DOI:10.16423/j.cnki.1003-8701.2011.01.002

文章编号:1003-8701(2011)01-0019-04

土壤多孔介质中的一维非线性吸附平流-弥散方程的差分解法

席永慧

(同济大学建筑工程系,上海 200092)

摘　要:研究了一维非线性吸附平流-弥散方程的解问题,用差分方法对Frenndlich吸附模式下的一维平流-弥散方程进行了数值求解。不同吸附指数情况下、不同时间、不同屏障位置上的浓度结果表明:用差分方法求解一维非线性吸附平流-弥散方程,得到的数值结果是合理的,差分格式是收敛的。

关键词:非线性吸附;平流-弥散方程;Frenndlich吸附模式;差分方法

中图分类号:X53　　**文献标识码**:A

Differential Analysis of One-Dimensional Nonlinear Advection-Diffusion Equation

XI Yong-hui

(*Department of Building Engineering, Tongji University, Shanghai* 200092, China)

Abstract: The solution to one-dimensional nonlinear advection-diffusion equation was analyzed in the paper. The numerical solution to one-dimensional nonlinear advection-diffusion equation under Frendlich isotherm was obtained through differential method. The results of concentration at different adsorption indexes, different time and different places in a barrier showed that differential methods used in this paper to solve one-dimensional nonlinear advection-diffusion equation were feasible, and the differential form was convergence.

Keywords: Nonlinear sorption; Advection-diffusion equation; Frendlich isotherm; Differential method

在讨论土壤多孔介质中平流-弥散方程的解时,大多数情况下阻滞系数都假定为常数,即认为污染物在土壤多孔屏障中的吸附是线性的,但事实上,国内外的研究表明:当水溶液污染物浓度较高时,吸附往往是呈非线性的,一般符合Langmuir或Frenndlich模式[1-5]。

对均质的、各项同性、饱和的多孔介质,描述可溶性污染物的一维平流-弥散迁移方程(忽略蜕变过程)可用下式表示[6]:

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}-v\frac{\partial c}{\partial x}-\frac{\rho_d}{n}\frac{\partial s}{\partial t} \tag{1}$$

式中C为污染物的浓度(mg/L),S为吸附相中污染物质量百分率;D为扩散散系数(m^2/s);v为渗流速度(m/s);ρ_d为多孔介质的干密度(kg/m^3);n为多孔介质的孔隙率。

如果吸附是线性的平衡吸附($S=K_dC$(K_d为吸附分配系数,L^3M^{-1})),则方程(1)变为式(2)的形式:

$$R_f\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}-v\frac{\partial c}{\partial x} \tag{2}$$

其中R_f为阻滞系数,$R_{f=1+\rho_b kd/n}$　(3)

方程(2)在不同边界条件、不同初始条件下的解有解析解、半解析解和Laplace转换解。但非线性吸附平流—弥散方程是得不到解析解和Laplace转换解的,只能通过数值方法解,比如利用差分方法,但关于这方面的分析研究鲜有报道。只有Rowe(1995)[7]、Smith and Jaffe(1994)[8]提到过,但都没有进行过详细、具体的分析。作者用差分方程求得了

收稿日期:2010-08-15

基金项目:上海市城乡建设和交通委员会项目(重科2008-006);国家自然科学基金青年基金项目(50708079)

作者简介:席永慧(1965-),女,副教授,工学博士,从事岩土工程研究。

Freundlich 吸附模式下一维平流——弥散方程的解，对不同吸附指数情况下、不同时间、不同屏障位置上的浓度进行了分析，并对差分格式的收敛性进行了分析。

1 一维非线性吸附平流 - 弥散迁移方程及其解

1.1 一维非线性吸附平流—弥散迁移方程

对非线性平衡吸附，S 和 C 的关系可用 Frendlich 等温线(式 4)或 Langmuir 等温度线(式 5)来表示：

$$S=K_fC^{\beta} \tag{4}$$

式中：K_f、β 为 Freundlich 常数，当 $\beta=1$ 时，K_f 相当于 k_d。

$$\frac{C}{S}=\frac{1}{K_LB}+\frac{C}{B} \tag{5}$$

式中 B 为最大吸附量，K_L 为 Langmuir 常数。

将上面两式(式4、5)代入迁移方程(1)，得到的方程的形式同(2)，但Freundlich阻滞系数和Langmuir阻滞系数的表达式分别为：

Freundlich 阻滞系数 $R_f=1+\frac{\rho\beta K_f}{n}C^{(\beta-1)}$ (6)

Langmuir 阻滞系数 $R_f=1+\frac{\rho\beta K_L}{(1+K_LC)^2}$ (7)

对一多孔介质(如土壤)，假设多孔介质服从线性吸附的部分质量所占比例为 θ，符合 Freundlich 吸附的质量部分所占比例为 1-θ，则 S 和 C 之间的关系可用下式表达(smith and Jaffe 1994[9])：

$$S=\theta K_dC+(1-\theta)K_fC^{\beta} \tag{8}$$

相应的阻滞因子表达式变为：

$$R_f=1+\frac{\rho}{n}[\theta K_d+(1-\theta)bK_fC^{(\beta-1)}] \tag{9}$$

如果 θ=1，式(8)简化为式(3)，如果 θ=0，式(8)等同于式(4)。

假设非线性吸附符合 Freundlich 等温线，且假设 θ =0，则一维平流 - 弥散迁移方程为：

$$(1+\frac{\rho K_f}{n}\beta C^{\beta-1})\frac{\partial c}{\partial t}=D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}-\upsilon\frac{\partial c}{\partial x} \tag{10}$$

1.2 一维非线性吸附平流 - 弥散迁移方程的差分解

对式(10)写成差分格式：

$$(1+\frac{\rho K_f}{n}\beta(C_i^k)^{\beta-1})\frac{C_i^{k+1}-C_i^k}{\Delta t}=$$

$$D\frac{C_{i+1}^k-2C_i^k+C_{i-1}^k}{\Delta x^2}-\upsilon\frac{C_i^k-C_{i-1}^k}{\Delta x}C_i^{k+1}-C_i^k=$$

$$\frac{D\Delta t}{\Delta x^2(1+\frac{\rho K_f}{n}\beta(C_i^k)^{\beta-1})}(C_{i+1}^k-2C_i^k+C_{i-1}^k)-$$

$$\frac{\upsilon\Delta t}{\Delta x(1+\frac{\rho K_f}{n}\beta(C_i^k)^{\beta-1})}(C_i^k-C_{i-1}^k) \tag{11}$$

定义

$$R_i^k=1+\frac{\rho K_f}{n}\beta(C_i^k)^{\beta-1}$$

则

$$C_i^{k+1}=C_i^k+\frac{D\Delta t}{\Delta x^2R_i^k}(C_{i+1}^k-2C_i^k+C_{i-1}^k)-\frac{\upsilon\Delta t}{\Delta xR_i^k}(C_i^k-C_{i-1}^k)$$

$$C_i^{k+1}=C_i^k+\frac{D\Delta t}{\Delta x^2R_i^k}(C_{i+1}^k-2C_i^k+C_{i-1}^k)-\frac{\upsilon\Delta t}{\Delta xR_i^k}(C_i^k-C_{i-1}^k)$$

$$C_i^{k+1}=C_i^k+\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\frac{D}{R_i^k}C_{i+1}^k+\frac{\Delta t}{\Delta x^2}(-\frac{2D+\upsilon\Delta t}{R_i^k})C_i^k+$$

$$\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\frac{D+\upsilon\Delta t}{R_j^k}C_{i-1}^k \tag{12}$$

边界和初始条件假设为：

$$\begin{cases}C(x,\ 0)=C_b\\ \frac{\partial C(l,\ t)}{\partial x}=0\\ C(0,\ 1)=C_0\end{cases} \tag{13}$$

式(13)要求 $C_0>C_b$，C_0 是污染源的浓度值，保持不变；C_b 是迁移发生前，屏障中本身存在的该物质的浓度，或称污染物浓度背景值。

$$\begin{Bmatrix}C_1\\C_2\\M\\C_i\\M\\C_{N-2}\\C_{N-1}\end{Bmatrix}^k=\begin{Bmatrix}C_1\\C_2\\M\\C_i\\M\\C_{N-2}\\C_{N-1}\end{Bmatrix}^k+$$

$$\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\begin{bmatrix} & -(2D+\upsilon\Delta x)/R_1^k & D/R_1^k & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\ & (D+\upsilon\Delta x)/R_2^k & -(2D+\upsilon\Delta x)/R_2^k & D/R_2^k & 0 & 0 & 0 & 0\\ & 0 & \Lambda & \Lambda & \Lambda & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & (D+\upsilon\Delta x)/R_i^k & -(2D+\upsilon\Delta x)/R_i^k & D/R_2^k & 0 & 0\\ & 0 & 0 & 0 & \Lambda & \Lambda & \Lambda & 0\\ & 0 & 0 & 0 & 0 & (D+\upsilon\Delta x)/R_{N-2}^k & -(2D+\upsilon\Delta x)/R_{N-2}^k & D/R_{N-2}^k\\ & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & (D+\upsilon\Delta x)/R_{N-1}^k & -(D+\upsilon\Delta x)/R_{N-1}^k\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}C_1\\C_2\\M\\C_i\\M\\C_{N-2}\\C_{N-1}\end{Bmatrix}^k$$

$$+\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\begin{Bmatrix}(D-\nu\Delta x)C_0\\0\\M\\C_i\\M\\0\\0\end{Bmatrix}$$

将上述差分的结果(式 12)写成矩阵形式如下：

对边界条件和初始条件的差分如下：

$C_i^0=C_b$ $C_0^k=C_0$ $C_i^k=C_{i-1}^k$

2 非线性吸附演算例子

为了说明一维非线性吸附平流 - 弥散方程用

差分法计算的可行性，考虑一假想的有限厚度的多孔介质屏障。假设屏障的厚度 L=1，屏障的孔隙率 n=0.5，背景浓度值 C_b=0.000 1，污染物的 c 浓度 C_0=1.0，渗流速度 v =0.005 m/a，扩散系数为 D=0.005 m²/a。Freundlich 吸附指数 β 分别考虑 3 种情况：0.5, 1, 1.5。

本文对上面的矩阵用 fortran 语言编制了程序。用该程序，计算了任意时间，屏障内不同位置上污染物的浓度。图 1 为 0.5, 1, 1.5 三种吸附指数情况下，时间 t 分别为 10 年、50 年和 100 年时，屏障内不同位置上污染物的浓度。

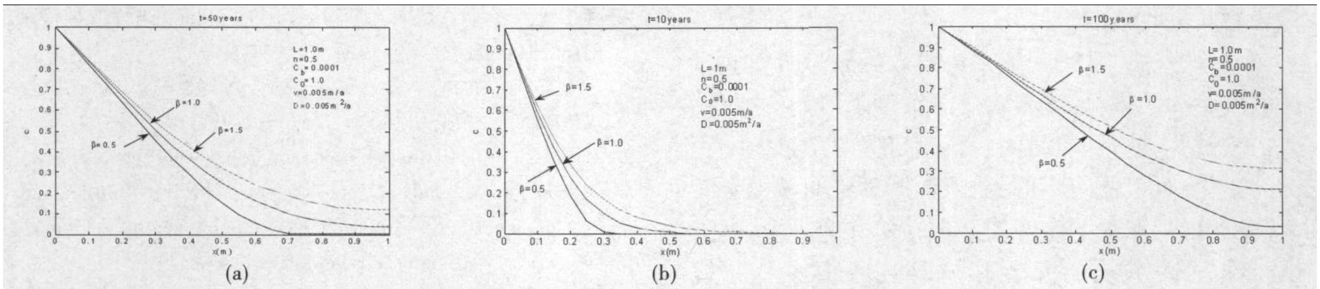

图 1　不同时间、不同吸附指数 β 时的 c ~ x 曲线

用程序还可计算任意位置上，污染物的浓度随时间的变化规律。这里列出了靠污染源(x=0.05 cm)、屏障中间 (x=0.5 L)及屏障出口(x=L)3 个位置上的计算结果(见图 3)。

3　算例结果讨论

从图 1 中看出：(1)对于固定的时间 t, 污染物迁移进入屏障内的浓度随着距离的增大而减小，如迁移进行到 50 年时, 屏障内的污染物浓度, 在 β =1.5 情况下, x=0.1 m、0.5 m、1.0 m 位置处分别是 0.82、0.33、0.12；(2)对一固定的时间 t，屏障内任一位置的浓度随着吸附指数的增大是增大的，这在图 1(a)、(b)、(c)中反映都明显。必须注意特征(2)只在 C_0=1.0 时成立，如 C_0=100, 屏障内任一位置的浓度随着吸附指数的增大是减小的，见图 2。

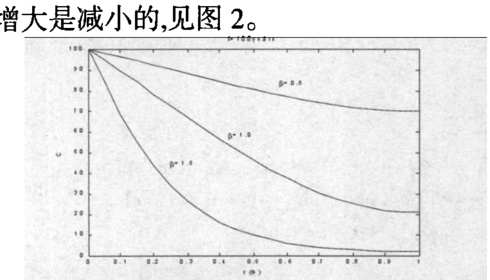

图 2　C_0=100 时不同吸附指数 β 时的 c ~ x 曲线

从图 3 可看出：(1)对一固定的位置，浓度随时间的增大而增大；(2)对一固定的位置，浓度随着吸附指数的增大是增加的。从图 3(a)中看出，浓度在紧靠污染源一侧，任何吸附指数情况下，到一定时间(图中约 50 年)时，污染物的浓度都趋于一接近源浓度的常数值。比较图 3(a)、(b)、(c)3 个图，可发现：吸附指数 β 的大小对浓度的影响，在离污染源越远处，影

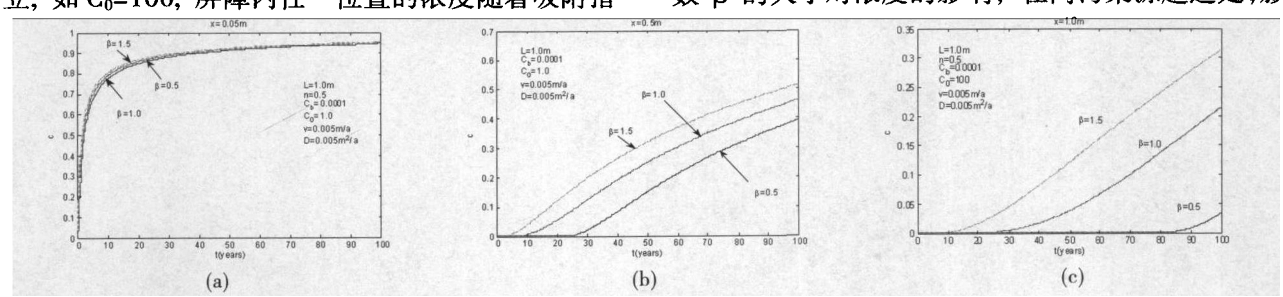

图 3　多孔屏障不同位置、不同吸附指数 β 时的 c ~ t 曲线

响越大。必须注意特征(2)只在 C_0=1.0 时成立，如 C_0=100, 屏障内任一位置的浓度随着吸附指数的增大是减小的，见图 4。

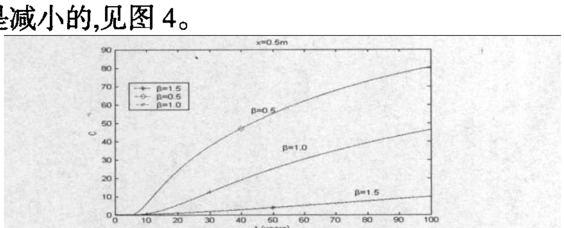

图 4　C_0=100 时在 x=0.5 m 处 c~t 曲线

关于差分格式的收敛性。这里对于迁移方程(式 10)的解是采用了显式差分格式(式 12)，要使其解收敛，必须 $\frac{\Delta t}{\Delta x^2}\frac{D}{R_i^k}\leqslant\frac{1}{2}$，本文计算中，取 $\Delta t=10^{-4}$, $\Delta x=5\times10^{-2}$, D=0.005 m²/a, $R_i^k\geqslant1$, 能满足收敛的条件。数值计算结果证明了这一点。

4　结　论

本文对目前还少有人研究的多孔介质中的一维

非线性吸附平流－弥散方程进行了分析，并假设Freundlich 吸附模式，用差分方程求得了模型的数值解，对不同吸附指数情况下、不同时间、不同屏障位置上的浓度进行了分析,并绘制了图表。计算结果表明:本文使用的差分方法,得到的结果是合理的，差分格式是收敛的。

差分方法，从理论上来讲可以用来分析实验室扩散试验的结果,如测定污染源浓度随时间的变化，或扩散试验进行一段时间后，测定屏障中浓度随距离的变化。可以假定不同的参数,用理论曲线拟合实验数据,得到匹配的参数值。但在实际应用中,由于反应性(活性)物质的模型还不成熟,另外 θ (服从线性吸附的部分质量所占比例)的确定比较困难,限制了差分方法在非线性吸附平流－弥散方程中的应用，因此对于差分模型用于反应性屏障系统值得进一步研究。

参考文献:

[1] Bradio H H. Vertical Barriers with increased Sorption Capacities [A]. International Contaminant Technology Conference [C]. Florida:[sn], 1997: 645-651 .

[2] Weng C H. Removal of Nickel (Ⅱ) from Dilute Aqueous Solution by Sludge-Ash [J]. Journal of Environmental Engineering. 2002, 128(8): 716-722 .

[3] Bereket G, Aroguz A Z, Ozel M Z. Removal Of Pb(Ⅱ), Cd(Ⅱ), Cu (Ⅱ), and Zn (Ⅱ) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 187, 338-343 .

[4] 席永慧,胡中雄．粉煤灰及膨润土等对 Cd^{2+} 吸附性能的比较研究[J]．农业环境科学学报,2004,23(5):930-934 .

[5]. 席永慧,赵 红,胡中雄．粉煤灰、粘土、膨润土等对 Zn^{2+} 的吸附试验研究[J]．岩土力学,2005,26(8):96-99,114 .

[6] Rabideau A J. Section 10: Contaminant transport modeling [A]. Rumer and Mitchell ed., Assessment of Barrier Containment Technologies [C]. International Containment Technology Workshop. Baltimore, Maryland, 1999: 247-299 .

[7] Rowe R K, Booker J R . Clayey Barrier System for Waste Disposal Facilities [M]. E&FN spoon, London.1995 .

[8] Rowe R K. Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium: 1 Contaminant migration through groundwater the role of modeling in the design of barrier [J]. Can. Geotech. J. , 1988,25: 778-798 .

[9] Rowe R K. Eleventh Canadian Geotechnical Colloquium: 1 Contaminant migration through groundwater the role of modeling in the design of barrier [J]. Can. Geotech. J. 1988, 25: 778-798 .