

DOI: 10.11779/CJGE201707013

考虑非均衡吸附的多孔介质中循环注入污染物运移规律

郭志光, 白 冰*

(北京交通大学土木建筑工程学院, 北京 100044)

摘 要: 由经典的吸附解吸作用下污染物运移控制方程出发, 将 Freundlich 线性等温吸附模型中溶质浓度上升、下降过程视为吸附、解吸过程, 从而建立了非均衡吸附问题理论模型; 并给出了累计质量分数及相对浓度的相关表达。利用 Comsol Multiphysics 数值分析方法讨论了三角函数、高斯脉冲函数循环注入下污染物运移规律, 结果表明: 吸附、解吸平衡常数的差值对污染物吸附量有较大影响, 其值越大吸附量则越大; 随着弥散度的增大, 穿透曲线峰值有先增大后减小趋势, 且穿透过程越久。此外, 对于连续注入, 注入时间存在一个临界值, 小于该值时溶质浓度峰值随注入时间的增大而增大, 而大于该值时溶质浓度峰值恒等于注入浓度平均值; 且注入时间越大峰值出现时刻越晚; 而相对浓度随注入时间的增大而减小。

关键词: 污染物运移; 循环注入; 非均衡吸附; 多孔介质; 迁移过程

中图分类号: TU411

文献标识码: A

文章编号: 1000 - 4548(2017)07 - 1267 - 06

作者简介: 郭志光(1987 -), 男, 博士研究生, 主要从事岩土工程等方面的研究工作。E-mail: zgguo_87@126.com。

Transport laws of contaminant in porous media considering non-equilibrium adsorption under cyclic injection

GUO Zhi-guang, BAI Bing

(School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China)

Abstract: According to the classical equations for contaminant transport considering the effect of adsorption and desorption, a theoretical model for non-equilibrium adsorption is obtained by regarding the Freundlich linear isotherm as an adsorption and desorption process. Then, the relevant expressions for the cumulative mass fraction and the relative concentration are given correspondingly. The transport laws of contaminant are analyzed by Comsol Multiphysics for the cyclic injection of the trigonometric function and Gauss pulse function. The results show that there is an obvious impact on the adsorption capacity of contaminant due to the difference between the constant of adsorption and desorption. The adsorption amount increases with the increase of the difference. On the other hand, with the increase of the dispersivity, the peak of breakthrough curve has a decreasing trend at first and then increases. Also, the penetration process increases with the increase of the dispersivity. In addition, there is a critical value of injection time, below which the breakthrough peak increases with the increase of the injection time. Beyond this threshold, it maintains a steady state and is equal to the injection concentration of pollutant.

Key words: contaminant transport; cyclic injection; non-equilibrium adsorption; porous medium; migration process

0 引 言

近年来, 环境问题日益受到人们的关注。城市生活垃圾的填埋、石油和天然气的开采以及核废料的深埋处置等工程活动不同程度地影响着环境。多孔介质中悬浮颗粒迁移特性的研究在评价和预测人类各种工程作用下岩土渗透特性及物质迁移规律等方面有重要的研究意义, 是当前环境岩土工程迫切需要解决的问题^[1-3]。

关于多孔介质中污染物运移过程及机理的研究已开展了较多的工作。Bai 等^[4]利用 Laplace 及 Fourier 变换, 给出了饱和半无限多孔介质中溶质运移的解析

解。Wang 等^[5-6]提出了一种短脉冲注入下污染物在多孔介质中的迁移及沉积特性的数学模型。Altoe 等^[7]讨论了深层污染物迁移及污染物尺寸的阻滞作用下的数学模型, 通过土柱试验与传统模型进行了对比。Cinzia 等^[8]利用软件 Modflow 考虑非均匀地下水流动, 模拟了地质处置库中远场核素的迁移过程; 并讨论了分布系数及水力梯度的影响。Marco 等^[9]通过采用任

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51678043, 51478034)

收稿日期: 2016 - 04 - 15

*通讯作者 (E-mail: baibing66@263.net)

意拉格朗日-欧拉 (ALE) 处理粒子运动的有限元方法求解控制方程, 提出了在无限雷诺数下对悬浮在泊肃溢流下黏弹性流体粒子迁移的二维数值模拟。Villone 等^[10]利用三维任意拉格朗日欧拉有限元方法, 数值模拟了在牛顿和 Giesekus 黏弹性流体的剪切流中一个球形 neo-Hookean 弹性悬浮粒子的变形和交叉流线的迁移问题。陈云敏等^[11-12]阐述了污染物迁移击穿防污屏障的内在机理; 建立了污染物在层状土中的一维扩散模型, 并通过分离变量法得到了其解析解。李华伟等^[13]给出了循环浓度作用下污染物在多孔介质内部迁移过程的求解方法。白冰等^[14]对多孔介质中悬浮颗粒在渗透作用下不同颗粒粒径及注入浓度、不同渗透速度及方向的迁移过程进行了研究。陈星欣等^[15]通过室内土柱试验探讨了悬浮颗粒的浓度对其在饱和多孔介质中迁移和沉积特性的影响。

污染物的不连续排放问题越来越受到学者们的关注, 如定期释放或排出循环浓度的污染物, 其引起的多孔介质中污染过程及其处理过程在化学工业、石油工业、医药工业中是一类典型的问题^[13-16]。同时, 针对污染物运移过程中吸附问题的研究一直备受关注。为此, 本文根据 Freundlich 线性等温吸附模型的物理含义, 提出了一个非均衡吸附的理论模型; 依据累计质量分数及相对浓度, 可有效地对污染物运移中的吸附程度进行评价。并利用 Comsol Multiphysics 数值分析方法, 对两种不同循环注入方式的污染物运移问题进行了模拟。

1 控制方程

一维情形下, 考虑吸附解吸作用的水动力对流-弥散方程为^[1-4]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - u_x \cdot \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho_b}{n} \cdot \frac{\partial S}{\partial t} \quad (1)$$

式中 C 为溶质浓度, 表示流体中污染物的浓度 (ML^{-3}); S 为吸附浓度, 表示单位质量多孔介质中固相所吸附溶质的质量 (MM^{-1}); x 为污染物迁移的位移 (L); t 为迁移过程的时刻 (T); u_x 为多孔介质中流体的实际流速 (LT^{-1}); D_x 为水动力弥散系数 (L^2T^{-1}), $D_x = \alpha_x \cdot u_x$, α_x 为水动力弥散度 (L); ρ_b 为单位体积多孔介质中固相的质量, 即体积干密度 (ML^{-3}); n 为孔隙率。

假设污染物吸附为平衡吸附, 吸附平衡系数为吸附解吸过程中的综合平衡常数, 那么由 Freundlich 经验模型^[8, 17-18], 可知线性均衡吸附时, 吸附浓度 S 与溶质浓度 C 的关系, $S = k_d \cdot C$; 其中, k_d 为平衡常数 (L^3M^{-1})。如图 1 所示。

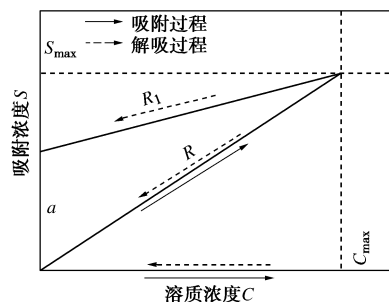


图1 吸附-解吸过程示意图

Fig. 1 Adsorption-desorption process

图1表明, 均衡吸附时, 吸附浓度 S 随着溶质浓度 C 的增大而增大、减小而减小; 且同时达到最大值、最小值。故可将溶质浓度增大阶段看作为平衡吸附过程(吸附浓度 S 增大), 减小阶段作为平衡解吸过程(吸附浓度 S 减小), 见图1。显然, 均衡吸附时, 对于污染物迁移的整个过程表现为无吸附, 即吸附浓度 S 最终为零(见图5)。

那么, 若取一单位体积的多孔介质, 吸附时, 吸附浓度 S 沿 R 变化, 解吸时, 沿平衡常数 k_d 较小的 R_1 变化。如此, 污染物迁移的整个过程表现为非均衡吸附, a 即为最终吸附量。所以, 对于非均衡吸附问题, 可将其看作为两个单独的过程: 吸附过程(吸附平衡常数为 k_d)和解吸过程(解吸平衡常数为 k_r)。则式(1)可简化为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_x}{R} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{u_x}{R} \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2)$$

式中, R 为阻滞因子。当 $\partial C / \partial t \geq 0$ 时, $R = 1 + (\rho_b / n) \cdot k_d$; 当 $\partial C / \partial t < 0$ 时, $R = 1 + (\rho_b / n) \cdot k_r$ 。

其次, 为了直观地体现污染物的总吸附量, 由累计质量分数及相对浓度概念, 给出孔隙体积数坐标下累计质量分数 M_R (%) 及相对浓度 C_R (%) 的具体表达:

$$M_R = \frac{\int_0^t C(x, \tau) \cdot u_x \cdot n \cdot S \cdot d\tau}{m} = \frac{PV \cdot \int_0^{t_p} \tilde{C}(x, \xi) \cdot d\xi}{m} \quad (3)$$

$$C_R = \frac{dM_R}{dt_p} = \frac{\tilde{C}(x, t_p) \cdot PV}{m} \quad (4)$$

式中 m 为注入污染物总质量; S 为土柱的横截面面积; $1PV$ 为多孔介质的1个孔隙体积; t_p 为时间坐标转换为孔隙体积数坐标后的值; \tilde{C} 为将时间坐标下的浓度 C 转换到孔隙体积坐标下的浓度值。

2 污染物运移计算模型

考虑一维的多孔介质土柱, 长度 L , 本底浓度为

零, 渗流速度为 u_0 , 流入多孔介质中污染物的浓度为 $C_0(t)$ 。为充分体现非均衡性, 参考已有文献[19, 20], 拟定计算参数: $\rho_b=2.65\text{ g/cm}^3$, $L=30\text{ cm}$, $r=4\text{ cm}$, $n=0.451$, $\alpha_x=0.9\text{ m}$, $u_0=0.15\text{ cm/s}$, $k_d=0.1\text{ cm}^{-2}$, $k_r=0.06\text{ cm}^{-2}$ 。

考虑两种不同的浓度注入函数形式, 分别如下所述。

(1) 连续的三角余弦函数^[4]

$$C_0(t) = A \cdot \cos(t) + B \quad , \quad (5)$$

式中, $w=2 \cdot \pi/T$, T 为循环周期。令 $A=B=1$, $\varphi=0$, $T=60\text{ s}$; 那么注入浓度 C_0 见图 2。

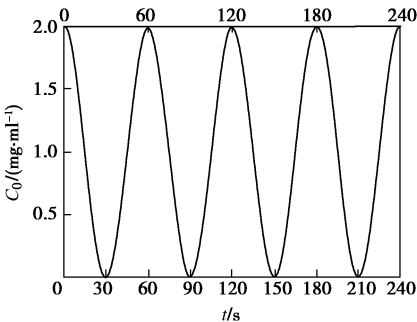


图 2 三角余弦浓度函数

Fig. 2 Trigonometric cosine function of concentration

(2) 间断的高斯脉冲周期函数

$$C_0(t) = f(t - N \cdot T) \quad ,$$
$$f(t) = \frac{A}{\sqrt{2 \cdot \pi}} \cdot e^{-\frac{(t-3)^2}{2}} \quad (0 \leq t \leq 6) \quad , \quad (6)$$

式中, N 为循环次数, T 为循环周期。令 $N=1, 2, 3, 4$, $T=60\text{ s}$, $A=3$, 那么注入浓度 C_0 见图 3。

针对上述两种不同的注入方式, 由式 (3) 可知, 污染物注入总质量 m 为

$$m = \int_0^{t_0} C_0(t) \cdot u_0 \cdot S \cdot n \cdot dt \quad , \quad (7)$$

式中, t_0 为污染物注入总时间 (T)。

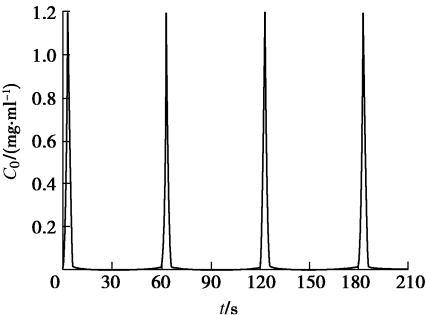


图 3 高斯脉冲浓度函数

Fig. 3 Gauss pulse function of concentration

基于 Comsol Multiphysics 数值分析平台, 编制相应程序, 对上述两种循环浓度污染物运移过程开展了数值模拟。讨论了非均衡吸附时平衡常数、循环周期和幅值、污染物注入时间及土柱不同位置处污染物运

移的规律; 以及均衡吸附时持续注入恒定浓度污染物问题的解析解与本文数值解的对比验证。

3 数值模拟结果及分析

3.1 三角余弦注入

模型参数见第 2 节。不同位置处污染物运移规律见图 4 (a); 当水动力弥散度 α_x 变化时, 土柱底污染物运移规律见图 4 (b)。

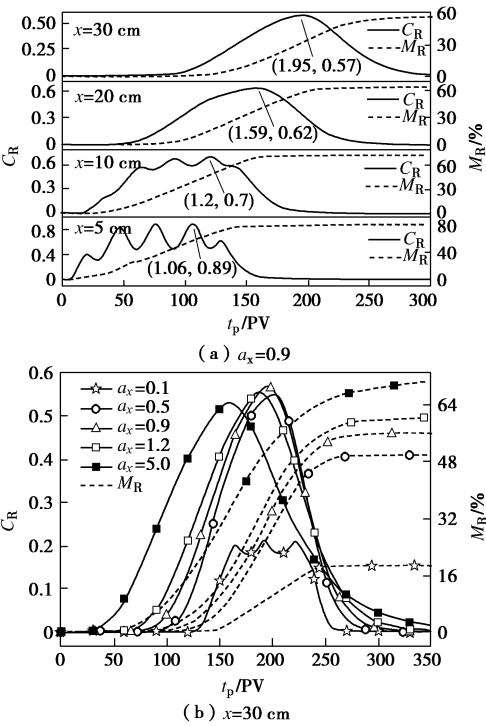


图 4 污染物运移规律

Fig. 4 Transport laws of contaminant

图 4 (a) 可以看出, 随着迁移距离的增大, 污染物浓度幅值的周期变化越不明显; 浓度峰值不断变小, 其出现的时刻越来越晚; 吸附量不断增大, 通过 5 cm 处污染物质量为总注入质量的 79.24%, 而最终穿透土柱的质量为 55.72%。图 4 (b) 表明, 当其他参数不变时, 污染物吸附量随弥散度的增大而减小。随着弥散度的增大, 污染物穿透曲线浓度峰值表现为先增大后减小的趋势, 且穿透开始时刻越早而穿透结束时刻越晚。其次, 由 $\alpha_x=0.1$ 的穿透曲线可看出, 弥散度越小对注入浓度幅值周期变化的干扰越小。

那么, 解吸平衡常数 k_r 、注入总时间 t_0 对污染物运移过程的影响见图 5。

如图 5 所示, k_r , t_0 对吸附量及污染物穿透结束时刻均有影响, 而对穿透出现时刻的影响较小。对于解吸平衡常数: 随 k_r 增大吸附量不断减小, 当吸附、解吸常数相等时 (即均衡吸附), 吸附量为零 (即 $M_R=1$); 相对浓度峰值随 k_r 增大而增大, 且峰值位置时刻及穿

透结束时刻越晚。对于注入总时间：污染物穿透浓度峰值（即 C_{\max} ）随 t_0 增大而增大，当 C_{\max} 达到注入浓度的平均值时将趋于稳定；且峰值位置时刻也随 t_0 增大而增大。然而，相对浓度峰值（即 $C_{R\max}$ ）随 t_0 增大呈现先增大后减小趋势，且穿透结束时刻越来越晚。

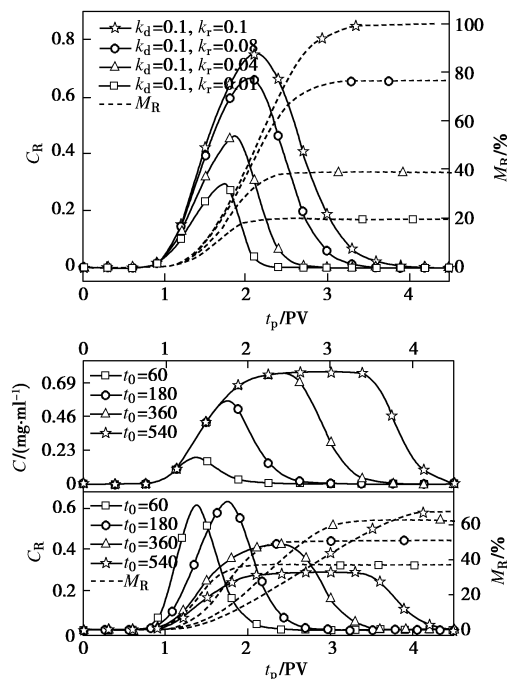


图5 k_r 、 t_0 对运移过程的影响

Fig. 5 Influences of k_r and t_0 on transport process

3.2 高斯脉冲注入

模型参数见表1，此时考虑污染物浓度的注入方式为间断的循环注入，如图3所示。不同位置处污染物运移规律见图6。

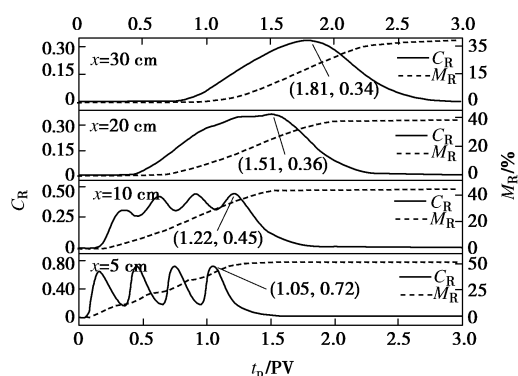


图6 污染物运移规律

Fig. 6 Transport laws of contaminant

对比图3表明，在对流弥散及吸附作用下，注入函数的间断性被弱化，且污染物运移过程中变化规律与连续函数一致（如图4（a））。然而，如图6所示，此情况下的吸附量较大，5 cm处的吸附量为48.74%，而最终吸附量为66.51%。

那么，当周期 T 变化（即脉冲注入时间间隔变化）时， $x=20$ cm处污染物运移过程见图7。

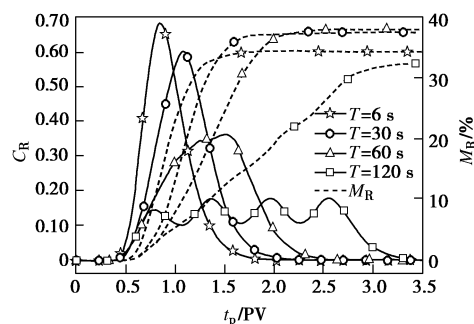


图7 T 对运移过程的影响

Fig. 7 Influences of T on transport process

图7可以看出，随时间间隔的增大，穿透浓度峰值逐渐减小，且峰值出现的时刻逐渐增大。然而每个脉冲注入的时间间隔对吸附量影响较小。且随间隔的增大，对流弥散及吸附作用对注入函数的间断性弱化程度逐渐减小。

当污染物注入浓度幅值 A 变化时，土柱底污染物运移过程见图8。

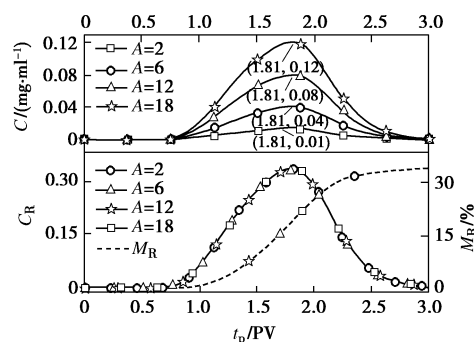


图8 A 对运移过程的影响

Fig. 8 Influences of A on transport process

图8表明，随注入浓度幅值的不断增大，污染物穿透浓度峰值增大；但污染物穿透土柱的开始时刻及结束时刻不随幅值变化而变化，且峰值与幅值的比值保持不变。然而，注入浓度幅值的改变，对相对浓度值及吸附量没有影响。

3.3 恒定持续注入情形下数值解的验证

均衡吸附情形下，持续注入污染物浓度为恒定值 C_0 问题的解析解为^[21]

$$\frac{C(x,t)}{C_0} = \frac{1}{2} \cdot \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{R \cdot x - u_0 \cdot t}{\sqrt{4 \cdot D_x \cdot R \cdot t}} \right) + e^{\frac{x \cdot u_0}{D_x}} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{R \cdot x + u_0 \cdot t}{\sqrt{4 \cdot D_x \cdot R \cdot t}} \right) \right] \quad (8)$$

当平衡因子和弥散度变化时, 解析解与数值解比较见图9。这里, 浓度取 $C_0=2.0 \text{ mg/mL}$, 其余计算参数见第2节。

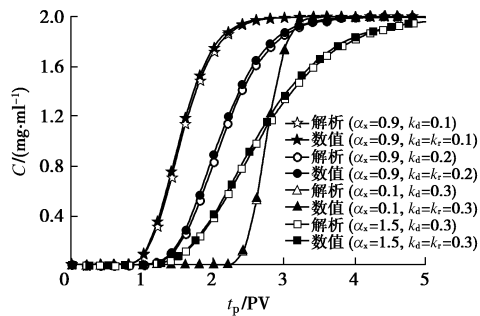


图9 解析解与数值解对比

Fig. 9 Comparison between analytical and numerical solutions

图9可以看出, 数值解与解析解吻合较好, 整体趋势一致。均衡吸附时随阻滞因子的增大, 污染物穿透开始时刻较晚, 穿透曲线近似于整体向时间轴正方向平移。随弥散度的增大, 其穿透开始时刻较早, 穿透结束时刻较晚, 穿透曲线整体过程趋于平缓。图9表明, 当为均衡吸附时, 注入浓度恒定污染物时的穿透曲线峰值达到污染物的注入浓度值。

4 结 论

(1) 由经典的吸附解吸作用下污染物运移控制方程出发, 根据线性均衡吸附的特殊性, 将溶质浓度 C 增大、减小过程视为有着不同平衡常数的两个过程, 从而整个运移过程表现为非均衡吸附, 以此得到污染物运移非均衡吸附时的理论模型。并给出了累计质量分数及相对浓度的概念。

(2) 通过程序对两种不同注入方式的问题进行了模拟及参数分析。结果表明: 吸附常数与解吸常数相等时, 整个过程无吸附; 随二者差距的增大, 吸附量逐渐增大, 而弥散度对其影响较小。循环间隔注入情况下, 随时间间隔的增大浓度峰值越小; 且土柱对注入函数间断性的弱化越小。注入浓度函数幅值的改变对相对浓度及吸附量没有影响。

(3) 对于连续注入情形, 随污染物注入时间的增大, 溶质浓度及相对浓度峰值逐渐减小, 而峰值出现时刻逐渐增大。且注入时间存在一个临界值, 小于该值时溶质浓度及相对浓度峰值大小随注入时间的增大而增大; 而大于该临界值时峰值大小恒等于注入浓度平均值。而相对浓度随注入时间的增大而减小。

参考文献:

[1] SHANG Jian-ying, LIU Chong-xuan, WANG Zhe-ming. Transport and retention of engineered nanoporous particles in

porous media: Effects of concentration and flow dynamics[J]. Contents Lists Available at Sciverse Science Direct, 2013, **417**: 89 – 98.

[2] ZHEN Li, ENDALKACHEW S D, ASHRAF A H, et al. Transport and deposition of CeO_2 nanoparticles in water-saturated porous media[J]. Water Research, 2011, **45**:4409 – 4418.

[3] AMIR T, KURT D P, LINDA M A. Modeling coupled nanoparticle aggregation and transport in porous media: a lagrangian approach[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2015, **172**: 48 – 60.

[4] BAI B, LI H W, XU T, et al. Analytical solutions for contaminant transport in a semi-infinite porous medium using the source function method[J]. Computers and Geotechnics, 2015, **69**: 114 – 123.

[5] WANG H Q, MASSSEI N, DUPONT J P. Particle transport in porous medium: determination of hydrodispersive characteristics and deposition rates[J]. Earth and Planetary Sciences, 2000, **331**: 97 – 104.

[6] WANG H Q, BENAMAR A, ALEM A, et al. Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media: hydrodynamic effect[J]. Hydrogeology Journal, 2007, **15**: 659 – 668.

[7] ALTOE J E, BEDRIKOVETSKY P, SIQUEIRA A G, et al. Correction of basic equations for deep bed filtration with dispersion [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2006, **51**: 68 – 84.

[8] CINZIA M, LUISA F. Numerical simulation of radionuclides migration in the far field of a geological repository[J]. Energy Procedia, 2015, **82**: 848 – 854.

[9] MARCO T, MARCO V, GAETANO D, et al. Numerical simulations of the competition between the effects of inertia and viscoelasticity on particle migration in Poiseuille flow[J]. Computers & Fluids, 2015, **107**: 214 – 223.

[10] VILLONE M M, GRECO F, HULSEN M A, et al. Simulations of an elastic particle in Newtonian and viscoelastic fluids subjected to confined shear flow[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2014, **210**: 47 – 55.

[11] 陈云敏. 环境土工基本原理及工程应用[J]. 岩土工程学报, 2014, **36**(1): 1 – 46. (CHEN Yun-min. A fundamental theory of environmental geotechnics and its application[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2014, **36**(1): 1 – 46. (in Chinese))

[12] 陈云敏, 谢海建, 柯 瀚, 等. 层状土中污染物的一维扩

- 散解析解[J]. 岩土工程学报, 2006, **28**(4): 521 - 524. (CHEN Yun-min, XIE Hai-jian, KE Han, et al. Analytical solution of contaminant diffusion through multi-layered soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2006, **28**(4): 521 - 524. (in Chinese))
- [13] 李华伟, 白冰, 王梦恕, 等. 渗透作用下多孔介质中循环浓度污染物的迁移过程研究[J]. 岩土力学, 2015, **36**(5): 1306 - 1312. (LI Hua-wei, BAI Bing, WANG Meng-shu, et al. Contaminant transport under seeping condition in porous media with a contaminant source of cyclically variable concentration[J]. Rock and Soil Mechanics, 2015, **36**(5): 1306 - 1312. (in Chinese))
- [14] 白冰, 张鹏远, 宋晓明, 等. 渗透作用下多孔介质中悬浮颗粒的迁移过程研究[J]. 岩土工程学报, 2015, **37**(10): 1786 - 1793. (BAI Bing, ZHANG Peng-yuan, SONG Xiao-ming, et al. The transport processes of suspended particles in saturated porous media by column seepage tests[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2015, **37**(10): 1786 - 1793. (in Chinese))
- [15] 陈星欣, 白冰, 闫瑜龙, 等. 悬浮颗粒的浓度对其在饱和和多孔介质中迁移和沉积特性的影响[J]. 岩土力学, 2012, **33**(8): 2343 - 2348. (CHEN Xing-xin, BAI Bing, YAN Yu-long, et al. Influence of concentration of suspended particles on transport and deposition characteristics in saturated porous media[J]. Rock and Soil Mechanics, 2012, **33**(8): 2343 - 2348. (in Chinese))
- [16] BAI Bing, XU Tao, GUO Zhi-guang. An experimental and theoretical study of the seepage migration of suspended particles with different sizes[J]. Hydrogeology Journal, 2016. (DOI: 10.1007/s10040-016-1450-7)
- [17] CHUNG H K, KIM W H, PARK J, et al. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, **28**: 241 - 246.
- [18] ASHOUR A A, SOREN T B, SAADULLAH G A, et al. Interaction of polar and nonpolar organic pollutants with soil organic matter: Sorption experiments and molecular dynamics simulation[J]. Science of the Total Environment, 2015, **508**: 276 - 287.
- [19] MASSEI N, LACROIX M, WANG H Q, et al. Transport of particulate material and dissolved tracer in a highly permeable porous medium: Comparison of the transfer parameters[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2002, **57**(1/2): 21 - 39.
- [20] AHFIR N D, WANG H Q, BENAMAR A, et al. Transport and deposition of suspended particles in saturated porous media: hydrodynamic effect[J]. Hydrogeology Journal, 2007, **15**(4): 659 - 668.
- [21] 张富仓, 康绍忠, 潘英华. 饱和 - 非饱和土壤中吸附性溶质水动力弥散试验研究[J]. 水利学报, 2002(3): 84 - 90. (ZHANG Fu-cang, KANG Shao-zhong, PAN Ying-hua. Experimental study on hydrodynamic dispersion of adsorption solute in saturated-unsaturated soil[J]. Journal of Hydraulic Engineering, 2002(3): 84 - 90. (in Chinese))