

基于微分方程和非线性动力学的水源污染机理分析

王文跃

辽宁师范大学数学学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2023年5月21日; 录用日期: 2023年6月22日; 发布日期: 2023年6月30日

摘要

河水流经地表时会渗入地下, 补给地下水。一旦河流被污染往往在较短时间内导致下游河流或傍河水源受到污染。因此分析河流-地下水系统中有机污染物的对流、弥散和吸附机理具有重要理论意义和社会机制。本文用对流、弥散和吸附的综合微分方程, 分析了有机污染物的行为过程。用Linear和Langmuir等温吸附模型结合的双模式函数建立等温非平衡吸附试验模型, 用非线性动力学吸附方程描述吸附过程。其次针对一般等温线性吸附模型进行适当优化, 对数据进行Matlab最小二乘法数值拟合, 借助有限差分法和Matlab软件得出了模型在有机污染物对流、弥散时的解, 即污染物浓度与距离和时间之间的关系三维视图以及污染物扩散逐渐缓慢的结论。

关键词

微分方程, 非线性动力学, 对流、弥散、吸附模型

Analysis of Water Source Pollution Mechanism Based on Differential Equations and Nonlinear Dynamics

Wenyue Wang

School of Mathematics, Liaoning Normal University, Dalian Liaoning

Received: May 21st, 2023; accepted: Jun. 22nd, 2023; published: Jun. 30th, 2023

Abstract

When river water flows through the surface, it seeps into the ground and recharges groundwater.

Once a river is polluted, it often leads to the contamination of downstream rivers or adjacent water sources within a short period of time. Therefore, it is important to analyze the convection, dispersion and adsorption mechanisms of organic pollutants in the river-groundwater system with theoretical significance and social mechanism. In this paper, the behavioral processes of organic pollutants are analyzed using the integrated differential equations of convection, dispersion and adsorption. The isothermal non-equilibrium adsorption test model is established with a dual-mode function combining Linear and Langmuir isothermal adsorption models, and the adsorption process is described by a nonlinear kinetic adsorption equation. Secondly, appropriate optimization was carried out for the general isothermal linear adsorption model, and the data were fitted numerically by Matlab least squares method, and the solution of the model at convection and dispersion of organic pollutants was derived with the help of finite difference method and Matlab software, *i.e.*, the three-dimensional view of the relationship between pollutant concentration and distance and time, as well as the conclusion that the pollutants diffuse gradually and slowly.

Keywords

Differential Equations, Nonlinear Dynamics, Convection, Dispersion and Adsorption Models

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

河流对地下水的影响直接而显著。当河流补给地下水时，若河流受到污染，将会导致地下水及沿河分布的附近水源不同程度的受到污染，这会严重影响工农业的正常运作、社会经济的发展和饮水安全。在所有污染物中，有机污染物是最难控制且对地下水造成最大危害的。因此，研究有机污染物在河流-地下水系统中的行为特征具有重要的理论意义和实际价值。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受到一系列物理过程的影响，包括对流迁移、水动力弥散、吸附和阻塞，以及化学反应过程和生物转化过程等[1]。了解这些特征对于制定有效的策略，管理和减轻有机污染物对河流-地下水系统的影响至关重要。

2. 微分方程分析河流-地下水有机污染物对流、弥散及吸附

2.1. 参数试验

首先，通过试验测得河流-地下水系统中某有机污染物的对流、弥散有关系数见表 1。

Table 1. Convection and dispersion test parameters

表 1. 对流、弥散试验参数

平均孔隙流速 u	地下水渗流流速 v	渗透系数 k	弥散系数 D	含水层样品的干密度 ρ	孔隙度 n
38.67 cm/d	5.01 cm/d	6.32 m/d	0.38 cm ² /min	1.67 g/cm ³	37.5%

使用四种不同河流沉积物对初始浓度为 0.5 mg/L 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列于表 2。

Table 2. The liquid and solid phase concentrations of an organic substance in the adsorption system of X section of the river at different times (liquid: mL/L, solid: mg/Kg)**表 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)

时间	S1		S2		S3		S4	
	液相	固相	液相	固相	液相	固相	液相	固相
0	0.495		0.495		0.495		0.495	
0.5	0.355	2.30	0.401	1.84	0.225	3.60	0.367	2.18
1	0.312	2.73	0.327	2.58	0.086	5.09	0.284	3.01
1.5	0.305	2.80	0.280	3.05	0.080	5.05	0.224	3.61
2.0	0.310	2.75	0.246	3.39	0.078	5.07	0.195	3.90
2.5	0.214	2.71	0.255	3.30	0.068	5.17	0.174	4.11
3.0	0.325	2.60	0.269	3.16	0.085	4.80	0.185	4.00
4.0	0.353	2.32	0.186	2.99	0.093	4.30	0.202	3.83
7.0	0.360	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	2.20	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

2.2. 对流模型

对流迁移是指污染物在地下水中随着水流的运动而移动的过程[2]。水动力弥散是指污染物在地下水由于水流的不均匀性而发生的扩散现象。吸附是指污染物在地下水与土壤或岩石颗粒表面发生化学或物理吸附的过程。地下水渗流场是指地下水在地下岩土中的流动状态和分布情况。地下水渗流场通常由多个水文地质单元组成,每个单元具有不同的水文地质特征,如渗透性、孔隙度、水头等[3]。

在河流地下水系统中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、化学反应过程以及生物转化过程等。综合考虑了对流、弥散及吸附的过程,依据微分方程对有机污染物的行为特征进行描述与评价。

1) 对流模型: 对流是指物质在流体中的移动,其速度受到流体速度和浓度梯度的影响。对流模型通常使用 Navier-Stokes 方程来描述流体的运动,同时考虑质量守恒方程和动量守恒方程[4]。

2) 弥散模型: 弥散是指物质在流体中的扩散,其速度受到浓度梯度和分子扩散系数的影响。弥散模型通常使用 Fick 定律来描述物质的扩散,同时考虑质量守恒方程和动量守恒方程。

3) 吸附模型: 吸附是指物质在固体表面上的吸附作用,其速度受到吸附速率和解吸速率的影响。吸附模型通常使用 Langmuir 等温吸附模型或 Freundlich 吸附模型来描述吸附过程,同时考虑质量守恒方程和动量守恒方程[5]。

假设地下水渗流场为各向同性均质的稳态流,那么地下水渗流场中的水流方向和速度在空间上是均

匀分布的，且在任何方向上的渗透性都相同，即各向同性。同时渗流场是稳态的，即水流的速度和方向不随时间变化而变化，稳态流的特点是流量守恒，即在任何一个截面上，进入该截面的水量等于流出该截面的水量。

影响吸附过程的主要因素是吸附能力及吸附解吸的动力学机制，它们都会受到污染物的浓度、沉积物自身的微观结构、物理化学性质和地下水含水层的分布、饱和程度、化学成分、数量等因素影响，本文剔除冗余因素，只考虑土壤和岩石对有机污染物浓度的影响。

Navier-Stokes 方程是描述流体运动的基本方程之一，它可以用来描述流体的速度、压力、密度等物理量随时间和空间的变化规律[6]。Navier-Stokes 方程可以用来研究各种流体现象，如水流、气流、血液流动等。Navier-Stokes 方程的一般形式为：

$$\rho \left(\frac{\partial v}{\partial t} + v \cdot \nabla v + \mu \nabla^2 v \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 v$$

其中， ρ 是流体的密度， v 是流体的速度， p 是流体的压力， μ 是流体的粘度。这个方程描述了流体的运动规律，它包含了质量守恒、动量守恒和能量守恒三个方面的内容。通过求解流体的速度、压力、密度等物理量的变化来描述流体的运动。在流弥散模型中，流体被看作是由无数微小的流体粒子组成的，这些粒子在流体中运动并相互作用，从而导致流体的宏观运动。

2.3. 对流、弥散模型

对流弥散模型的求解方法主要有两种：拉格朗日方法和欧拉方法[7]。拉格朗日方法是以流体粒子为基础，跟踪每个粒子的运动轨迹，通过求解每个粒子的速度、位置等物理量的变化来描述流体的运动。欧拉方法则是以流体质点为基础，通过在空间中建立网格，求解网格上的速度、压力、密度等物理量的变化来描述流体的运动[8]。本文通过欧拉法来创建模型，欧拉对流弥散模型其表达式为：

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

其中， C 是污染物浓度， t 是时间， v 是流体速度， D 是扩散系数。该方程描述了污染物浓度随时间和空间的变化，第一项表示浓度随时间的变化，第二项表示浓度随流体速度的变化，第三项表示浓度随扩散的变化。其中还应该满足如下的边界条件和初始条件：

$$\begin{cases} C(x) \Big|_{x=0} = C_0 \\ \lim_{x \rightarrow \infty} C(x) = 0 \end{cases}$$

这里的 C_0 代表了污染物的初始浓度。欧拉对流弥散模型方程是一个非线性偏微分方程，它的求解非常困难。目前还没有一种通用的方法可以求方程的解析解，因此，通常采用数值方法来求解这个方程。根据 Laplace 微分方程数值解法，可以得到浓度 $C(x,t)$ 的解析式为：

$$C(x,t) = C_i + \frac{C_0 - C_i}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \mu t}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{ux}{D} \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \mu t}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

其中 $\operatorname{erfc}()$ 为余误差函数，其表达式为 $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$ 。

2.4. 对流、弥散及吸附综合模型

不同的吸附规律，在溶质迁移过程中均有不同的阻滞系数(R)的表达式。在稳态一维饱和流条件下以及各向同性多孔介质中，污染物在运移过程中只发生对流、弥散作用时可以表达为：

$$n \frac{\partial C}{\partial t} = Dn \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x}(vC)$$

在运移过程中如果是反应性溶质，除发生对流、弥散作用外还将发生吸附作用，此时运移过程的环境行为规律可以表达为：

$$n_s \rho \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = Dn \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x}(vC)$$

其中 C 为液相中污染物浓度，单位 mg/L ； t 为时间，单位 min ； D 水力弥散系数，单位 cm^2/min ； v 为渗透流速，单位 cm/min ； n_s ——含水层中介质的体积分量； ρ 为含水层中介质的密度，单位 g/cm^3 ； n 是多孔介质的孔隙率； S 是介质对污染物的单位吸附量，单位 mg/kg 。

上式中的介质对污染物的吸附量的解可由等温吸附表达式求出。依据不同的等温吸附表达式，可转化为：

$$Rn \frac{\partial C}{\partial t} = Dn \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x}(vC)$$

$$R \text{ 为阻尼系数, } R = 1 + \alpha \frac{\rho}{n} K_d + \beta \frac{\rho}{n} S_0 b \frac{1}{(1+bC)^2}。$$

3. 非线性动力学分析河流 - 地下水有机污染物迁移转化机理

3.1. 等温非平衡吸附试验模型

河流 - 地下水进行吸附包括非平衡和平衡吸附两方面[9]。研究表明固相介质对有机污染物的吸附过程是一个快速且非平衡的过程，本文使用一级吸附动力学方程或吸附解吸可逆的非线性动力学吸附方程描述这个过程。

由图 1 可以看出，四种介质对该有机物的吸附速率曲线相似，在短时间内都快速增加至最高值，然后又快速降低，直至达到表观平衡。介质 3、4 的吸附量明显高于介质 1、2。

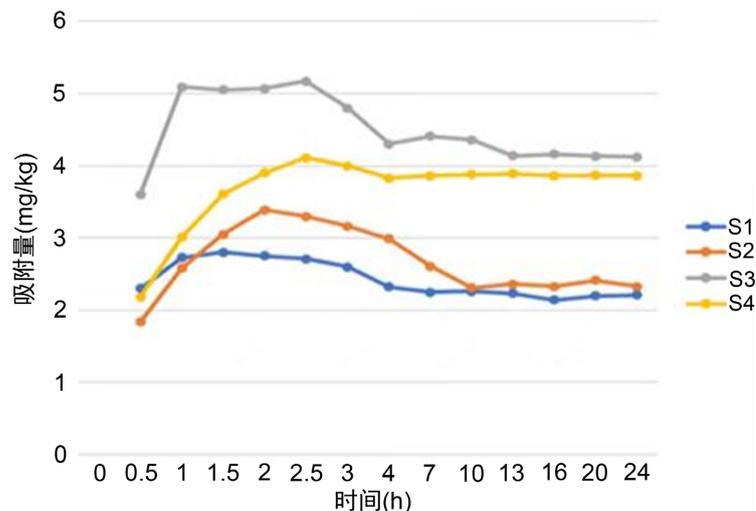


Figure 1. The adsorption process of certain organic matter on four sediments of river X section

图 1. 某有机物在河流 X 段四种沉淀物上的吸附过程

不同类型沉淀物对该有机物的吸附试验所得参数见表 3。

Table 3. Parameters obtained from adsorption tests of different types of precipitates on this organic matter
表 3. 不同类型沉淀物对该有机物的吸附试验所得参数

	最大吸附浓度 (mg/kg)	达到最大吸附量所用时间 (h)	平衡时样品吸附浓度 (mg/kg)	平衡吸附所用时间 (h)
S1	2.80	1.5	2.25	7.0
S2	3.39	2.0	2.31	10
S3	5.17	2.5	4.14	13
S4	4.11	2.5	3.86	7.0

结果表明, 不同类型沉淀物对该有机物的吸附均经历了从快速吸附期和慢速平衡期两个阶段。介质 S1 在 1.5 小时内, 介质 S2 在 2.0 小时内吸附量快速增加直至到最大值, 分别为吸附总量的 56.57% 和 68.48%, 平衡时理论吸附量的 1.24 和 1.47 倍。

吸附过程中出现快速增加然后又快速降低, 主要原因可能在于吸附的开始阶段, 液相、固相之间该有机物的浓度相差较大, 根据渗透压原理, 有机物会从高浓度的液相快速向低浓度的固相迁移, 且介质中的大量孔隙又较强的毛细凝结作用, 使得有机物向固相介质上不断迁移直至达到饱和, 这只是短暂地分配现象, 并不是真正的平衡。随着时间的延长, 开始快速解吸, 并伴随着弥散作用使有机物向液相迁移直至最终的、真正的平衡。该现象似乎说明控制有机物在固相和液相间分配的主要因素是孔内充填或毛细凝结作用在吸附过程中起很大的作用。吸附经过 2 h 达到最大值, 10 h 后进入慢速平衡期, 吸附与解吸同时发生, 并随着时间的延长, 吸附量趋于稳定。介质 3、4 在快速吸附期内。单位介质吸附量需要 2.0 到 3.0 小时增长到最大, 此时有机物向固相聚集, 吸附速率大于解吸速率, 直至最大吸附量。经过 13 h 后进入慢速平衡期, 吸附和解吸作用同时发生, 之后随着时间的延长, 吸附量趋于稳定。

3.2. 等温平衡吸附试验模型

研究表明固相介质对有机污染物的等温平衡吸附过程遵循一定规律, 所以我们可以用等温吸附模型描述污染物在被吸附达到平衡状态时, 固相介质上的吸附量与液相浓度之间的关系。等温吸附模型一般分为三种形式: 一般等温线性吸附(Linear)、Freundlich 等温吸附模型及 Langmuir 等温吸附模型[10]。

一般等温线性吸附(Linear):

$$S = K_d C$$

其中 S 是吸附平衡时单位介质的吸附量, C 是吸附平衡时液相浓度, K_d 是吸附系数。

Langmuir 等温吸附:

$$S = \frac{S_0 b C}{1 + b C}$$

其中 S_0 是固相介质吸附的最大容量, b 是吸附表面亲和性常数。

结合 Linear 和 Langmuir 等温吸附模型的特点, 根据吸附起主导作用的类型赋予不同权重系数, 建立双模式函数:

$$S = \alpha K_d C + \beta \frac{S_0 b C}{1 + b C}$$

其中 S 是介质的单位吸附量, K_d 是吸附系数, C 是吸附平衡时液相的污染物浓度, S_0 是固相介质的单位最大吸附量, b 是吸附表面亲和性常数, α 和 β 是权重系数。利用 Matlab 最小二乘法数值拟合来预测试验结果如图 2。

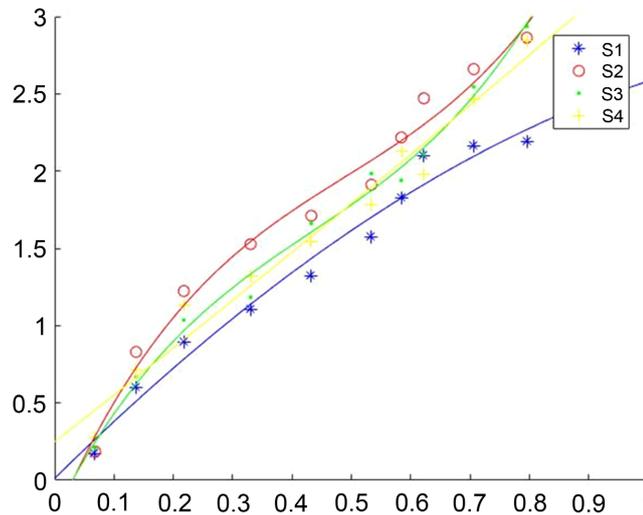


Figure 2. Isothermal adsorption lines of four media and an organic matter adsorption system
图 2. 四种介质与某有机物吸附体系的等温吸附线

3.3. 等温吸附模型在有机污染物对流、扩散时的求解

通过大量实验可以得出单位吸附量 S 和吸附系数 K_d ，并设定 α 和 β 权重系数可以得出对应的阻尼系数 R ，将 R 代入等温吸附表达式得到：

$$\begin{cases} Rn \frac{\partial C}{\partial t} = Dn \frac{\partial^2 C}{\partial t^2} - \frac{\partial}{\partial x}(vC) \\ \text{初始条件: } C(x)|_{x=0} = C_0 \\ \text{边界条件: } \lim_{x \rightarrow \infty} C(x) = 0 \end{cases}$$

浓度 $C(x,t)$ 的解析式为：

$$C(x,t) = C_i + \frac{C_0 - C_i}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x-ut}{Rn2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left(\frac{ux}{RnD} \right) \times \operatorname{erfc} \left(\frac{x+ut}{Rn2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

3.4. 等温吸附模型在有机污染物对流、弥散时的求解

首先，通过试验测得四种自然界最常见的有机污染物 S1, S2, S3, S4 在 24 小时的等温平衡吸附试验结果见表 4。

Table 4. Concentration of certain organic matter in liquid and solid phases after 24 hours of isothermal equilibrium adsorption in section X of the river (liquid: mL/L, solid: mg/Kg)

表 4. 河流 X 段等温平衡吸附 24 h 后液、固相中某有机物浓度(液：mL/L，固：mg/Kg)

初始浓度	S1		S2		S3		S4	
	液相	固相	液相	固相	液相	固相	液相	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	0.2150	1.102	0.1725	1.527	0.2068	1.184	0.1931	1.321

Continued

0.4324	0.2951	1.323	0.2563	1.711	0.2614	1.660	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	0.3374	2.218	0.3852	1.940	0.3568	2.124
0.6222	0.4547	2.100	0.3701	2.471	0.4065	2.107	0.4195	1.977
0.7062	0.4852	2.160	0.4352	2.660	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

将这四种有机污染物 S1, S2, S3, S4 24 小时后的固相平衡浓度值平均, 得出自然界中某一水域中的介质的单位吸附量 S 和吸附系数。将单位吸附量 S 和吸附系数 K_d 代入双模式函数并设权重系数 $\alpha = \beta = 0.5$, 得出阻尼系数 $R \approx 0.593$ 。

根据上述的对流、弥散及等温吸附模型, 基于有限差分法和推导的浓度 $C(x, t)$ 的解析式, 得出如下的污染物浓度和距离的关系二维视图 3, 污染物浓度与距离和时间的关系三维视图 4。

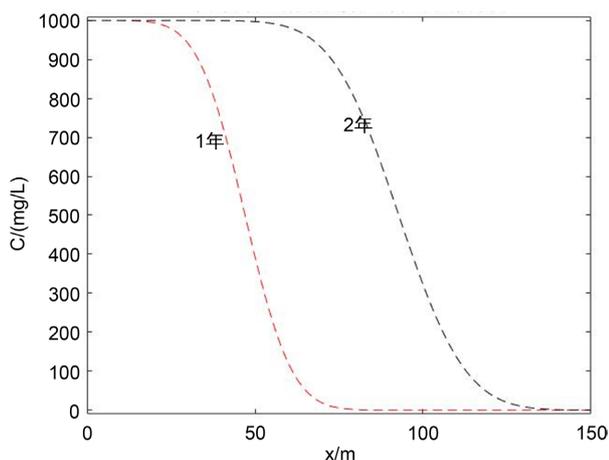


Figure 3. Relationship between pollutant concentration and distance after one year and two years
图 3. 一年和两年后污染物浓度和距离之间的关系图

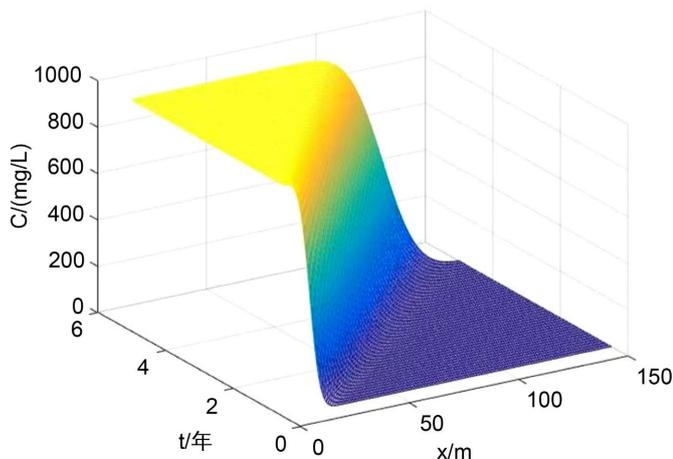


Figure 4. Diagram of the relationship between pollutant concentration, distance and time
图 4. 污染物浓度与距离和时间之间的关系图

4. 结论

本文采用综合微分方程, 考虑了对流、弥散和吸附等过程, 对有机污染物的行为进行了分析。通过建立等温非平衡吸附试验模型, 采用双模式函数结合 Linear 和 Langmuir 等吸附模型, 并采用非线性动力学吸附方程描述吸附过程。此外, 本文对一般等温线性吸附模型进行了适当的优化, 并通过数据拟合, 得出了模型在有机污染物对流、弥散时的解。通过有限差分法和 Matlab 软件的支持, 得出了污染物浓度与距离和时间之间的关系三维视图以及污染物扩散逐渐缓慢的结论。研究表明, 在有机污染物的处理中, 综合考虑对流、弥散和吸附等过程对于污染物的去除效率和处理效果具有重要作用。本研究建立的等温非平衡吸附试验模型和非线性动力学吸附方程可以更准确地描述有机污染物的吸附过程, 优化后的等温线性吸附模型可以更好地拟合实验数据。通过数值模拟和三维视图的展示, 揭示了有机污染物在对流、弥散过程中的扩散规律, 为有机污染物的治理提供了理论依据和实验指导。本文的方法和结论对于工业废水、地下水和土壤污染等领域具有重要的应用价值和推广意义。

参考文献

- [1] 费宇红, 刘雅慈, 李亚松, 包锡麟, 张鹏伟. 中国地下水污染修复方法和技术应用展望[J]. 中国地质, 2022, 49(2): 420-434.
- [2] 姜宝良. 地下水中污染物运移的分数维对流-弥散模型[J]. 灌溉排水学报, 2006(5): 78-81.
<https://doi.org/10.13522/j.cnki.gggs.2006.05.023>
- [3] 武强, 徐华, 赵鹏, 李磊. 地下水渗流场可视化动态模拟与应用研究[J]. 系统仿真学报, 2009, 21(15): 4841-4844.
- [4] 宁方飞, 徐力平. Spalart-Allmaras 湍流模型在内流流场数值模拟中的应用[J]. 工程热物理学报, 2001(3): 304-306.
- [5] 王宜辰. Freundlich 吸附等温式的理论推导[J]. 烟台师范学院学报(自然科学版), 1993(4): 76-78.
- [6] 姜礼尚, 林群. 定常 Navier-Stokes 方程的有限元方法[J]. 应用数学学报, 1979(1): 63-74.
- [7] 张德生, 常安定, 沈冰, 武新乾. 土壤中吸附性溶质运移对流-弥散模型的准解析解及其数值模拟[J]. 水动力学研究与进展(A 辑), 2005(2): 226-232.
- [8] 张德生, 沈晋, 沈冰. 土壤中溶质运移的两区模型及准解析解[J]. 西安理工大学学报, 2002(4): 321-326.
<https://doi.org/10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2002.04.001>
- [9] 郑西来, 钱会, 席临平, 杨喜成. 地下水系统中石油污染物的吸附转移研究[J]. 勘察科学技术, 1998(1): 26-29.
- [10] Vıgdorowitsch, M., Pchelintsev, A., Tsygankova, L. and Tanygina, E. (2021) Freundlich Isotherm: An Adsorption Model Complete Framework. *Applied Sciences*, **11**, 8078.
<https://doi.org/10.3390/app11178078>