

# 苯胺在河流渗滤系统中环境行为的数学模拟

李金荣 杨振放

( 郑州大学环境与水利学院, 河南 郑州 450002 )

**摘要** 采用自行设计的室内土柱实验装置来模拟渭河渗滤系统, 定性研究受苯胺污染的河水在渭河渗滤系统中的环境行为及净化机制, 其环境行为包括吸附作用和生物降解作用。用数学模型定量模拟苯胺在渗滤系统中的环境行为, 建立苯胺迁移转化的数学模型, 通过求解参数得到苯胺的确定性迁移方程, 分别预测了不同时间、不同深度苯胺相对浓度的变化情况。用模型预测的结果与实测结果相比吻合较好, 证明了苯胺数学模拟与所求参数可信。

**关键词** 苯胺 渗滤系统 环境行为 净化机制 生物降解作用 数学模拟

**中图分类号** :TV131.2 X824 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2006)05-0036-05

## Mathematical modeling about environmental behavior of aniline in river filtration system

LI Jin-rong, YANG Zhen-fang

( College of Environment and Water Conservancy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China )

**Abstract** :A set of laboratory experiment instruments of soil column were designed to simulate the filtration system in Weihe River. The environmental behaviors, including adsorption and biodegradation, and purification mechanism of aniline-polluted river water were studied qualitatively. Mathematical models were established to simulate the transportation and transformation of aniline and the environmental behavior of aniline in river filtration system quantitatively. The transportation equation of aniline was given through the solution of parameters. The prediction results of the variation of relative concentration of aniline at different depths and time were in agreement with the field data, showing that the mathematical model and parameters are reliable.

**Key words** :aniline; filtration system; environmental behavior; purification mechanism; biodegradation; mathematical modeling

### 1 问题的提出

苯胺是一种重要的化工原料, 广泛应用于印染、橡胶、纺织、造纸、陶器上釉、塑料、油漆、聚氨酯、染料、农药、医药及特种纤维等化学工业领域<sup>[1-2]</sup>。苯胺是严重污染环境和危害人体健康的有害物质, 是一种具有“致癌、致畸、致突变”效应(三致效应)物质<sup>[1-2]</sup>。

大量的研究表明<sup>[3-7]</sup>河流渗滤系统可以显著地去除河水中的有机污染物、颗粒污染物、氮素、病原

体、微生物等。虽然应用河流渗滤技术作为饮用水的预处理步骤已有 100 多年的历史<sup>[8-11]</sup>, 但目前对它的认识仅仅限于经验主义。由于不同的河流渗滤系统具有不同的地球化学环境, 加上目前掌握的数据资料很少, 仍不清楚污染物通过河流渗滤系统的去除作用机制。因而室内模拟<sup>[12-13]</sup>成为研究水环境自然过程的重要手段之一。本文主要研究通过自行设计的室内土柱渗滤实验装置来模拟渭河渗滤系统, 研究苯胺污染组分在模拟的渭河渗滤系统中的迁移转化过程。在一定程度上室内土柱实验揭示了

渗滤系统中苯胺的迁移规律,但还必须通过建立渗滤系统中的苯胺数学模型,利用苯胺浓度随时间、空间的变化数据拟合模拟参数,得到能准确描述其在地下水中迁移和转化的数学模型。根据苯胺的确定性数学模型,可预测苯胺在不同时间或不同深度处其浓度变化情况,为污染物治理研究提供理论基础和实际意义。

## 2 渗滤实验简介

设计的室内渗滤实验系统由以下三大系统构成,见苯胺渗滤实验设备示意图(图1)。

①污水输入系统:由水源箱1、胶管2、供水瓶3三个部件组成。其中水源箱1和供水瓶3用胶管2相连通,相当于马氏瓶原理。该系统负责把配制好的、代表已污渭河水中所含不同污染组分的“污水”以定水头方式源源不断地供给模拟的“渭河渗滤系统”。

②模拟的“渭河渗滤系统”:由有机玻璃柱5、胶管6、有机玻璃柱7、胶管8和有机玻璃柱9等部件组成。把取自渭河的细粒沉积层装填入有机玻璃柱中,制成模拟的“渭河渗滤系统”,其入口连通“污水输入系统”接纳渭河污水,其出口连通“渗滤水输出采集系统”,“渭河污水”流经模拟的“渭河渗滤系统”过程中,被该系统净化。

③渗滤水输出采集系统:由带刻度的量瓶11组成,量瓶容量不少于2000 mL。该系统负责采集渗滤系统净化后的渗滤液并量测其流量,还肩负着提供净化后的渗滤液送检样的任务。

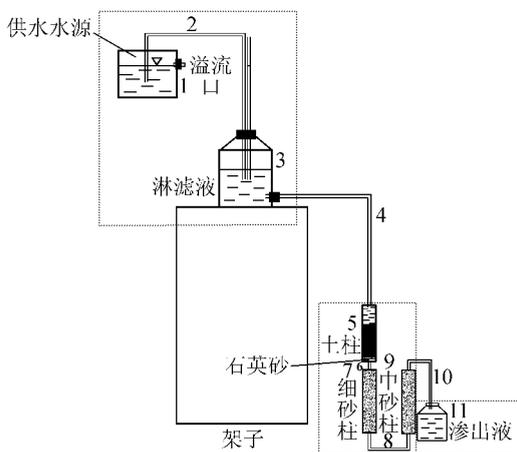


图1 苯胺渗滤实验设备示意图

## 3 苯胺环境行为分析

影响苯胺生物降解的主要因素有微生物种群、环境条件、电子受体<sup>[14-15]</sup>、营养元素等。本次实验以 $\text{SO}_4^{2-}$ 为电子受体进行苯胺的生物降解实验研究。定性分析它通过渭河渗滤系统时的净化程度,最后定量模拟苯胺在 $\text{SO}_4^{2-}$ 为电子受体情况下生物

降解能力。

通过对实验数据的分析,在以 $\text{SO}_4^{2-}$ 为电子受体的情况下,苯胺在渭河渗滤系统中发生了吸附作用和微生物降解作用。

### 3.1 吸附作用<sup>[16-17]</sup>

从渗出液苯胺浓度历时曲线和 $\text{Cl}^-$ 浓度曲线相比(图2)可知,假设苯胺不被沉积物胶体颗粒所吸附,它的浓度曲线应和 $\text{Cl}^-$ 浓度曲线形状一样,但实际上它们的形状不一样。实验开始时,渗出液苯胺浓度很低,是水动力学作用过程。随着实验的进行,苯胺浓度逐渐加大,实验进行到35 d时,苯胺质量浓度最大达到20 mg/L,但还是小于输入液中的苯胺质量浓度(34 mg/L),这就证明了沉积层对苯胺的吸附作用。

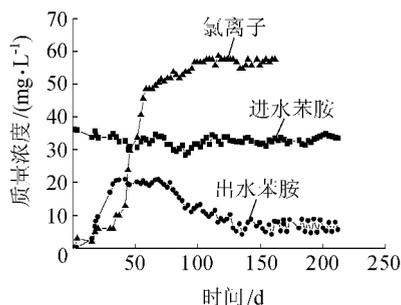


图2 苯胺进出水浓度和氯离子浓度历时曲线

### 3.2 苯胺的生物降解作用

苯胺是有毒有机物质,实验刚开始时系统中不存在降解苯胺的微生物,微生物生长要有一个过程,同时系统环境的pH值也较适合各种微生物的生长,逐渐形成一些能降解苯胺的微生物。当实验进行到20 d左右,系统中的微生物也已经生长繁殖,系统发生苯胺生物降解作用,从渗出液苯胺浓度历时曲线(图3)可以得知,渗出液中苯胺浓度小于输入液苯胺浓度。这时微生物就以苯胺为氮源和碳源降解苯胺。

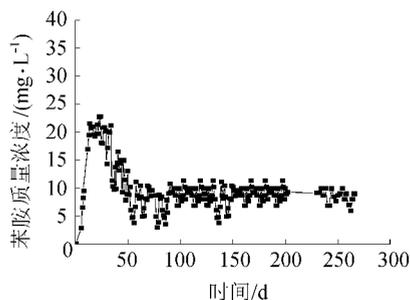


图3 苯胺浓度历时曲线

从渗出液 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ 历时曲线(图4)看,很明显渗出液中的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ (28 mg/L左右)小于输入液中的 $\rho(\text{SO}_4^{2-})$ (84 mg/L左右),说明了苯胺在降解过程中的确以 $\text{SO}_4^{2-}$ 作为电子受体,致使渗出液中的

$\alpha(\text{SO}_4^{2-})$  较低。

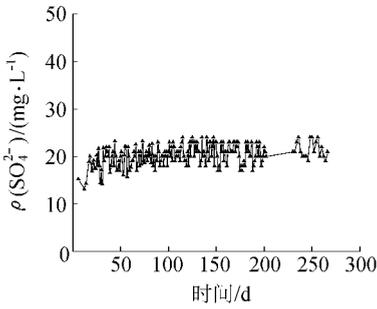


图4 硫酸根离子浓度历时曲线

## 4 数学模拟

### 4.1 定解问题

文中室内模拟的河流渗滤实验都是在均质各向同性、一维稳定流条件下进行的。根据苯胺渗滤实验,苯胺在系统中的环境行为分析结果。苯胺在滑河渗滤系统中经过运移、沉积物颗粒的吸附,以及沉积物的生物降解共同作用的结果,考虑弥散、对流、吸附、生物降解作用,则苯胺在土层中垂直向下迁移的基本方程为

$$R_d \frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} - R_d K_1 C \quad (1)$$

式中: $C$  为质量浓度,  $\text{mg/L}$ ;  $D_L$  为水动力弥散系数,  $\text{m}^2/\text{d}$ ;  $v$  为渗透流速,  $\text{m/d}$ ;  $K_1$  为降解系数,  $\text{d}^{-1}$ ;  $R_d$  为阻滞系数。 $R_d$  通常大于 1, 所以  $R_d$  的客观效果是减弱了溶质的弥散过程, 这意味着吸附现象对弥散过程起着阻滞作用。

式(1)右边第一项是弥散项, 第二项是对流项, 第三项是降解作用项。

在  $t=0$  时开始, 连续输入定浓度的苯胺污染物  $C_0$ , 在  $t=202 \text{ d}$  以后输入液中又加入了  $\text{NO}_3^-$  电子受体, 其实验条件发生了变化。则 202 d 之前的初始条件和边界条件为

$$\left. \begin{aligned} C = (z, t)|_{t=0} &= 0 & 0 \leq z < +\infty \\ C = (z, t)|_{z=0} &= vC_0 & 0 < t \leq t_0 \\ C = (z, t)|_{z=0} &= 0 & t_0 < t < +\infty \\ \lim_{z \rightarrow \infty} C(z, t) &= 0 & 0 \leq t < +\infty \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

### 4.2 求解公式

应用拉普拉斯变换解迁移方程(1), 得解析解为

$$C(x, t) = \begin{cases} C_0 A_1(x, t) & 0 < t \leq t_0 \\ C_0 [A_1(x, t) - A_1(x, t - t_0)] & t_0 < t < +\infty \end{cases} \quad (3)$$

式中的  $A_1(x, t)$  定义为

$$A_1(x, t) = \frac{v}{v+u} \exp\left[\frac{\lambda(v-u)}{2D_L}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{R_d z - ut}{\lambda D_L R_d t}\right]^{1/2} + \frac{v}{v-u} \exp\left[\frac{\lambda(v+u)}{2D_L}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{R_d z + ut}{\lambda D_L R_d t}\right]^{1/2} +$$

$$\frac{v^2}{2D_L R_d K_1} \exp\left[\frac{vz}{D_L} - K_1 t\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{R_d z + vt}{\lambda D_L R_d t}\right]^{1/2} \quad (4)$$

式中  $\lambda = (v^2 + 4D_L R_d K_1)^{1/2}$

只要参数  $v$ 、 $R_d$ 、 $D_L$ 、 $K_1$  确定之后, 即可得到所给初始条件和边界条件下苯胺的确定性迁移方程。这里仅模拟 0~202 d 这一时间段苯胺在  $\text{SO}_4^{2-}$  电子受体的情况下的迁移转化过程。

### 4.3 参数的求解

通过苯胺吸附实验和降解实验求参数, 然后通过动态土柱实验结果求参数的逆问题, 根据最优化理论求解并确定模型中各参数。其中苯胺的各种参数例如吸附系数和降解系数都融到苯胺的迁移方程中去了, 所以可以认为苯胺的各种参数值从 0~202 d 是不变的。

#### 4.3.1 渗透速度 $v$ 的确定

根据苯胺渗滤实验过程中渗出液累积体积与时间变化过程资料确定渗透速度。

根据渗出液累积体积与时间的变化关系(图5), 将曲线的斜率分为  $a$ 、 $b$  和  $c$  三部分。 $a$  段斜率  $Q$  为 1049.83344 mL/d,  $b$  段斜率  $Q$  为 544.01881 mL/d,  $c$  段斜率  $Q$  为 329.67375 mL/d。

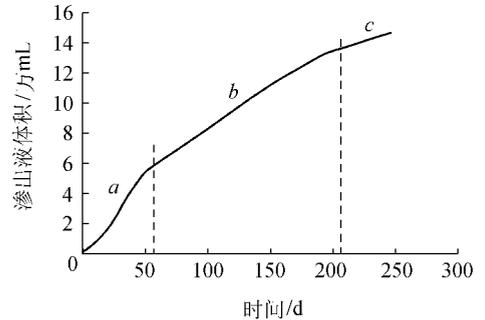


图5 渗出液体积变化曲线

经计算,  $a$  段的渗透速度  $v$  为 0.05941 m/d;  $b$  段的渗透速度  $v$  为 0.030786 m/d;  $c$  段的渗透速度  $v$  为 0.018656 m/d。取 3 个阶段渗透速度的平均值  $v$  为 0.036284 m/d 作为该系统的渗透速度。

#### 4.3.2 动态土柱实验结果求参数

根据苯胺动态土柱试验数据求水动力参数的逆问题, 按最小二乘法寻求一组参数使之满足

$$Q(R_d^*, K_1^*, D_L^*) =$$

$$\sum_{i=1}^n [C_i(R_d, K_1, D_L) - C_i^0]^2 = \min \quad (5)$$

且每个参数满足各自相应的约束条件 ( $R_d > 1$ ,  $D_L > 0$ ,  $K_1 > 0$ )。这样, 可以根据最优化理论确定动态实验条件下的水动力参数, 经计算得  $R_d = 1.5$ ,  $K_1 = 0.035 \text{ d}^{-1}$ ,  $D_L = 0.00811 \text{ m}^2/\text{d}$ 。同时得到最优化拟合的苯胺迁移转化过程曲线(图6), 与实测曲线基

本吻合,为了节省篇幅,这里不再列出模型模拟结果与实测结果的比较,其最大相对误差为32%,平均相对误差为9.3%,说明参数可靠。

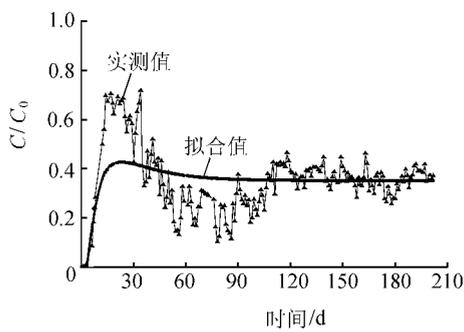


图6 模拟的苯胺相对浓度曲线

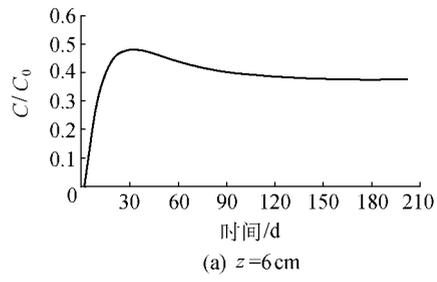
### 4.3.3 求解结果及模型预测

将求得的参数  $D_L$ 、 $R_d$ 、 $u$ 、 $K_1$  代入式(3)和(4)中,即得到苯胺模型的确定迁移预测方程

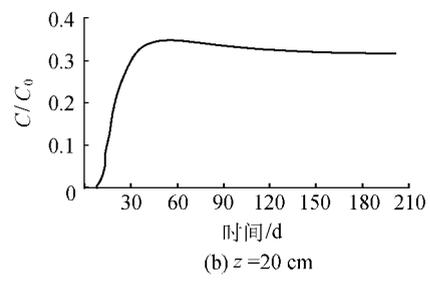
$$\frac{C}{C_0} = 0.4 \exp[-1.118z] \operatorname{erfc}\left[\frac{1.5z - 0.036284t}{\chi(0.012165t)^{1/2}}\right] - 2 \exp[5.5921z] \operatorname{erfc}\left[\frac{1.5z + 0.05442t}{\chi(0.012165t)^{1/2}}\right] + 1.6005 \exp[4.47398z - 0.03381t] \operatorname{erfc}\left[\frac{1.5z + 0.036284t}{\chi(0.012165t)^{1/2}}\right] \quad (6)$$

根据式(6)可以预测土柱中固定点  $z$  处不同时刻  $t$  的苯胺浓度变化曲线,也可以预测  $t$  时刻不同点处苯胺相对浓度的变化情况。

a. 预测方案一。根据求得的苯胺确定性预测方程(6)分别预测了在土柱固定深度  $z = 6 \text{ cm}$  和  $z = 20 \text{ cm}$  处的苯胺相对浓度随时间的变化曲线(图7)。从曲线可以看出苯胺在渭河渗滤系统的迁移转化过程中,共分为三个阶段。第一阶段曲线呈上升阶段,反映了弥散和吸附作用的综合结果,弥散和吸附同

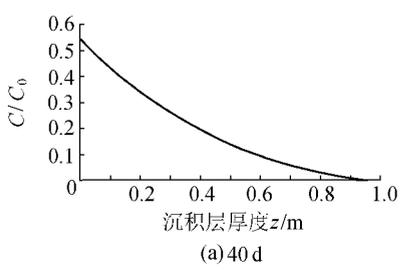


(a)  $z = 6 \text{ cm}$

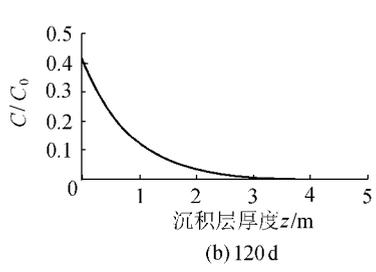


(b)  $z = 20 \text{ cm}$

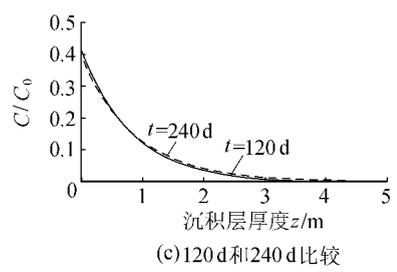
图7 苯胺相对浓度历时变化



(a) 40 d



(b) 120 d



(c) 120 d和240 d比较

图8 苯胺相对浓度与土层深度的关系

时存在,且以弥散为主。这一阶段渗滤系统中降解苯胺的微生物量较少,处于生物生长的延迟期,所以生物降解作用较弱,在弥散的作用下曲线呈上升趋势;第二阶段反映了苯胺的生物降解作用,这一阶段系统中生物处于对数生长期,生物降解作用表现明显,曲线呈现下降趋势;第三阶段生物处于稳定生长期,曲线下降到一定程度,呈现稳定趋势。从模拟结果分析可以看出,苯胺在渭河沉积层中的迁移转化过程,是由弥散、吸附、生物降解三者共同作用的结果。同样从图7可以看出,苯胺在土层深度为6 cm时的生物降解程度低于土层深度为20 cm处的生物降解程度。说明细粒沉积层厚度越大苯胺降解越充分。

b. 预测方案二。根据预测方程式(6)分别预测了  $t = 40 \text{ d}$ 、 $t = 120 \text{ d}$  和  $t = 240 \text{ d}$  苯胺相对浓度随土层深度的变化曲线(见图8)。从预测结果图可以看出, $t = 40 \text{ d}$ 的预测结果和  $t = 120 \text{ d}$  及  $t = 240 \text{ d}$  的预测结果有差别。 $t = 40 \text{ d}$ 时苯胺在沉积层厚度1 m处达到完全降解,而  $t = 120 \text{ d}$  和  $t = 240 \text{ d}$ 时苯胺在沉积层厚度4 m处才完全降解,这与前面的分析结果相一致。渗滤实验中沉积层的厚度仅为12 cm,苯胺没有完全降解是因为沉积层厚度不够。从图8(c)看(假设实验条件没有改变的情况下), $t = 120 \text{ d}$  和  $t = 240 \text{ d}$ 时苯胺在土柱不同深度的降解程度几乎相等,说明苯胺在以  $\text{SO}_4^{2-}$  为电子受体情况下发生生物降解时,与时间关系不大,而与沉积层厚度关系很大,即当沉积层厚度较大时,可以达到  $\text{SO}_4^{2-}$  的氧化还原电位,使苯胺发生彻底降解。

从图8(a)(b)中还可以看出苯胺随地下水迁移速度比较快,经历了80 d前进了3 m,且苯胺相对浓度也降到0,说明淤泥沉积层对苯胺的迁移起到一

定的阻滞作用。

## 5 结 论

通过上述苯胺的物理模拟和数值模拟过程及预测结果可以得出以下结论：

a. 文中采用定性实验分析和定量数学模拟相结合的方法来研究苯胺在河流渗滤系统中的环境行为。

b. 通过分析苯胺渗滤实验结果,苯胺在系统中参与的生物地球化学作用包括吸附作用和生物降解作用。

c. 以  $\text{SO}_4^{2-}$  为电子受体的苯胺渗滤实验中,建立苯胺迁移转化的数学模型,通过苯胺吸附实验及静态降解实验以及最优化理论求参数得到确定性迁移方程,用苯胺迁移方程预测不同时间、不同深度苯胺相对浓度变化曲线,不同预测方案的预测结果也较合理,说明苯胺数学模型和所求参数基本可信,可以用于指导野外实践。

d. 通过室内实验所建立的苯胺数学模型,能对它在沉积层中的迁移和转化进行科学合理的描述,虽然实验数据受限,模型参数可能误差较大,但所反映的基本规律是肯定的,为后续的污染物污染治理研究提供了必要的理论指导。在实际进行苯胺污染的含水层治理时,应增加野外试验如弥散试验等,以修正因尺度效应等因素造成的室内实验结果偏差。

### 参考文献：

- [1] 胡道伟,江振然,刘凌,等.利用超声波促进苯胺生物降解[J].微生物学杂志,2003,23(3):27-28.
- [2] 韦朝海,任源,吴超飞,等.专性好氧菌降解苯胺废水的动力学研究[J].环境科学研究,1999,12(21):15-18.
- [3] JUTTNER F. Elimination of trapezoid odorous compounds by slow sand and river bank filtration of the Ruhr River, Germany [J]. Water Science and Technology, 1995, 31(11):211-217.
- [4] JUTTNER F. Efficacy of bank filtration for the removal of fragrance compounds and aromatic hydrocarbons [J]. Water Resource, 1999, 40(6):123-128.
- [5] DOUSSAN C, LEDOUX E, DETAY M. River-groundwater exchanges, bank filtration, and groundwater quality: ammonium behavior [J]. Applied Science & Technology, 1998, 27(6):1418-1427.
- [6] 王超,李勇,包振琪.河道污染物饱和入渗对沿岸地下水环境影响规律的试验研究[J].水动力学研究与进展:A辑,2002,17(1):17-24.
- [7] 吴耀国,王超,王惠民,等.河流-地下水渗流系统对城市

污水的净化作用及机理[J].环境科学学报,2002,22(1):60-64.

- [8] HISCOCK K M, GRISCHEK T. Attenuation of groundwater pollution by bank filtration [J]. Journal of Hydrology, 2002, 266:139-144.
- [9] JURGEN S. Hydraulic aspects of riverbank filtration——field studies [J]. Journal of Hydrology, 2002, 266:145-161.
- [10] 梁青武,米玉华.排污河道对沿岸地下水水质的影响[J].水资源保护,2000(3):14-16.
- [11] 高宗军,高洪阁,李白英,等.污染河水对地下水化学环境的影响[J].中国地质灾害与防治学报,2002,13(1):89-93.
- [12] WORCH E. Laboratory tests for simulating attenuation processes of aromatic amines in riverbank filtration [J]. Journal of Hydrology, 2002, 266:259-268.
- [13] SCHIRMER M. Biodegradation modeling of a dissolved gasoline plume applying independent laboratory and field parameters [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2000, 46:339-374.
- [14] WILKES H. Anaerobic degradation and carbon isotopic fractionation of alkybenzenes in crude oil by sulphate-reducing bacteria [J]. Organic Geochemistry, 2000, 31:101-105.
- [15] KAVITA G M, DAVID S K. Anaerobic biodegradation of toluene under denitrifying conditions in contaminated groundwater and soil [J]. Journal of Hazardous Materials, 1996, 45:219-232.
- [16] 雷志芳,叶常明.苯胺在水体悬浮颗粒物上吸附特征[J].环境科学,1998(6):70-72.
- [17] 刘凌,崔广柏.吸附对土壤水环境中有机污染物生物降解过程的影响研究[J].水科学进展,2000,11(4):401-407.

(收稿日期 2005-03-14 编辑:高渭文)

## 《水利水电科技进展》征订启事

《水利水电科技进展》由河海大学主办,主要刊登水科学、水工程、水资源、水环境、水管理方面的科技论文,主要栏目有水问题论坛、研究探讨、工程技术、水管理、专题综述、国外动态等,适合与水利、水电、水科学、水工程、水资源、水环境有关的科研、工程、管理人员以及大专院校师生阅读。

本刊由邮局发行,邮发代号 28-244,2007 年每期定价 8 元,全年 6 期共 48 元。可在全国各地邮局订阅,也可直接向编辑部订阅。编辑部地址:210098 南京市西康路 1 号《水利水电科技进展》编辑部。联系电话:025-83786335, E-mail: jz@hhu.edu.cn, http://kkb.hhu.edu.cn