 的分析

对于问题一，题目要求我们查阅相关的已有文献与资料，建立有机污染物在河流-地下水系统中运移的模型。

对此，我们搜集了相关论文资料，分析有机污染物在河流-地下水系统中的运移过程实质上是被污染的淋滤液先渗透进入地表土层、下包气带土层最好进入到地下含水层，并随着水流不断向四周扩散的过程。在此过程中，对流、水动力弥散以及吸附作用是造成有机物运移的主要原因，本研究主要考虑这三种作用。

首先，地下水在土壤和含水层介质的孔隙中流动时，同时携带了污染组分溶质，以水的运移速度在孔隙中进行迁移，即发生了对流作用，我们通过达西定律来描述其特征，建立有机污染物运移对流模型。然后，考虑有机污染物在河流-地下水系统中的扩散，从浓度高的地方到浓度低的地方，这种扩散是由于分子随机热运动引起的，我们用菲克定律来描述，并根据已有的有机污染物运移对流模型，建立有机污染物运移对流-弥散模型。最后，由于土壤中存在大量带电胶体，所带电荷能对溶液中的离子产生吸附作用，阻滞污染物质的迁移，我们采用线性等温吸附模型来描述此现象，建立基于线性等温吸附的有机污染物运移对流-弥散模型，然后代入不同的吸附常数，测试检验该模型的合理性。

2.2 问题 2 的分析

对于问题二，题目要求我们根据试验所测得河流-地下水系统中某种有机污染物的对流、弥散有关参数以及吸附动力学试验和等温平衡吸附试验结果，结合问题一中建立的数学模型，研究该有机物在河流-地下水系统中迁移转化的机理。

对此，我们分析表二中四种不同河流沉积物对初始浓度为 0.5mg/L 左右的某有机污染物吸附体系的吸附动力学过程及不同吸附时间测得固、液相某有机物的浓度以及表三不同初始浓度的有机污染物 24 小时的等温平衡吸附试验结果，根据有机物固/液相的浓度以及不同初始浓度下的平衡浓度，建立 Langmuir 非线性等温平衡吸附模型，绘制非线性等温拟合图，求出不同河流沉积物的吸附系数。

首先对问题一中的模型进行改进优化，吸附项采用 Langmuir 非线性等温方程，建立基于 Langmuir 非线性等温吸附的对流-弥散模型。然后使用有限差分方法（finite difference method）对方程进行离散化，将偏微分方程转换成差分方程，对流项使用了一阶向前差分格式，扩散项使用了二阶中心差分格式，根据相关参数，将所得代数方程组联立求解，得到数值模拟结果并将其可视化得到有机污染物运移距离-时间-浓度关系图。

2.3 问题 3 的分析

对于第三问，题目要求我们考虑生物降解作用对于有机污染物转化的影响，建立适当的数学模型，结合题目所给试验数据分析微生物对该有机污染物的降解特性

对此，我们分析表四中微生物浓度以及有机物浓度随时间变化的数据趋势，建立有机物生物降解的一级反应动力学模型，并考虑到微生物的浓度变化导致的降解能力的改变，构建了微生物降解特性模型。然后将具体数据代入到模型中并通过 Python 上最小二乘法拟合，算出各项系数，解出方程。

三、模型假设

1. 假设题目所给实验数据和相关参数都是真实可靠
2. 假设地下水渗流场为各向同性、均质的稳态流
3. 假设河流-地下水系统不存在水力不稳定性
4. 假设有机污染物在水中是均匀混合的
5. 假设弥散系数是均匀且不随时间和空间变化的

四、定义与符号说明

符号定义	符号说明
C	有机污染物的溶质浓度
D	扩散系数
K_d	吸附系数

K	渗透系数
q	有机物固相浓度
C_e	有机物液相浓度
q_{max}	固体的最大吸附容量
b	液相中的相互作用参数
r	微生物增长速率

五、模型的建立与求解

5.1 问题 1 的模型建立与求解

污染物在河流-地下水系统中的迁移转化十分复杂。河流-地下水系统实质上是一种由土壤颗粒以及土壤中的水、气共同所组成的多相分散体系。土壤被称为“活的过滤器”，其对于污染物具有着天然的净化能力。淋滤液从地表下渗污染地下水首先进入地表土层，在那里发生过滤、吸附、降解、以及植物根系吸收等一系列的复杂的物理、化学及生物过程，当淋滤液穿过表土层后进入到下包气带土层。主要发生的是土壤颗粒的吸附作用、污染物的转化以及有机物质在厌氧条件下的降解作用，同时污染物弥散作用仍在不断的进行。当淋滤液穿透下包气带土层之后，就会直接进入到地下含水层中，并随着水流不断向四周扩散，从而造成对地下水的污染。

对于有机污染物在河流-地下水系统中的迁移与转化过程，对流、水动力弥散以及吸附作用是造成有机物运移的主要原因，我们主要考虑这三种作用来建立下列的三维模型。

5.1.1 对流模型的建立

（1）达西定律介绍

达西定律是描述饱和土中水的渗流速度与水力坡降之间成线性关系的规律，是由法国水力学家达西在大量试验后得到的线性渗流理论^[7]。该试验是在装有砂的圆筒中进行的，见图5-1，水从筒的上端加入，流经砂柱，然后从下端流出，上游用溢水设备控制水位，使得在试验过程中水头始终保持不变。在圆筒的上下端各设一根测压管，分别用于测定上下两过水断面的水头，在下端出口处设置管嘴来测定流量。

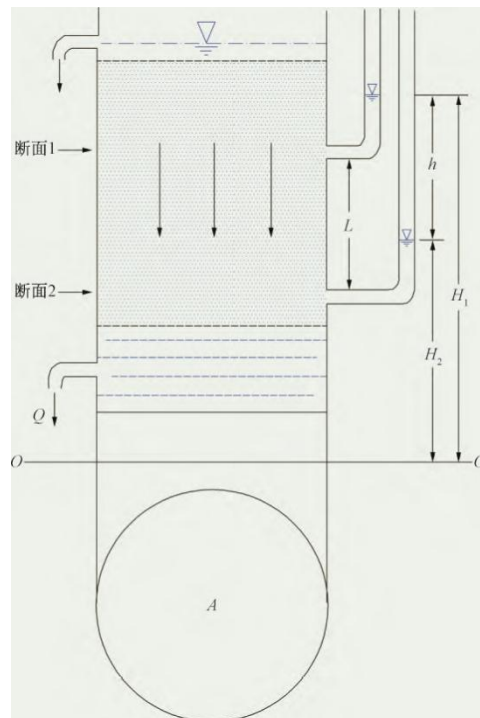


图5-1 达西试验示意图

达西试验发现：渗流量 Q 与上、下游的水头差 ($H_1 - H_2$) 和垂直于水流方向的截面积 A 成正比，与渗径长度（即水流过的距离） L 成反比，根据此结果，达西公式可表示为：

$$Q = KAI = KA \frac{h}{L} = KA \frac{H_1 - H_2}{L}$$

式中， Q 表示通过砂柱过水断面的渗透流量； A 表示砂柱过水断面（即垂直于水流方向的截面）的面积； K 表示砂柱的渗透系数； h 表示上下两过水断面的水头差， $h = H_1 - H_2$ ； L 表示上下两过水断面之间的砂柱的渗透途径； I 表示上下两过水断面之间的水力坡度， $I = h / L$ 。

（2）有机污染物运移对流模型的建立

地下水在土壤和含水层介质的孔隙中流动时，同时携带了污染组分溶质，以水的运移速度在孔隙中进行迁移，即发生了对流作用。这种溶质随着地下水的运动称为对流运动。在河流-地下水系统中，地下水的渗透可用达西定律来描述：

$$Q = -KA \frac{dH}{dx}$$

其中 Q 表示地下水的流量， A 表示地下水流动的截面积， K 是渗透系数， H 表示水头高度， x 表示流动方向上的距离。

有机污染物的对流可以用质量守恒定律来描述：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + Q \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

其中 C 表示有机污染物的浓度。

5.1.2 对流-弥散模型的建立

(1) 菲克定律介绍

菲克定律是固体物理学中有关于扩散宏观理论的基础, 具体如下^[8]: 设物质扩散沿 X 方向进行, 在单位时间内通过垂直于 X 方向的单位面积所扩散的量(扩散流) 决定于物质浓度 n 的梯度, 公式可表示为

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (1)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

上式中, J 为相应的扩散流, 物质浓度 n 取为单位体积内的摩尔数, D 表示溶质分子扩散系数, 且 $D > 0$, 其一般与物质的温度、浓度等因素相关。(1)式和(2)式分别称为菲克第一定律和菲克第二定律, 其中的第一定律只适用于稳定扩散(即 $\partial n / \partial t = 0$ 的情况)。

针对于液相体系中的扩散系数的测定往往需要确定菲克定律中的参数, 比如对于扩散时的浓度梯度、扩散时间以及扩散距离等的测定, 也可以在一定的时间或一定距离内利通过其他方法进行测试, 然后根据相应测定的参数值来计算扩散系数。

(2) 有机污染物运移对流-弥散模型的建立

弥散是河流-地下水系统中有机污染物运移的重要因素, 其可以用菲克定律来描述:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

其中J 表示有机污染物的质量扩散通量, D表示溶质扩散系数, 代表在一定流速下, 多孔介质对于某种溶质弥散能力的参数。其在宏观上反映了多孔介质中地下水的流动过程与空隙结构特征对溶质运移过程的影响

将菲克定律表示的上式代入到已建立的有机污染物运移对流模型, 可以得到有机污染物运移对流-弥散模型, 公式如下:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + Q \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

其中C 表示有机污染物的浓度, D 表示有溶质扩散系数, x 表示流动方向上的距离。

5.1.3 基于线性等温吸附的对流-弥散模型的建立

对于保守性物质, 其在土壤介质中的运动迁移仅仅只是对流和弥散两种现象综合作用的结果, 但是对于非保守性物质, 还存在其与地下水及土壤介质的物理、化学及生物反应所导致的去除作用。

在大多数的地下水污染问题中, 起到主要去除作用的反应是吸附解吸。吸附解吸、离子交换、土壤介质的过滤、可逆性沉淀、截留等去除作用统称为吸附作用。地下水中

的溶质与含水层的固体骨架之间发生相互作用，带负电胶体吸附阳离子，带正电的胶体吸附阴离子。在吸附过程中，胶体微粒上原来吸附的离子和溶液中离子进行了离子交换作用。吸附会阻滞污染物质的迁移，使得污染物的迁移速度比地下水的运移速度慢，通过单位距离所需的迁移时间比地下水的运移时间长。

我们将河流-地下水系统中有机污染物的吸附用线性等温吸附模型来表示：

$$q = K_d C$$

其中其中 q 表示被吸附溶质的浓度， k 表示吸附系数， C 表示有机污染物的浓度。

将线性等温吸附模型代入到已经建立的有机污染物运移对流-弥散模型中，得到最终基于线性等温吸附的对流-弥散模型：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + Q \frac{\partial C}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC$$

式中

C —有机污染物的溶质浓度

Q —地下水流量

x —地下水流动方向上的距离

D —溶质扩散系数

K_d —吸附系数

该模型描述了河流-地下水系统中有机污染物运移过程中的对流、弥散和吸附作用。

5.1.4 基于线性等温吸附的对流-弥散模型的检验

假设有机污染物的对流、弥散及吸附作用在一个线段上进行的，对于对流项使用一阶向前差分格式，扩散项使用了二阶中心差分格式，吸附项则使用简单的欧拉前向差分格式。

对流项数值模拟公式如下：

$$C_i^n = C_i^{n-1} - Q \frac{dt}{dx} (C_i^{n-1} - C_{i-1}^{n-1})$$

扩散项数值模拟公式如下：

$$C_i^n = C_i^{n-1} + D \frac{dt}{dx^2} (C_{i+1}^{n-1} - 2C_i^{n-1} + C_{i-1}^{n-1})$$

吸附项数值模拟公式如下：

$$C_i^n = C_i^{n-1} - K_d C_i^{n-1} dt$$

其中， C_i^m 表示在时间 n 和空间位置 i 处的污染物浓度， Q 表示流速， D 表示溶质扩散系数， K_d 表示吸附系数， dx 和 dt 分别为网格间距和时间步长。

我们可以得到以下不同参数（吸附常数 K_d 分别取0.01、0.02、0.03、0.04）情况下的，表示不同时间和空间位置的有机污染物浓度分布情况的热力图

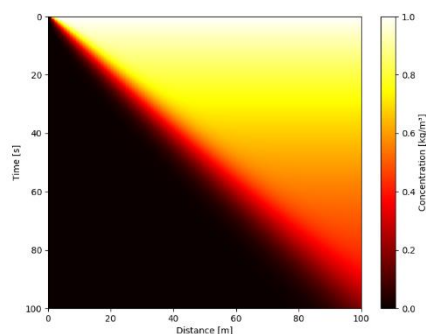
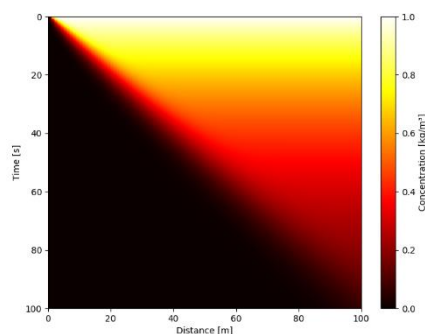
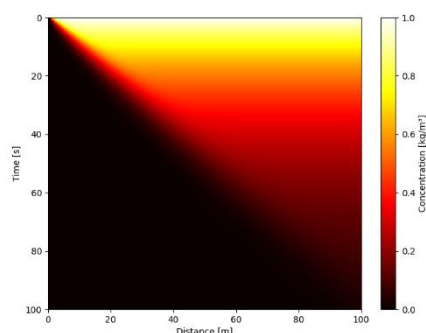
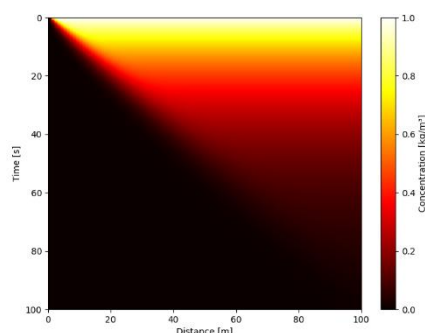
Figure 1 $K_d=0.01$ Figure 2 $K_d=0.02$ Figure 3 $K_d=0.03$ Figure 4 $K_d=0.04$

图5-2 不同吸附常数下有机污染物分布热力图

5.2 问题 2 的模型建立与求解

5.2.1 Langmuir 非线性等温平衡吸附模型

(1) 基本原理

在等温条件下，固相和液相中被吸附组分浓度的函数关系称为吸附等温线。最常用的是 Freundlich 等温线和 Langmuir 等温线。吸附系数是描述液相中污染物被固相材料吸附的一种参数，可以通过构建等温线方程来求解该情况下的吸附系数。

理论上，Langmuir 吸附等温线方程基于单分子层吸附假设，可以很好地解释化学吸附作用。根据题目所提供的四种不同河流沉积物对初始浓度为 0.5mg/L 左右的某有机污染物吸附体系的吸附动力学过程以及不同吸附时间测得固、液相某有机物的浓度数据，通过该等温吸附实验得到 Langmuir 吸附等温线方程，然后利用这个方程对液相浓度与固相浓度进行拟合，得到 q_{max} 和 b 两个参数。其中 q_{max} 表示固体的最大吸附容量，而 b 则表示液相中污染物与吸附剂之间的互作用强度参数。在此基础上，可以利用实验数据求出吸附剂的吸附系数。

需要注意的是，Langmuir 模型适用于单分子层吸附的情况，而且假设吸附过程处于动态平衡状态。在实际应用中，还需要考虑其他因素的影响，如溶液的 pH 值、温度、离子强度等。

(2) 求解过程

下图分别为不同初始浓度的某有机污染物 24 小时等温平衡吸附试验结果与在四种沉积物 S1、S2、S3、S4 中有机污染物固相浓度及液相浓度随时间变化趋势。

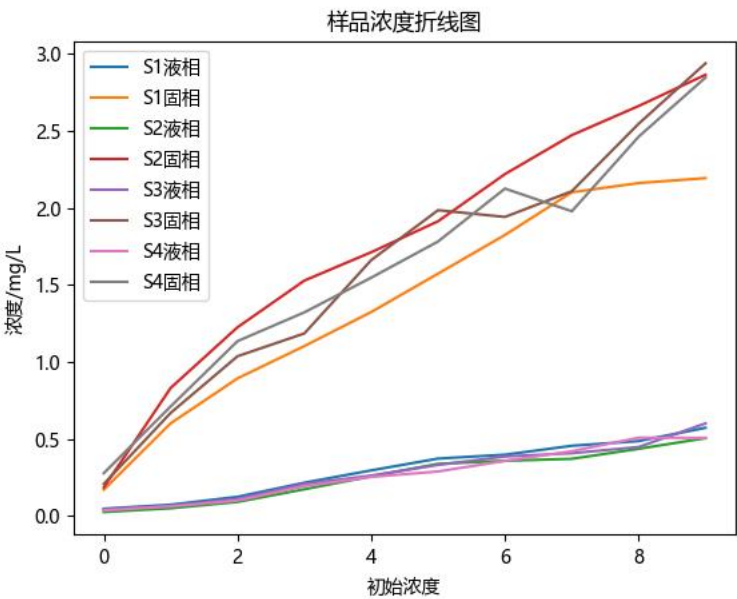


图5-3 不同初始浓度的有机污染物24小时等温平衡吸附试验结果

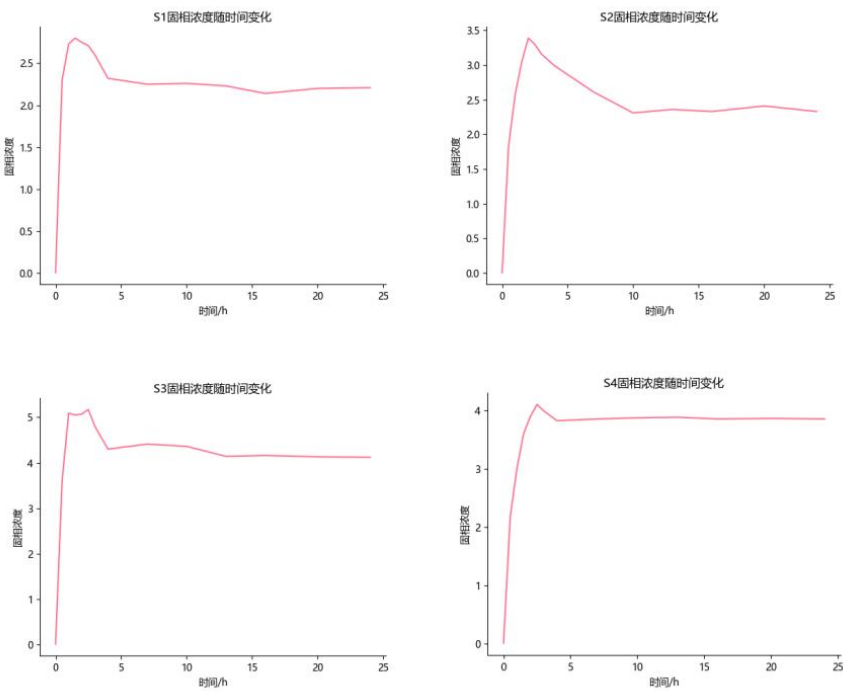


图5-4 有机污染物固相随时间浓度变化

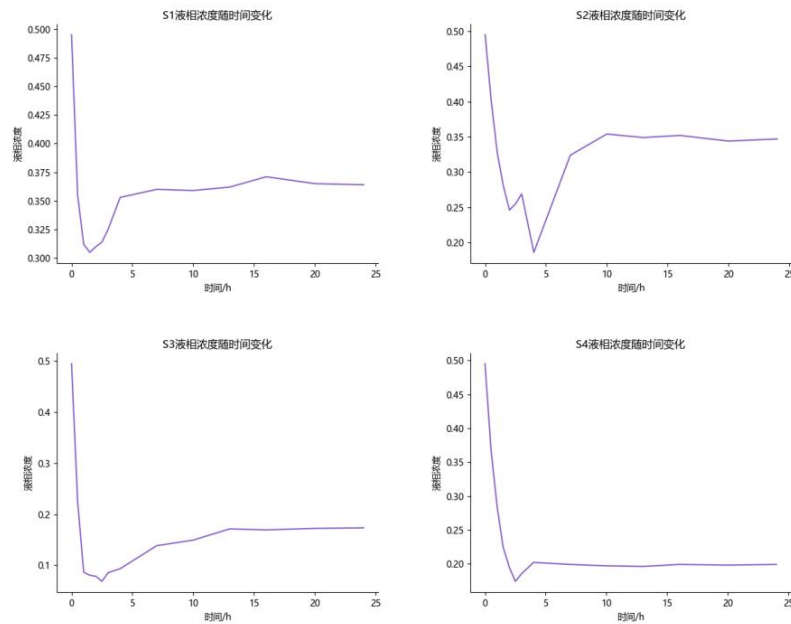


图5-4 有机污染物固相随时间浓度变化

根据吸附等温线方程，可以将固相浓度 q 与液相浓度 C_e 之间的关系转化为吸附系数 K 与液相浓度 C_e 之间的关系，即：

$$K = \frac{q}{C_e} \cdot \frac{1}{q_{max}} \cdot \frac{1 + bC_e}{b}$$

根据上述得到的关系，用 Python 中的 matplotlib 库绘制 Langmuir 等温拟合曲线，如下图所示。

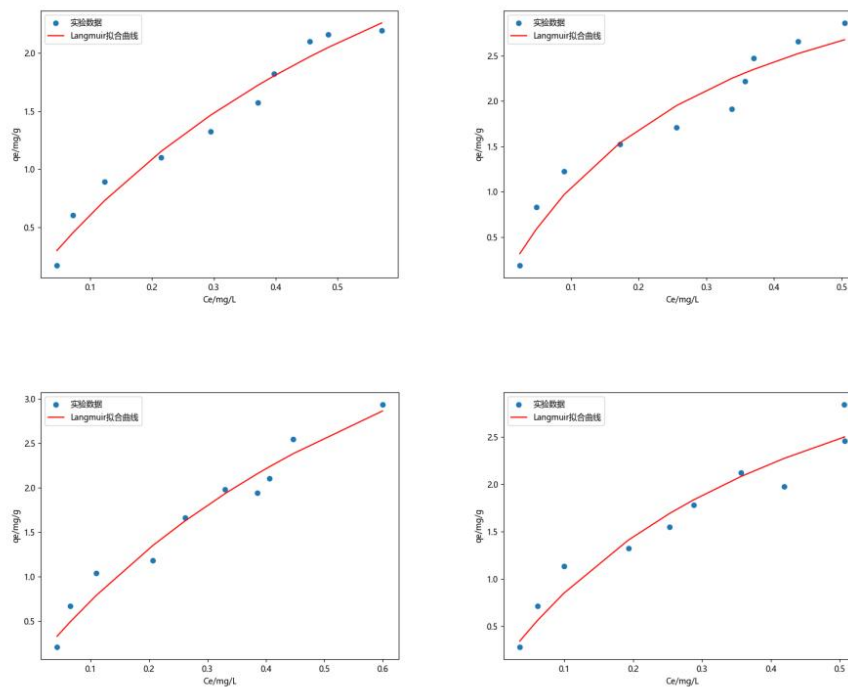


图5-5 不同河流沉积物的Langmuir等温拟合曲线（依次为S1、S2、S3、S4）

进而，可以通过实验测定不同时间点上的液相浓度和固相浓度，求得 q_{max} 和 b 两个参数，计算吸附系数。下列表格为根据题目所给实验数据计算的不同河流沉积物的吸附系数。

表 5-1 不同河流沉积物的吸附系数计算结果

q_{max}	b	Langmuir 拟合的误差(RSS)	吸附系数 (K_d)
6.840783573837887	1.2789963313385888	0.14567594754299362	1.4994219097526542
13.808659661945416	3.173097035325767	0.3896151400785409	1.2788963002361056
8.109624152138279	1.163931459523756	0.2354594974855505	5.766102728246324
10.355224033124745	2.1669194051194887	0.3530001490033323	2.509658343277518

5.2.2 基于 Langmuir 非线性等温吸附的对流-弥散模型求解

对于问题一中建立的基于线性等温吸附的对流-弥散模型，我们根据题目所给数据，吸附项采用 Langmuir 非线性等温方程，对问题一中的模型进行改进优化，建立基于 Langmuir 非线性等温吸附的对流-弥散模型。

模型建立后，根据所给定的水文地质参数以及定解条件，我们可以求解该方程。用数值法求解应当首先要将整个河流-地下水系统渗透区划分成若干个形状规则的单元区域，每个单元可以近似地看成是均质的，因此就很容易建立描述各个单元区域地下水流运动的关系式。把本来形状不规则的、非均质问题转化为易于计算的形状规则的、均质问题。然好，将整个计算时段划分为许多时段，划分若干个时段也和单元的划分一样。这时所建立的就是描述某时段每个单元有机污染物运移的关系式。

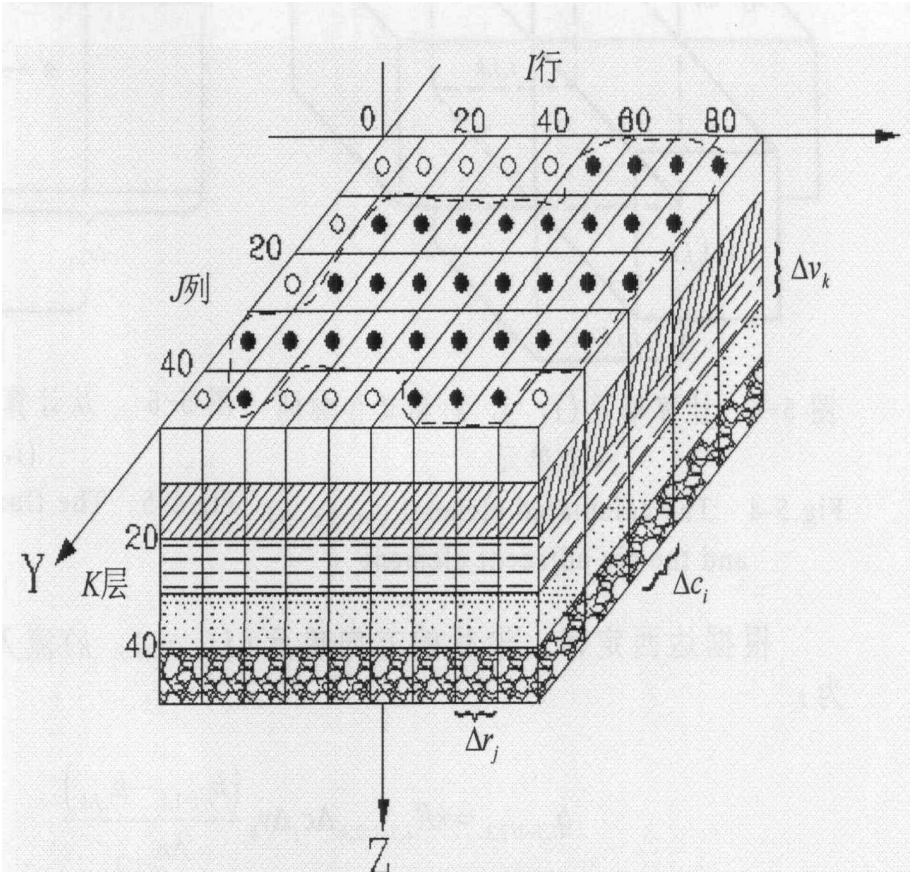


图 5-6 渗透场的空间离散

有限差分法：指用泰勒级数展开式将变量的导数写成变量，在不同时间或空间点值的差分形式的方法。

有限差分法的基本思想是按空间步长和时间步长将空间和时间区域剖分成若干网格单元，用未知函数位于网格结点上的值所构成的差分近似来代替所用偏微分方程中出现的各阶导数，从而将表示变量连续变化关系的偏微分方程离散成为有限个代数方程，然后解该线性代数方程组，以求出有机污染物在各网格结(节)点上不同时刻的浓度。

对于 Langmuir 非线性等温吸附的对流-弥散模型的方程，可以使用有限差分方法 (finite difference method) 进行离散化，将偏微分方程转换成差分方程。因此，我们可以得到离散化后的公式。对流项使用了一阶向前差分格式，扩散项使用了二阶中心差分格式(前两者与问题一相同)，吸附项采用的是 Langmuir 吸附模型。

对流项数值模拟公式如下：每个时间步长 dt 的污染物浓度将通过对当前位置和左侧位置的浓度进行加权平均而更新。权重由 Q 、 dt 和 dx 决定。

对于**对流项**，根据质量守恒原理，可以列出偏微分方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} + Q \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

将偏导数用向前差分近似代替得到：

$$\frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{dt} + Q \frac{C_i^{n-1} - C_{i-1}^{n-1}}{dx} = 0$$

移项并整理得到：

$$C_i^n = C_i^{n-1} - Q \frac{dt}{dx} (C_i^{n-1} - C_{i-1}^{n-1}) \quad (3)$$

扩散项数值模拟公式如下：其中， D 是扩散系数。这个公式表示，每个时间步长 dt 的污染物浓度将通过将当前位置、左侧位置和右侧位置的浓度进行加权平均来更新。权重由 D 、 dt 和 dx 决定。

对于**扩散项**，使用菲克第二扩散定律，列出偏微分方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

将偏导数用向前差分近似代替得到：

$$\frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{dt} = D \frac{C_{i+1}^{n-1} - 2C_i^{n-1} + C_{i-1}^{n-1}}{dx^2}$$

移项并整理得到：

$$C_i^n = C_i^{n-1} + D \frac{dt}{dx^2} (C_{i+1}^{n-1} - 2C_i^{n-1} + C_{i-1}^{n-1}) \quad (4)$$

吸附是一种指示污染物与底部沉积物接触并因此从水中去除的过程。我们可以通过在连续时间段内减少污染物浓度来模拟吸附作用。

对于**吸附项**，采用 Langmuir 吸附模型，列出偏微分方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = K_d C(1 - \theta)$$

其中, K_d 是吸附系数; θ 是覆盖度, 满足:

$$\theta = \frac{N_s}{N_s + N}$$

其中, N_s 是吸附位点的总数; N 是在这些位点上的污染物分子数。将偏导数用向前差分近似代替得到:

$$\frac{C_i^n - C_i^{n-1}}{dt} = K_d C_i^{n-1} (1 - \theta_i^{n-1})$$

代入到 θ 的表达式中得到:

$$C_i^n = C_i^{n-1} \frac{1}{1 + K_d C_i^{n-1} dt} \quad (5)$$

将上述式 (3)、(4)、(5) 联立, 根据已有参数和吸附常数, 运用 Python 对该线性代数方程进行求解, 得到数值模拟结果并将其可视化, 得到有机污染物运移距离-时间-浓度关系图, 如下所示:

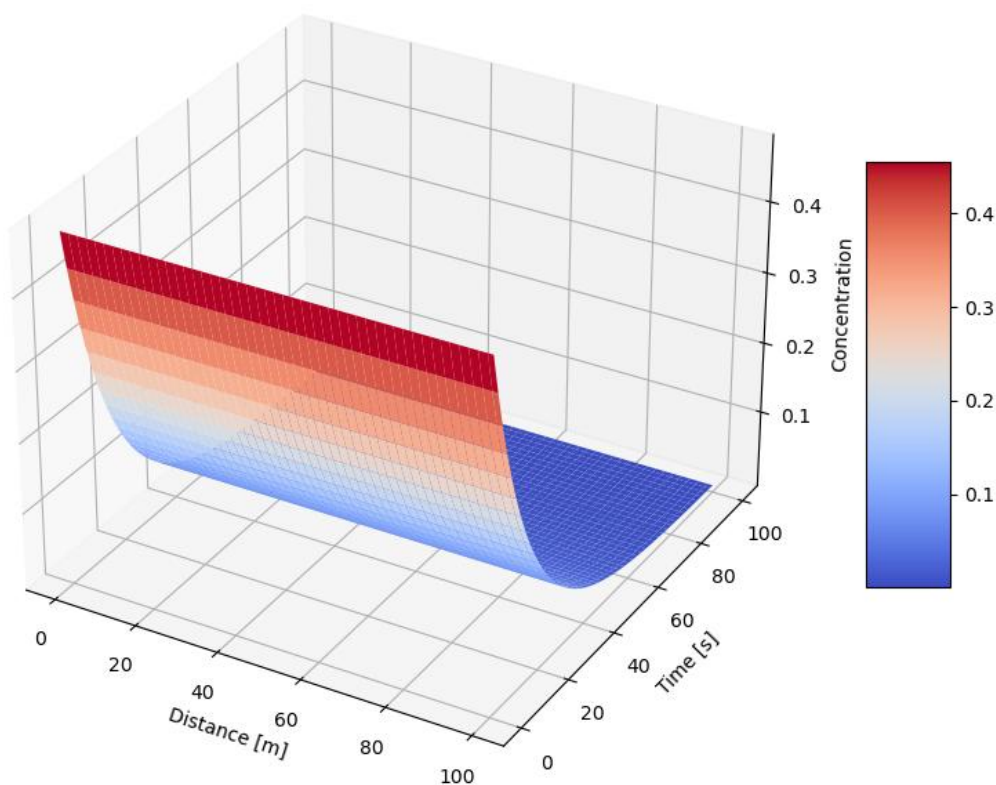


图 5-7 有机污染物运移距离-时间-浓度关系图 (三维)

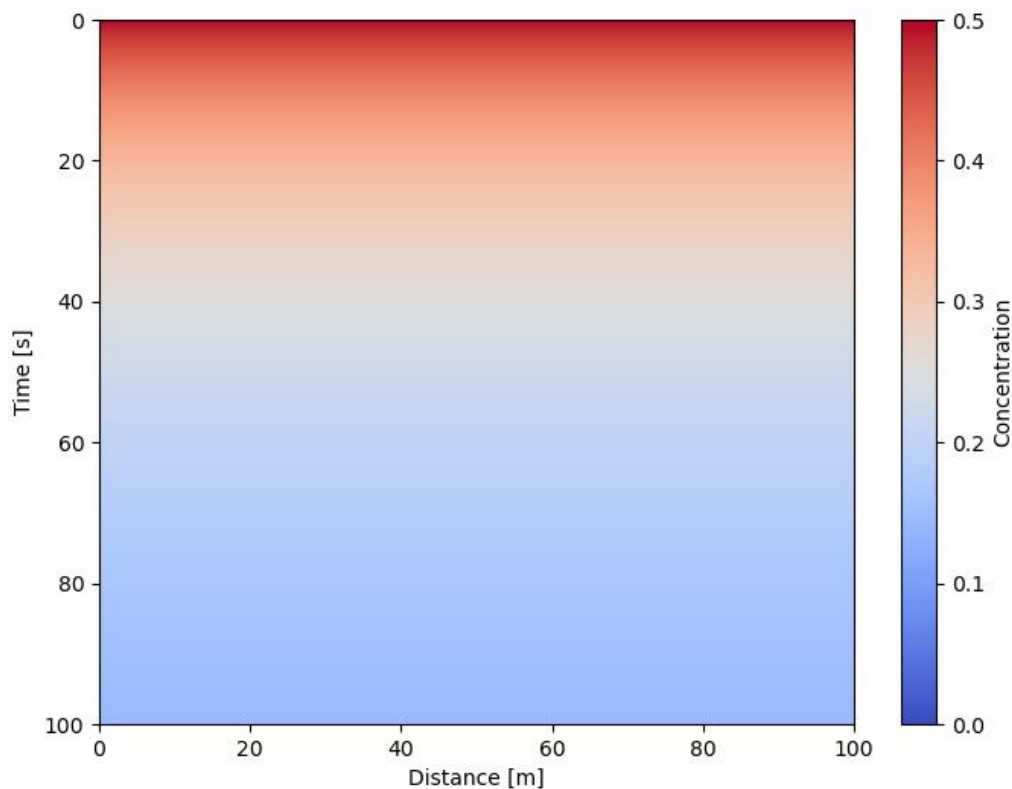


图 5-8 有机污染物运移距离-时间-浓度关系图（二维）

5.3 问题 3 的模型建立与求解

5.3.1 一级反应动力学模型的建立

当研究有机物在河流-地下水系统中的迁移转化时，有机物的生物降解会导致其在水中的浓度不断降低应当进行考虑。为了建立水中微生物对于有机物的生物降解特性数学模型，我们可以使用一阶反应动力学方程来描述，该过程该方程式如下所示：

$$C_t = C_0 e^{-kt} \quad (6)$$

其中， C_t 表示在时间 t 时的有机物浓度， C_0 表示初始浓度， k 表示生物降解速率常数。

由于该反应是生化反应，当微生物数量越多时，降解速率将会更快。因此，我们可以引入另一个方程来描述微生物浓度变化的过程：

$$M_t = M_0 e^{rt} \quad (7)$$

其中， M_t 表示在时间 t 时的微生物浓度， M_0 表示初始浓度， r 表示微生物增长速率。

由于微生物的增长量也与有机物浓度有关，我们还需要引入一个影响因子 p ，表示微生物对有机物的降解能力。

$$k = k_0 p \frac{M_t}{M_0} m \quad (8)$$

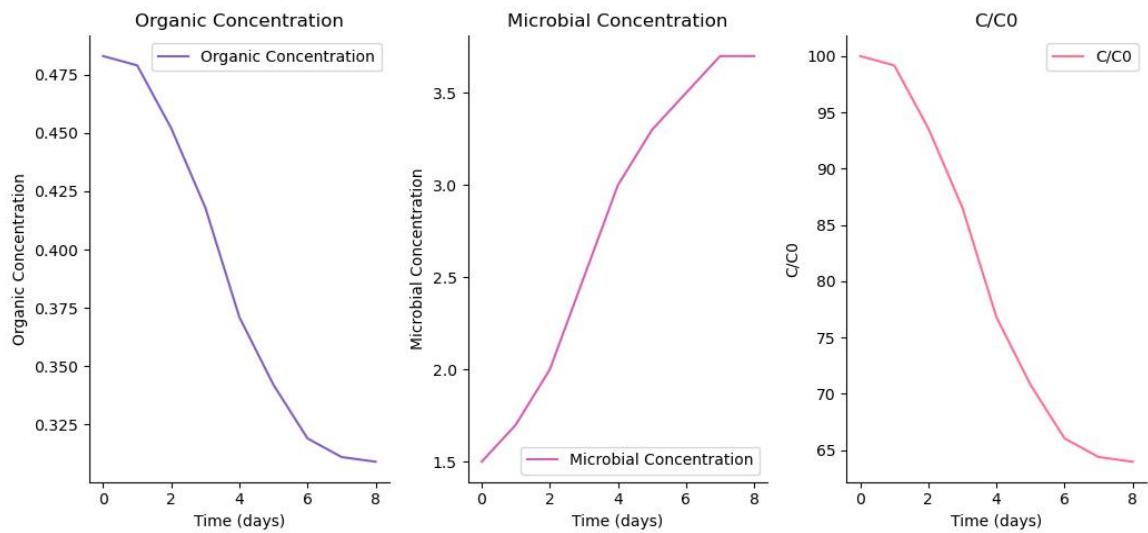
其中， k_0 表示基础降解速率， m 表示与微生物浓度相关的系数。

根据上式（6）、（7）、（8）我们可以得到一个微生物对有机物的降解特性数学模型：

$$C_t = C_0 e^{-k_0 p \left(\frac{M_0 e^{rt}}{M_0} \right) m t}$$

5.3.2 微生物降解特性（一级反应）模型的求解

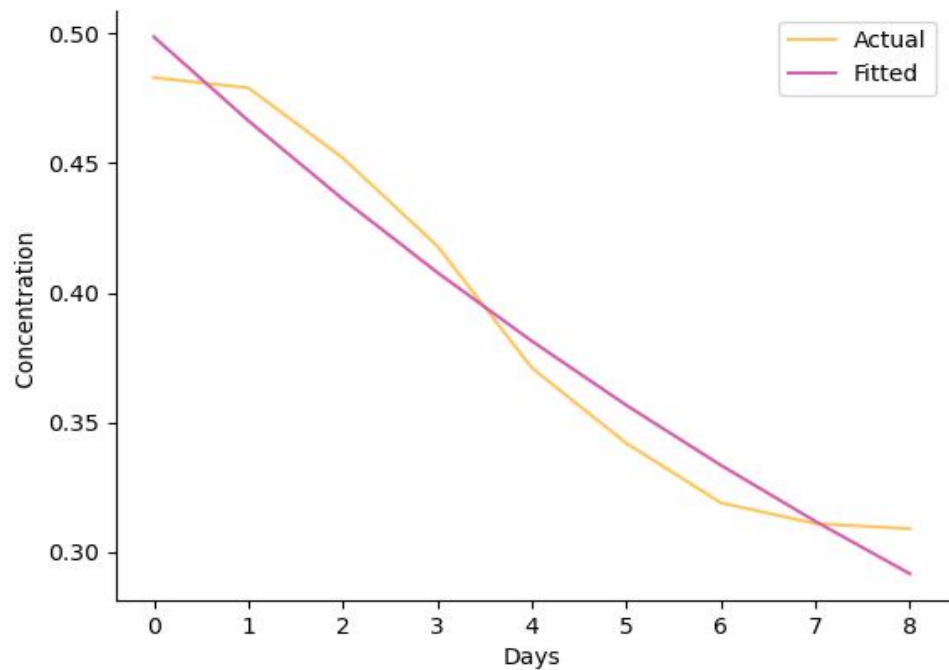
根据该模型，我们可以将表四中的已知数据（微生物浓度、有机污染物浓度）代入到模型中（见图 5-9），算出各个参数的值，从而对微生物对有机物的降解进行更加精确和准确的预测。



图

5-9 有机物浓度、微生物浓度随时间变化曲线

SciPy 是一个用于科学计算和技术计算的 Python 库，提供了许多高级的数学、科学和工程计算功能。可以用 SciPy 包含的模块最小二乘法拟合模型参数。



计算得各个参数值分别为：

表 5-2 微生物降解特性（一级反应）模型参数结果

	C_0	k	p	m	M_0	r
测得数值	0.4986	0.2589	0.2589	1.9585	0.1011	1.9584

六、模型的评价及优化

6.1 误差分析

在构建模型时，为了简化计算和控制变量，假设前提是微生物增长速率满足一定的方程式、生物降解过程满足某种反应动力学等。但是实际情况中，这些假设前提可能并不完全符合实际情况，同时该模型涉及到多个参数，包括微生物增长速率、降解速率常数、最大生长速率等。这些参数的计算需要通过实验数据进行拟合计算，可能参数估计误差可能较大，从而导致模型预测误差较大。

实际情况中，微生物降解有机物的过程非常复杂，涉及到很多微生物、环境等因素，而该模型并没有考虑所有这些因素，是一种较为基本的生物降解模型，没有考虑多种有机污染物的降解过程，进而需要更复杂的模型才能逼近真实值。

6.2 模型的优点

（一）对流-吸附-扩散模型

1. 精度较高：通过数值方法对对流、扩散和吸附过程进行模拟，能够较为准确地预测污染物在地下水中的传输和分布情况。
2. 可视化效果好：使用热力图可视化污染物浓度分布，能够直观地展示污染物在不同时间和空间上的变化趋势。
3. 参数可调性强：模型涉及多个参数，包括流速、渗透系数、扩散系数、孔隙度和Langmuir吸附模型的参数等，这些参数可以根据具体情况进行调整。
4. 算法简单易用：该模型使用了一些基本的数学算法，包括对流项、扩散项和吸附项的计算，易于理解和实现。
5. 能够预测未来变化：该模型可以预测未来污染物浓度的分布情况，这对于制定污染治理策略和预防措施具有重要意义。
6. 模拟效率高：通过合理设置时间步长和空间步长等参数，该模型可以在较短时间内完成大量模拟计算，提高了模拟效率。

（二）微生物降解特性模型

1. 解释性强：该模型可以定量描述微生物降解有机物的过程，包括有机物浓度和微生物浓度随时间的变化趋势。同时，各个参数的物理意义也很直观，比较容易被人理解。
2. 可拓展性高：该模型可以根据实际情况引入更多的影响因子，比如温度、pH值、营养物质等，对微生物降解过程进行建模。这样可以更精确地预测微生物降解效率，为环境污染治理提供指导。
3. 预测精度高：该模型具备较好的预测精度，特别是在实验数据收集充分的情况下。使用该模型可以在短时间内评估不同微生物、有机物及环境条件下的降解效率，并为后续实验设计提供参考。
4. 实验成本低：相比于实验研究，建立数学模型的成本较低。通过对已有实验结果的归纳总结和数学建模，可以为微生物降解有机物的实验研究提供重要参考。

6.3 模型的缺点

（一）对流-吸附-扩散模型

1. 假设限制：该模型涉及多个假设，如污染物是一个唯一的化合物、渗透系数和扩散系数不随深度变化等，这些假设可能并不适用于所有情况，可能会影响模拟结果的准确性。
2. 模型复杂度：该模型涉及到多个参数和计算过程，使得模型理解和建立起来较为困难。
3. 数据需求高：该模型需要一定量的数据支持，包括地下水流速、污染物浓度分布、孔隙度等数据，对于数据的获取和处理有一定的要求。
4. 计算结果依赖于初始条件：该模型中的计算结果很大程度上依赖于初始条件的设置，过于简单或过于复杂的初始条件可能会导致模拟结果的偏差。
5. 物理模型限制：该模型基于一定的物理模型，无法考虑污染物的化学行为和复杂的地下水流动规律等因素。

（二）微生物降解特性模型

1. 适用范围受限：该模型适用于单一有机物的降解，且仅考虑了微生物浓度对有机物降解的影响。实际情况中，有机物种类和复杂性都很大，且不同微生物对降解的影响因素也千差万别。因此，需要根据实际情况选择合适的模型或进行改进，才能更准确地描述微生物降解有机物的过程。

2. 实验数据需求较高：建立该模型需要充分的实验数据支持，包括有机物和微生物浓度随时间的变化趋势以及相关影响因子的测量，才能对模型参数进行准确的估计。如果实验数据数量不足或者质量不高，模型预测结果可靠性会降低。

3. 参数估计过程较繁琐：该模型具有 6 个参数，其中微生物增长速率和降解速率常数还需要进行进一步的计算。参数估计过程需要进行多次迭代，在一定程度上增加了建模的难度。

4. 模型误差较大：即使在实验数据充分的情况下，由于模型本身的简化和假设，预测结果还是会存在误差。特别是当实际情况比较复杂时，模型误差很难避免。因此，建立模型并进行预测时需要注意误差范围和可信度。

6.4 模型的推广

该模型使用了对流、扩散和吸附三个过程对污染物浓度进行模拟，可以较为准确地反映实际系统中的污染物分布情况。然而，在实际应用中，可能还需要考虑其他因素对模型精度的影响。例如，针对山区地下水系统或者人工湿地修复系统等复杂环境中的水文地质特征，需要添加更多的因素来考虑，并且需要对参数进行校准和调整，从而保证模型的准确性。对于该模型也有较强的扩展性可以应用到不同的场景中实现，基于模型对污染物的扩散传播情况，进行污染源的定位和环境风险评估，也可以用于水环境监测与管理，对地下水水质进行在线监控并进行预警。此外，该模型还可以扩展至其他领域的相关问题，例如流体力学中，在水文地质领域中，往往需要研究地下水的流动及其影响因素。也可使用流体力学理论对地下水的流动进行描述和预测。地下水的流动一般可以描述为 Darcy-Brinkman 方程，这个方程同时也是流体力学的重要基础方程之一。因此，该模型中考虑了污染物的对流扩散和地下水的吸附，涉及到了流体力学中的原理和方法。

参考文献

- [1]沈振荣, 张瑜芳, 杨诗秀. 水资源科学实验与研究[M]. 北京: 中国科学技术出版社. 1992
- [2]王大纯, 张人权, 史毅虹. 水文地质学基础[M]. 北京: 地质出版社. 1995
- [3]许嘉宁, 陈燕. 我国水污染现状[J]. 广东化工, 2014, 41 (03) :143-144.
- [4]俞艳荣, 李同福. 淦阳河污水对沿岸地下水水质影响分析研究[J]. 水资源保护, 1998 (02) :39-45.
- [5]肖利萍, 梁冰, 金显廷. 煤矸石淋溶液在地下水系统中的多组分运移规律——试验研究[J]. 自然灾害学报, 2008 (03) :90-95.
- [6]章少辉, 许迪, 李益农. 基于混合数值解法的二维畦灌地表水流运动模拟 II :模型验证[J]. 水利学报, 2011, 42 (03) :323-328. DOI:10.13243/j.cnki.slxb.2011.03.001.
- [7] 刘晓宇. 达西定律在地下水环境影响评价中的应用 [J]. 环境影响评价, 2019, 41 (01) :72-75. DOI:10.14068/j.ceia.2019.01.017.
- [8]黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1966: 82.

(一) 第一问代码 (python)

```

import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt

# 定义模型参数
Q = 1 # 流速, 单位: m/s
D = 0.1 # 扩散系数, 单位: m2/s
Kd = 0.04 # 吸附系数, 单位: 1/s

# 定义模拟区域和时间范围
L = 100.0 # 区域长度, 单位: m
T = 100.0 # 模拟时间, 单位: s
dx = 1 # 空间步长, 单位: m
dt = 0.1 # 时间步长, 单位: s
nx = int(L / dx) + 1 # 空间网格数
nt = int(T / dt) + 1 # 时间步数

# 初始化污染物浓度分布
C = np.zeros((nt, nx))
C[0, :] = 1 # 初始浓度

# 实现对流、扩散和吸附过程的数值模拟
for n in range(1, nt):
    # 对流项
    for i in range(1, nx):
        C[n, i] = C[n-1, i] - Q * dt / dx * (C[n-1, i] - C[n-1, i-1])
    # 扩散项
    for i in range(1, nx-1):
        C[n, i] += D * dt / dx**2 * (C[n-1, i+1] - 2*C[n-1, i] + C[n-1, i-1])
    # 吸附项
    for i in range(1, nx):
        C[n, i] -= Kd * C[n-1, i] * dt

# 可视化结果
fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 6))
im = ax.imshow(C, cmap='hot', aspect='auto', extent=[0, L, T, 0], vmin=0, vmax=1)
ax.set_xlabel("Distance [m]")
ax.set_ylabel("Time [s]")
cbar = fig.colorbar(im)
cbar.ax.set_ylabel("Concentration [kg/m3]")
plt.show()

```

(二) 第二问代码 (python)

```

import numpy as np
import pandas as pd
from scipy.optimize import curve_fit
from sklearn.linear_model import LinearRegression
from sklearn.metrics import mean_squared_error

```

```
import matplotlib.pyplot as plt

plt.rcParams['font.sans-serif'] = ['Microsoft YaHei']
# 读取等温平衡吸附试验结果表格获取 qmax 和 b 的值
df_adsorption = pd.read_excel('image_2.xlsx')

Ce = df_adsorption['S4 液相'] # 液相中污染物的浓度
qe = df_adsorption['S4 固相'] # 固相中污染物的浓度
co = df_adsorption['初始浓度']
x = df_adsorption[df_adsorption.columns[0]]

# 获取其他各列的数据
y = df_adsorption.iloc[:, 1:]
# 绘制折线图
y.plot(xlabel=df_adsorption.columns[0], ylabel='浓度/mg/L', title='样品浓度折线图',)

# 删除右边线和上边线
plt.gca().spines['right'].set_visible(False)
plt.gca().spines['top'].set_visible(False)
# 显示图像
plt.show()

def langmuir(Ce, qmax, b):
    return Ce * qmax / (1 + b * Ce)

popt, pcov = curve_fit(langmuir, Ce, qe)
qmax, b = popt

print('qmax =', qmax)
print('b =', b)
# 绘制散点图和拟合直线图
plt.figure(figsize=(8, 6))
plt.scatter(Ce, qe, label='实验数据', c='#B0A8B9')
plt.plot(Ce, langmuir(Ce, qmax, b), 'r-', label='Langmuir 拟合曲线', c='#FF8066')
plt.xlabel('Ce/mg/L')
plt.ylabel('qe/mg/g')
plt.title('S4 拟合曲线')
# 删除右边线和上边线
plt.gca().spines['right'].set_visible(False)
plt.gca().spines['top'].set_visible(False)
plt.legend()
plt.show()

# Langmuir 拟合的误差
y_pred_langmuir = langmuir(Ce, qmax, b)
rss_langmuir = mean_squared_error(qe, y_pred_langmuir) * len(qe)

print('Langmuir 拟合的误差 (RSS) : ', rss_langmuir)
```

```
# 读取不同时间的液、固相浓度表格数据求解 Langmuir 模型吸附系数
df_concentration = pd.read_excel('image.xlsx')

liquid_concentrations = df_concentration['S4 液相']
solid_concentrations = df_concentration['S4 固相']
time_points = df_concentration['时间']

adsorption_coefficients = []
for i in range(len(liquid_concentrations)):
    Ce = liquid_concentrations[i]
    qe = solid_concentrations[i]
    adsorption_coefficients.append(qe / langmuir(Ce, qmax, b))

print('吸附系数为: ', np.mean(adsorption_coefficients[1:]))
# 绘制液相浓度随时间变化的曲线
plt.figure()
plt.plot(time_points, liquid_concentrations, color='#845EC2')
plt.xlabel('时间/h')
plt.ylabel('液相浓度')
plt.title('S4 液相浓度随时间变化')
# 删除右边线和上边线
plt.gca().spines['right'].set_visible(False)
plt.gca().spines['top'].set_visible(False)

# 绘制固相浓度随时间变化的曲线
plt.figure()
plt.plot(time_points, solid_concentrations, color='#FF6F91')
plt.xlabel('时间/h')
plt.ylabel('固相浓度')
plt.title('S4 固相浓度随时间变化')
# 删除右边线和上边线
plt.gca().spines['right'].set_visible(False)
plt.gca().spines['top'].set_visible(False)
plt.show()
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from mpl_toolkits.mplot3d import Axes3D

# 定义模型参数
u = 38.67 # 平均孔隙流速, 单位: cm/d
v = 5.01 # 地下水渗流流速, 单位: cm/d
k = 6.32 # 渗透系数, 单位: m/d
D = 0.38 / 60.0 # 弥散系数, 单位: cm2/min (将其转化为 m2/s)
rho_s = 1.67 # 上含水层样品的干密度, 单位: g/cm3
n = 0.375 # 孔隙度
qmax = 6.840783573837887 # Langmuir 吸附模型参数
b = 1.2789963313385888 # Langmuir 吸附模型参数

# 将单位统一转化为国际单位制 (SI)
```



```
Q = u / 86400.0 # 流速, 单位: m/s (将 cm/d 转化为 m/s)
D = D / 10000.0 # 扩散系数, 单位: m²/s (将 cm²/min 转化为 m²/s)
Kd = qmax * b / rho_s # 吸附系数, 单位: 1/m

# 定义模拟区域和时间范围
L = 100.0 # 区域长度, 单位: m
T = 10.0 # 模拟时间, 单位: s
dx = 0.1 # 空间步长, 单位: m
dt = 0.01 # 时间步长, 单位: s
nx = int(L / dx) + 1 # 空间网格数
nt = int(T / dt) + 1 # 时间步数

# 初始化污染物浓度分布
C = np.zeros((nt, nx))
C[0, :] = 0.5 # 初始浓度

# 实现对流、扩散和吸附过程的数值模拟
for n in range(1, nt):
    # 对流项
    for i in range(1, nx):
        C[n, i] = C[n-1, i] - Q * dt / dx * (C[n-1, i] - C[n-1, i-1])
    # 扩散项
    for i in range(1, nx-1):
        C[n, i] += D * dt / dx**2 * (C[n-1, i+1] - 2*C[n-1, i] + C[n-1, i-1])
    # 吸附项
    for i in range(1, nx):
        C[n, i] *= 1.0 / (1.0 + Kd * C[n, i-1] * dt)

# 可视化数值模拟结果
fig = plt.figure(figsize=(10, 8))
ax = fig.add_subplot(111, projection='3d')
x = np.linspace(0, L, nx)
y = np.linspace(0, T, nt)
X, Y = np.meshgrid(x, y)
Z = C
surf = ax.plot_surface(X, Y, Z, cmap='coolwarm', edgecolor='none')
ax.set_xlabel('Distance [m]')
ax.set_ylabel('Time [s]')
ax.set_zlabel('Concentration')
fig.colorbar(surf, shrink=0.5, aspect=5)
plt.show()
```

(三) 第三问代码 (python)

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.optimize import curve_fit

# 输入数据
days = np.array([0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8])
C = np.array([0.483, 0.479, 0.452, 0.418, 0.371, 0.342, 0.319, 0.311, 0.309])
M = np.array([1.5E7, 1.7E7, 2.0E7, 2.5E7, 3.0E7, 3.3E7, 3.5E7, 3.7E7, 3.7E7])
C_ratio = np.array([100, 99.1718427, 93.5817805, 86.5424431, 76.8115942,
70.8074534, 66.0455487, 64.389234, 63.9751553])

fig, ax = plt.subplots(1, 3, figsize=(10.5, 5))

# Plot C(t)
ax[0].plot(days, C, '-', label='Organic Concentration', c='#845EC2')
ax[0].set_xlabel('Time (days)')
ax[0].set_ylabel('Organic Concentration')
ax[0].set_title('Organic Concentration')
ax[0].spines['right'].set_visible(False)
ax[0].spines['top'].set_visible(False)
ax[0].legend()

# Plot M(t)
ax[1].plot(days, M, '-', label='Microbial Concentration', c='#D65DB1')
ax[1].set_xlabel('Time (days)')
ax[1].set_ylabel('Microbial Concentration')
ax[1].set_title('Microbial Concentration')
ax[1].spines['right'].set_visible(False)
ax[1].spines['top'].set_visible(False)
ax[1].legend()

# Plot C/C0
ax[2].plot(days, C_ratio, '-', label='C/C0', c='#FF6F91')
ax[2].set_xlabel('Time (days)')
ax[2].set_ylabel('C/C0')
ax[2].set_title('C/C0')
ax[2].spines['right'].set_visible(False)
ax[2].spines['top'].set_visible(False)
ax[2].legend()

plt.tight_layout()
plt.show()
```

```
# 定义方程函数
def C_func(t, C0, k, p, m, M0, r):
    M = M0 * np.exp(r * t)
    return C0 * np.exp(-k * p * (M / M0) ** m * t)

# 回归分析, 得到参数估计值
popt, _ = curve_fit(C_func, days, C, maxfev=5000, bounds=([0, 0, 0, 0, 0, 0],
[1, 1, 1, 1, np.inf, 1]))

# 输出参数估计值
print('C0:', pop[0])
print('k:', pop[1])
print('p:', pop[2])
print('m:', pop[3])
print('M0:', pop[4])
print('r:', pop[5])

# 可视化拟合结果
plt.plot(days, C, c='#FFC75F')
plt.plot(days, C_func(days, *pop), c='#D65DB1')
plt.xlabel('Days')
plt.ylabel('Concentration ')
plt.gca().spines['right'].set_visible(False)
plt.gca().spines['top'].set_visible(False)
plt.legend(['Actual', 'Fitted'])
plt.show()
```