

# 二维电极电解法去除水中硝酸盐试验研究

陈晨, 李亮, 彭阳, 刘玉洁, 杨尚静, 李向楠

(上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093)

**摘要:** 目前硝酸盐污染已经严重影响了地下水水质,对饮用水安全构成了一定威胁。本研究拟采用电化学方法去除水体中硝酸盐,探究其机理、动力学、影响因素及实际地下水处理方法,为地下水脱氮提供参考。研究结果表明:在无氯离子体系下,30.0 mg/L的硝酸盐在2.0 A电流下电解,其一级反应动力学常数为 $0.040\text{ h}^{-1}$ ,产物中54%为氨氮,46%为氮气。在添加300.0 mg/L氯离子条件下电解,一级反应动力学常数为 $0.029\text{ h}^{-1}$ ,其产物主要为氮气。硝酸盐去除速率随着硝酸盐初始浓度和电流增加而增加,随着氯离子浓度增加而略微减少。对实际地下水水样的电解结果表明,20.0 mg/L的硝酸盐在2.0 A、100.0 mg/L氯离子条件下电解,其一级反应动力学常数为 $0.031\text{ h}^{-1}$ ,产物主要为氮气。二维电极电解过程中,硝酸盐扩散至阴极表面速率较慢,电解效率较低。

**关键词:** 电化学方法;  $\text{Cl}^-$ 浓度; 硝酸盐; 地下水水质; 地下水处理

中图分类号: X703.1

文献标识码: A

文章编号: 1672-643X(2014)05-0060-05

## Experiment on removal of nitrate from water by electrolysis with two-dimensional electrode

CHEN Chen, LI Liang, PENG Yang, LIU Yujie, YANG Shangjing, LI Xiangnan

(School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

**Abstract:** The nitrate contamination has greatly affected the quality of groundwater and threatened the safety of drinking water at present. The paper used electrolysis method to removal nitrate in water body, and investigated the mechanism, kinetics, impact factors and treatment method of underground water. The method can provide reference for the removal of nitrate from groundwater. Experiment results showed that when 30.0 mg/L nitrate solution was electrolyzed under 2.0 A, the first order kinetic constant is  $0.040\text{ h}^{-1}$ , and 54% of product is ammonia and 46% of that is gaseous nitrogen under the system without chloride ion. When 300.0 mg/L chloride ion is added into the system, the first order kinetic constant is reduced to  $0.029\text{ h}^{-1}$ , and the main products are nitrogen. Moreover, the removal rate of nitrate is increased with the increase of initial nitrate concentration and current, but decreased with the increase of chloride ion concentration. The treatment of underground by electrolysis showed that when 20.0 mg/L nitrate is electrolyzed under 2.0 A and 100.0 mg/L chloride ion, the first order kinetic constant is  $0.031\text{ h}^{-1}$ , and the main products are gaseous nitrogen. The electrode efficiency of nitrate is lower due to the slow diffusion rate of nitrate to cathode in the process of two-dimensional electrode.

**Key words:** electrochemical method; chloride ion concentration; nitrate; water quality of groundwater; groundwater treatment

在自然环境中,化肥施用、污水灌溉、垃圾粪便、工业含氮废弃物经过降水淋溶等过程形成硝酸盐,造成水体的富营养化。部分饮用水水源地,如地下

水,江河水,湖泊水及其他地表水均受到了严重的氮污染,其中地下水尤为严重。研究表明,地下水和地表水中的氮主要为离子态氮,其中硝酸盐占大部分,

收稿日期:2014-04-15; 修回日期:2014-06-02

基金项目:国家自然科学基金项目(51208299);上海市科学技术委员会基础研究重点课题(11JC1408700);上海理工大学大学生创新创业训练计划(XJ2013198)

作者简介:陈晨(1994-),女,河南开封人,本科生,研究方向为电化学脱氮。

通讯作者:李亮(1983-),男,江苏淮安人,副教授,博士,硕士生导师,主要从事工业水污染控制研究,包括石化废水中难降解有机物的高级氧化处理、生物降解过程以及氨氮的深度去除等。

另外还有氨氮、亚硝态氮和有机氮以及少量溶解性气体形成的氮<sup>[1]</sup>。目前,世界各国对饮用水中的硝酸盐含量都设定了最高限值。如欧盟和世界卫生组织规定的最高极限值为 11.3 mg N/L;美国环境保护署(EPA, Environmental Protection Agency)规定的最高限值为 10.0 mg N/L<sup>[2]</sup>;我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749 - 2006)的要求为 10.0 mg N/L(水源受限地区为 20.0 mg N/L)<sup>[3]</sup>。

随着天然水体中硝酸盐污染日趋严重,水体去除硝酸盐技术受到越来越多研究者的关注。目前对水体中硝酸盐污染的主要方法有:零价铁还原脱氮<sup>[4]</sup>、氢气催化还原脱氮<sup>[5]</sup>、膜分离技术<sup>[6]</sup>、离子交换<sup>[7]</sup>、生物反硝化脱氮<sup>[8]</sup>等。这些方法都有各自的优缺点,零价铁还原法易产生多种副产物,氢气还原法反应条件要求比较严格,膜分离技术产生难以处理的浓盐水,离子交换树脂再生困难,生物反硝化会产生剩余污泥等。因此开发新的水体中硝酸盐去除工艺有重要的理论意义和实际应用价值。本研究采用电化学方法去除水体中的硝酸盐,研究了不同因素对于硝酸盐去除速率的影响,并对地下水的处理进行了探讨,为该工艺的推广应用奠定基础。

## 1 材料与方 法

### 1.1 材料及试剂

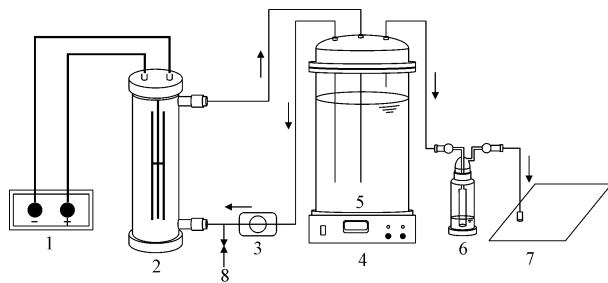
试剂硝酸钠( $\text{NaNO}_3$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )、磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ )、磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )、磷酸二氢钠( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )、碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )等均为分析纯,由国药试剂集团购得。

### 1.2 实验装置与方 法

1.2.1 实验装置 本研究所采用的实验装置如图 1 所示,主要由直流电源 1(上海稳凯电源设备有限公司,型号 WYJ 10A 30V)、电解反应器 2(自制)、蠕动泵 3(保定兰格恒流泵有限公司,型号 LBRE - DJ - FYQ)、磁力搅拌器 4(上海司乐仪器有限公司,型号 S21 - 2)、玻璃容器 5(自制)、洗气瓶 6 和集气袋 7 构成。电解反应器阳极为  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$ ,阴极为铜,极板间距为 1 cm。各部件由乳胶管链接,实验时废水在蠕动泵 3 的驱动下进入电解反应器 2,电解处理后返回玻璃容器 5。电解时产生的气体在经过洗气瓶 6 后进入集气袋 7。洗气瓶 6 中装的是 30% 的硼酸溶液,用以吸收气体中可能含有的氨氮。

1.2.2 实验机理研究 机理探讨采用人工配水进行,体系水量 4L,硝酸钠浓度 30.0 mg/L, pH 值

7.0,电解电流 2.0 A。研究在含氯离子体系(300.0 mg/L)和不含氯离子(0.0 mg/L)体系两种情况下,电解随时间取样,探讨两种情况下电化学还原硝酸盐过程中硝酸盐的去除和产物的生成情况。



1. 直流电源;2. 电解反应器;3. 蠕动泵;4. 磁力搅拌器;  
5. 玻璃容器;6. 洗气瓶;7. 集气袋;8. 取样口

图 1 实验装置

1.2.3 单因素实验研究 实验采用人工配水进行,将一定量化学试剂硝酸钠、氯化钠、硫酸钠等溶解于 4.0 L 去离子水中,并利用 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或 1 M  $\text{NaOH}$  调节溶液的初始 pH 值。硝酸钠用以调节溶液中硝酸盐浓度,氯化钠用以调节溶液中氯离子浓度,硫酸钠用以溶液的调节电导率。磷酸二氢钾、磷酸二氢钠、磷酸等用以配置缓冲溶液,控制体系电解时的 pH 值。不同的实验因素对于电化学去除硝酸盐速率有着明显的影响。本研究考虑了硝酸盐初始浓度、电流、氯离子浓度等因素对于电化学去除硝酸盐的影响。实验采取了单因素研究手段,即研究某一因素影响时保持其它因素的参考值不变。参考条件值为硝酸盐浓度 30.0 mg/L,电流 2.0 A,氯离子浓度 300.0 mg/L。

1.2.4 实际地下水处理研究 地下水水样取自上海松江区泖港镇,处理量为 4.0 L。电解前测定了地下水水样中硬度、氨氮、亚硝态氮、硝态氮、氯离子、pH 值、硫酸根、铁、铝、锌、镍、铜等浓度。电解电流为 2.0 A,电解时随着时间取样测定体系中硝酸盐、氨氮、亚硝态氮、总氮、余氯等的变化情况。

### 1.3 实验分析方法

氨氮的检测采用纳氏试剂比色法,亚硝酸盐的检测采用 N-1-萘基-乙二胺光度法,硝酸盐的检测采用紫外分光光度法。游离氯和总氯采用 DPD(N, N-二乙基-1,4-苯二胺)光度法测定。氯离子浓度由硝酸银滴定法测定。水样的 pH 值和电导率由便携式多探头分析仪(德国 WTW 公司,型号 Multi 350i/SET)测定。总氮由总有机碳/总氮测定仪分析(德国 Jena 公司,型号 multi 3100)。地下水水样的硬度

采用 EDTA 滴定法测量。地下水水样中硫酸盐采用离子色谱法测量(上海 Thermo Fisher 公司, 型号 ICS2100), 铁、铝、锌、镍、铜采用原子吸收光谱法测定(北京普析通用仪器有限责任公司, 型号 TAS-990)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学去除硝酸盐机理

为了探索电化学去除水中硝酸盐的机理, 分别在不添加氯离子(0.0 mg/L)和添加氯离子(300.0 mg/L)两种条件下进行电解去除硝酸盐实验, 结果如图 2(a)和(b)所示。在不添加氯离子条件下, 电解 18 h 后硝酸盐浓度从 29.0 mg/L 下降至 13.9 mg/L, 氨氮浓度从 0.0 mg/L 上升至 8.1 mg/L, 亚硝酸盐始终未检出, 总氮浓度从 29.0 mg/L 下降至 22.0 mg/L。硝酸盐去除率达到 52%, 而总氮去除率为 24%。从这些数据可以计算出去除的硝酸盐有 54% 转化成了氨氮, 其余 46% 可能转化成了含氮气体产物如氮气等。硝酸盐的去除过程可以用一级反应动力学过程来描述, 其一级反应动力学常数为  $0.040 \text{ h}^{-1}$ 。在添加氯离子的条件下, 电解 18 h 后硝酸盐浓度从 31.7 mg/L 下降至 17.0 mg/L, 未检测到氨氮, 亚硝酸盐浓度为 0.6 mg/L, 总氮浓度从 31.8 mg/L 下降至 17.5 mg/L。硝酸盐去除率为 47%, 总氮去除率为 47%, 总氮与硝酸盐同步去除。从这些数据可以推论, 硝酸盐基本上全部生成了含氮的气体产物。硝酸盐去除速率可以近似用一级反应动力学过程来描述, 其一级反应动力学常数为  $0.029 \text{ h}^{-1}$ 。

对比不加氯离子和添加氯离子的电解结果可以

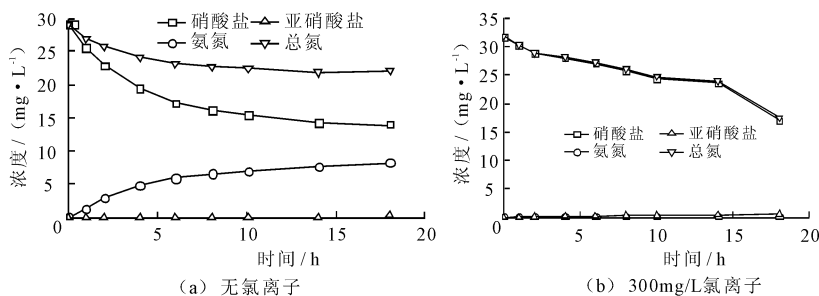


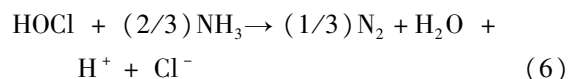
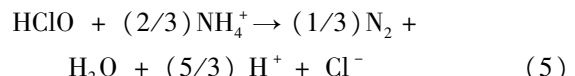
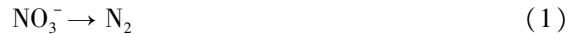
图 2 电化学去除水体中硝酸盐过程中硝酸盐、氨氮、亚硝酸盐及总氮随时间变化曲线

### 2.3 硝酸盐初始浓度对硝酸盐去除率的影响

图 4 显示了在氯离子浓度为 300.0 mg/L, pH 7.0, 电解电流为 2.0 A 条件下, 20.0, 30.0, 50.0, 100.0 mg/L 4 种浓度硝酸盐的电解过程。电解 18 h

发现, 在添加氯离子的条件下硝酸盐降解速率略有降低, 但是总氮去除率有所升高。这主要是由于在不加氯离子的条件下硝酸盐一部分还原为氨氮, 一部分还原为氮气; 而在添加氯离子条件下, 氯离子电解生成次氯酸, 次氯酸具有强氧化性, 与溶液中的氨氮进一步氧化为氮气, 提高了体系中的总氮去除率<sup>[9]</sup>。本研究结果与 Fan Nianwen 等人的研究相符, 即添加氯离子提高了生成氮气的选择性<sup>[10]</sup>。

电化学去除硝酸盐的反应过程如下(1)~(6)所示。



### 2.2 氯离子浓度对硝酸盐去除的影响

在硝酸盐初始浓度为 30.0 mg/L, pH 7.0, 电解电流为 2.0 A 条件下, 不同氯离子浓度对于电解过程的影响如图 3 所示。在氯离子浓度为 0.0, 30.0, 120.0, 225.0 及 300.0 mg/L 的条件下, 经过 18 h 电解后, 硝酸盐浓度分别下降至 13.9, 16.3, 16.8, 17.0 及 17.0 mg/L, 去除率分别为 52%、46%、42%、41% 及 47%。对反应过程进行一级动力学拟合可以发现, 其速率常数分别为 0.040、0.035、0.033、0.030、0.029  $\text{h}^{-1}$ , 速率随着氯离子浓度的增加而略微减小, 其原因可能是  $\text{Cl}^-$  与  $\text{NO}_3^-$  之间存在吸附竞争<sup>[9]</sup>, 从而阻碍了反应的进行。

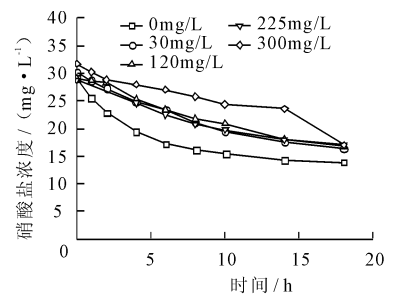


图 3 不同氯离子浓度对电化学去除硝酸盐影响

后, 硝酸盐浓度分别下降至 13.8, 17.0, 25.7 及 26.9 mg/L, 去除率为 28%、47%、48% 及 72%, 硝酸盐去除率随着初始浓度的增加而增大。对图 2 进行一级动力学分析可知, 其一级反应动力学常数分别为 0.

0.022, 0.029, 0.036 及  $0.071 \text{ h}^{-1}$ , 随着初始浓度的增加呈现明显的增加趋势。硝酸根浓度的增加, 增加了反应基质在电极表面的吸附占位, 加快了反应速度, 因此电流效率相应提高。由此可见, 适当提高硝酸盐的初始浓度, 可加快反应速度, 提高增大硝酸盐的去除率<sup>[11]</sup>。

## 2.4 电流对硝酸盐去除速率影响

图5显示了在氯离子浓度为  $300.0 \text{ mg/L}$ , pH 7.0, 硝酸盐初始浓度为  $30.0 \text{ mg/L}$  条件下, 不同电流对于硝酸盐去除速率的影响。4种不同条件下的电流大小分别为 0.5, 1.0, 1.5 及  $2.0 \text{ A}$ , 电解 18 h 后, 体系中硝酸浓度下降至 19.6、19.9、19.2 及  $17.0 \text{ mg/L}$ , 硝酸盐去除率分别为 35%, 34%, 34% 及 46%。对反应过程进行一级动力学拟合可以发现, 其速率常数分别为  $0.021$ 、 $0.022$ 、 $0.024$ 、 $0.029 \text{ h}^{-1}$ , 随着电流增加而增加。对比可知, 在一定范围内, 电流越大, 反应速率越快, 但是效果不是很明显, 速率增加的不多。Li Miao<sup>[12]</sup>等人的研究中, 电流密度范围为  $10 \sim 60 \text{ mA/cm}^2$ , 硝酸盐降解速率几乎不随之增大, 而在  $5 \text{ mA/cm}^2$  时, 硝酸盐的降解速率明显要比  $10 \sim 60 \text{ mA/cm}^2$  时的速率慢。而在 Vanlangendonck<sup>[13]</sup>等人的研究中, 氨氮的氧化速率与电流密度是线性相关的, 电流密度低于  $5 \text{ mA/cm}^2$  时, 次氯酸的产生量会减少, 从而不足以氧化全部的氨氮。因此, 从经济方面考虑, 采用较低的电流会更好。然而在实际运用中, 合适的反应电流值的选择取决于

实际处理条件。

## 2.5 电化学方法去除地下水中硝酸盐研究

电化学方法可以应用于受到污染的地下水处理, 本研究对所取地下水水样进行了初步的水质分析, 结果如表1所示。常规指标如硬度、pH、温度、硫酸盐、铁、铝、锌、镍、铜分别为  $485 \text{ mg CaCO}_3/\text{L}$ 、7.5、 $12.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 、102、0、0、0.55、0、0.005  $\text{mg/L}$ 。氯离子浓度为  $100.0 \text{ mg/L}$ 。水样中氨氮、硝态氮、亚硝态氮及总氮的浓度分别为 0.07、20.0、0.01 及  $20.0 \text{ mg/L}$ , 氮污染以硝态氮为主。

表1 地下水主要水质指标情况  $\text{mg/L}$ ,  $^\circ\text{C}$

参数	硬度	氨氮	硝态氮	亚硝态氮	总氮	氯离子	pH
测量值	485	0.07	20.0	0.01	20.0	100.0	7.5
参数	温度	$\text{SO}_4^{2-}$	Fe	Al	Zn	Ni	Cu
测量值	12.1	102	0	0	0.55	0	0.005

在  $2.0 \text{ A}$  电流条件下对于地下水水样进行电解, 结果如图6所示。经过 18 h 电解后, 体系中氨氮、亚硝态氮、硝态氮及总氮浓度分别为 1.0、0、11.2 及  $12.1 \text{ mg/L}$ , 硝态氮及总氮去除率分别为 44% 及 39%。对硝酸盐进行一级动力学拟合可以发现, 其一级反应动力学常数为  $0.031 \text{ h}^{-1}$ 。在反应前后氨氮含量仅增加了  $0.9 \text{ mg/L}$ , 而亚硝酸盐在整个反应过程中始终没有检测到, 表明氨氮及亚硝酸盐不是主要反应产物。硝态氮去除与总氮去除过程基本吻合, 表明硝酸盐主要被转化为气态含氮产物, 溢出了溶液, 因此体系中总氮含量减少。

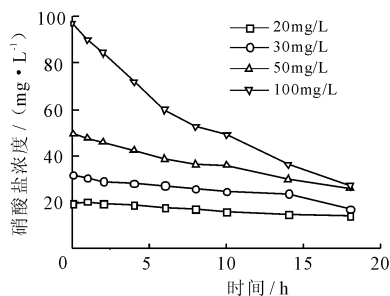


图4 不同硝酸盐初始浓度对于电化学除硝酸盐影响

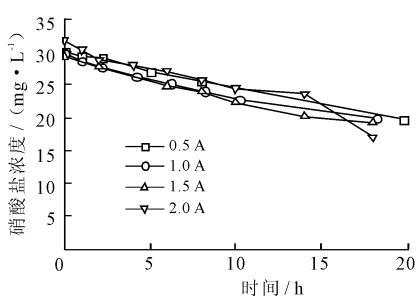


图5 电流对电化学除硝酸盐的影响

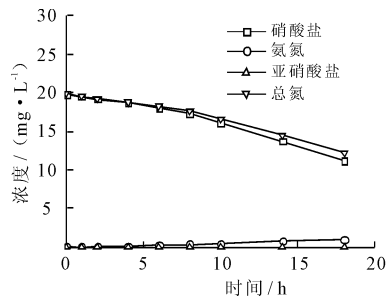


图6 电化学方法去除地下水中硝酸盐研究结果

## 3 结语

随着社会的发展与工农业的进步, 硝酸盐污染已经成为地下水氮污染的主要成分。本研究通过电化学去除水体中硝酸盐的实验, 探讨了其机理、反应动力学、影响因素及实际地下水的处理过程。结果表明, 在阳极为  $\text{RuO}_2/\text{Ti}$ , 阴极为铜的条件下电解过程主要将硝酸盐还原为氨氮和气态产物。在体系中

有氯离子存在条件下, 电解时会生成活性氯, 进一步氧化产物氨氮为氮气。电化学去除硝酸盐过程符合一级反应动力学, 其一级反应动力学常数随着硝酸盐初始浓度及电流增加而增大, 随着氯离子浓度增加而略微减小。对实际地下水的处理结果表明,  $20.0 \text{ mg/L}$  的硝酸盐在经过电解后可以下降到  $11.2 \text{ mg/L}$ , 去除率为 44%, 总氮去除率为 39%。反应前后氨氮及亚硝酸盐浓度均很小, 表明硝酸盐主要被

转化为气态含氮产物,溢出了溶液。在二维电极电解过程中,受到电场的影响,硝酸盐作为一种阴离子,其扩散至阴极的速率非常慢,因此去除效率不高,影响了工艺的实用价值。在今后的研究过程中,应该进一步提高硝酸盐扩散至阴极的速率,提高其电化学还原效率。在阴阳极之间添加阳离子交换膜形成隔膜电解池,可能有助于减少硝酸盐向阳极区扩散,提高阴极区硝酸盐浓度,从而进一步提高硝酸盐在阴极被还原的几率,值得进一步探讨和研究。

### 参考文献:

- [1] 胡筱敏, 叶舒帆, 和英滇, 等. 电解催化还原-氯氧化无害化去除水中硝酸盐氮[J]. 环境科学研究, 2011, 24(5): 533-539.
- [2] Robinson-Lora M A, Brennan R A. The use of crab-shell chitin for biological denitrification: batch and column tests[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(2): 534-541.
- [3] 张岚, 陈昌杰, 陈亚妍. 我国生活饮用水卫生标准[J]. 中国公共卫生, 2007, 23(11): 1281-1282.
- [4] 范潇梦, 关小红, 马军. 零价铁还原水中硝酸盐的机理及影响因素[J]. 中国给水排水, 2008, 24(14): 5-9.
- [5] 崔宝臣, 张富, 徐胜利, 等. 催化还原法去除饮用水中硝酸盐氮研究进展[J]. 应用化工, 2008, 37(9): 1081-1085.
- [6] 曹国民, 盛梅, 迟峰, 等. 反渗透法脱除地下水中硝酸盐的中试试验[J]. 净水技术, 2011, 30(5): 7-10.
- [7] 童桂华, 彭昌盛, 贾永刚, 等. 离子交换树脂去除水中硝酸盐的研究[J]. 工业用水与废水, 2008, 39(4): 73-76.
- [8] 张立辉, 曹国民, 黄海苏, 等. 复合膜生物反应器脱除地下水中硝酸盐的性能[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2011, 37(5): 594-600.
- [9] Reyster D, Bélanger D, Roué L. Nitrate removal by a paired electrolysis on copper and Ti/IrO<sub>2</sub> coupled electrodes - Influence of the anode/cathode surface area ratio [J]. Water research, 2010, 44(6): 1918-1926.
- [10] Fan Nianwen, Li Zhengkui, Zhao Lin, et al. Electrochemical denitrification and kinetics study using Ti/IrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-RuO<sub>2</sub> as the anode and Cu/Zn as the cathode [J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 214(1): 83-90.
- [11] Katsounaros I, Kyriacou G. Influence of nitrate concentration on its electrochemical reduction on tin cathode: Identification of reaction intermediates [J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(17): 5477-5484.
- [12] Li Miao, Feng Chuanping, Zhang Zhenya, et al. Simultaneous reduction of nitrate and oxidation of by-products using electrochemical method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171(1): 724-730.
- [13] Vanlangendonck Y, Corbisier D, Van Lierde A. Influence of operating conditions on the ammonia electro-oxidation rate in wastewaters from power plants (ELONITA? technique) [J]. Water Research, 2005, 39(13): 3028-3034.
- (上接第59页)
- [24] 梅欣佩. 降雨条件下坡面薄层水流水动力学特性试验研究[D]. 西安:西安理工大学, 2004.
- [25] 肖培青, 郑粉莉, 姚文艺. 坡沟系统坡面径流流态及水力学参数特征研究[J]. 水科学进展, 2009, 20(2): 236-240.
- [26] 张小娜, 冯杰, 张超, 等. 不同雨强下土壤大孔隙对坡面流水动力学参数的影响[J]. 河海大学学报(自然科学版), 2012, 40(3): 264-269.
- [27] Sadeghian M R, Mitchell J K. Hydraulics of micro-braided channels: Resistance to flow on tilled soils [J]. Transactions of the ASAE, 1990, 33(2): 458-468.
- [28] 蒋昌波, 隆院男, 胡世雄, 等. 坡面流阻力研究进展[J]. 水利学报, 2012, 43(2): 189-197.
- [29] Abrahams A D, Parsons A J, Hirsch P J. Field and laboratory studies of resistance to interrill overland flow on semiarid hillslopes, Southern Arizona [C] // Overland Flow: Hydraulics and Erosion Mechanics University College. London, 1992: 1-24.
- [30] Noarayanan L, Murali K, Sundar V. Manning's 'n' coefficient for flexible emergent vegetation in tandem configuration [J]. Journal of Hydro-environment Research, 2012, 6(1): 51-62.
- [31] 曾玉红, 槐文信, 张健, 等. 非淹没刚性植被流动阻力研究[J]. 水利学报, 2011, 42(7): 834-838+847.
- [32] 张升堂, 康绍忠. 基于矢量糙率的栅格单元流量分配模型[J]. 水利学报, 2005, 36(11): 1326-1330.