

冲积河流重金属污染物迁移转化数值模拟控制方程及其物理意义

黄岁樑*

南开大学水环境数值模拟研究室, 天津市城市生态环境修复与污染防治重点实验室, 南开大学环境污染过程与基准教育部重点实验室, 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300071

* E-mail: slhuang@nankai.edu.cn

收稿日期: 2009-01-04; 接受日期: 2009-08-13

天津市科学技术委员会项目(批准号: 09ZCGYSF00400)、国家水专项(批准号: 2009ZX07209-001)、水利部公益类项目(批准号: 200801135)和国家自然科学基金项目(批准号: 50479034)资助

摘要 基于以前重金属污染物在冲积河流中迁移转化的研究, 本文运用环境化学、水力学、泥沙运动力学的基本原理并考虑到有关研究的最新进展, 推导建立重金属污染物在冲积河流中迁移转化的数学模型, 并以平面二维模型为例给出详细的推导过程和三个简化的计算实例. 该数学模型由水流控制方程、泥沙运动控制方程、重金属迁移转化控制方程和悬移质泥沙颗粒相、推移质泥沙颗粒相和床沙颗粒相重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程组成. 重金属污染物迁移转化方程是一个质量平衡方程, 它表明冲积河流中泥沙运动是如何影响重金属污染物迁移转化的. 作为以前工作的一个重要进展, 悬移质颗粒相、推移质颗粒相和床沙颗粒相重金属污染物吸附解吸反应动力学(或反应动力学简化为“型”)对流扩散方程是室内静态实验结果的延伸, 它综合考虑物理输移, 即对流、扩散和化学反应, 这里主要是吸附解吸作用. 应用本模型对三个简化的实例进行计算, 即模拟计算重金属污染物在恒定、均匀挟沙水流中的迁移转化. 所得计算结果合理, 进一步阐明泥沙运动在重金属污染物迁移转化中的作用. 理论分析和实例计算表明, 重金属污染物在冲积河流挟沙水流中的迁移转化不仅具有一般污染物对流扩散的共性, 而且具有因泥沙运动而带来的特性.

关键词

重金属
迁移转化
水、泥沙和污染物相互作用
冲积河流
数值模拟

1 引言

污染物的性质在数值模拟其在地表水环境中的迁移转化和归宿起着重要的作用. 由于在天然河流、湖泊和其它地表水体中, 总是存在泥沙运动. 因此,

根据泥沙运动在污染物迁移转化中的作用, 污染物可以分为两类. 它们分别是与泥沙运动无关的污染物和与泥沙运动有关的污染物或者泥沙(颗粒)附着的污染物^[1-4]. 在低含沙水流中, 水温一般与泥沙运动关系不密切, 可以认为是一种与泥沙运动无关的

典型污染物. 重金属污染物^[4], 有机化学品, 特别是疏水性有机化合物(HOCs)^[5-7], 营养物, 如氮磷的盐类^[8], 某些细菌^[9]和各种油类^[10]是典型与泥沙运动有关的污染物. 这些污染物在地表水环境中的归宿、迁移转化和泥沙运动的关系十分密切, 泥沙颗粒可认为是除水以外这些污染物最重要的载体. 部分由于泥沙运动的作用^[11], 部分由于缺乏资料验证模型^[12](模型包括水流运动、泥沙运动和污染物迁移转化. 因此, 验证资料需包括上述三者), 数值模拟这些污染物在冲积河流中的迁移转化是一件极具挑战性的工作^[4].

如今, 平面二维数值模拟模型越来越多被用来研究与泥沙运动有关的污染物在地表水体中的迁移转化. 尽管已充分认识到泥沙运动在与泥沙运动有关的污染物归宿和迁移转化中的作用, 并已发表大量的文献, 然而, 泥沙运动在描述这些污染物迁移转化的模型方程中被过分简化, 泥沙运动的作用和影响通常被简化成并称为“沉降和再悬浮”的项^[4,5,7,12]. 因此, 描述与泥沙运动有关的污染物迁移转化的方程是在传统的对流扩散方程上加上“沉降和再悬浮”项(对于化学品归宿模型方程还包括降解、光分解、挥发和水解等项). 关于这方面详细的评述可见文献[4, 8, 10, 13]. 在模型方程中存在的另一个问题是, 认为颗粒相污染物浓度和水相污染物浓度之间可瞬间建立平衡. 许多研究者怀疑这一假定的有效性和可靠性^[4,8,13].

在以前的工作的基础上^[4,14], 本文将水力学、泥沙运动学和环境化学的基本原理结合起来, 推导和提出一个描述重金属在冲积河流中迁移转化的平面二维数学模型. 未来的工作包括收集资料来验证模型和用于解决实际问题. 重金属迁移转化方程阐明, 冲积河流中泥沙运动在重金属污染物迁移转化中的作用及其效果. 本文的主要工作是发展一组新的方程, 它们被分别称为悬浮颗粒相重金属污染物吸附解吸反应动力学(或反应动力学简化为“型”)对流扩散方程, 推移质颗粒相重金属污染物吸附解吸反应动力学(或反应动力学简化为“型”)对流扩散方程和床沙颗粒相重金属污染物吸附解吸反应动力学(或反应动力学简化为“型”)对流扩散方程. 这些方程通过扩展和延伸室内静态实验结果于天然水体被推导出来, 它们分别考虑颗粒相重金属污染物迁移转化的物理和化学过程. 以前工作已指出^[4,14], 冲积河流重金属迁移转化数学模型控制方程包括水流运动控制方程、泥沙运动控制方程、重金属迁移转化控制方程.

由于平面二维模型水流和泥沙运动控制方程早已建立和广泛应用^[15], 本文主要讨论重金属迁移转化控制方程及其物理意义. 本文认为, 通过增加不同于吸附解吸的反应项, 如化学和生物化学反应项, 本文推导模型方程可以推广和延伸来描述一般与泥沙运动有关的污染物的迁移转化.

2 重金属迁移转化(动力学)方程

如前指出^[2,4], 目前更合适建立重金属迁移转化动力学整体数学模型, 而不是分相模型(分别就溶解相、悬浮(质)颗粒相、推移(质)颗粒相和床沙(质)颗粒相建立方程). 这一结论和以前工作中的其它简化和概念被推广、延伸并应用在本文推导冲积河流重金属迁移转化平面二维模型方程中^[4,14].

在水流中取一个控制体 $dx \times dy \times (h + h_3)$ ($h = h_1 + h_2$, 总水深), 如图 1 所示. 在整个水深范围内, 假定它由三部分组成: 上部是悬移质泥沙和水流运动空间; 中间部分是推移质泥沙和水流运动空间; 下部是河床冲淤变形的区域.

从主要研究重金属污染物迁移转化的角度出发, 进一步假定如下^[14].

- 1) 河床断面两侧孔隙水与河水交换相对较弱, 且数量相对较少. 因此, 忽略断面两侧水下部分孔隙水的质量.
- 2) 河床变形区域内孔隙水相对整个断面也较小, 因此忽略其中的重金属; 忽略生物化学作用传质, 不考虑生物体对重金属的富集; 悬移质泥沙运动速度完全同水流运动速度, 悬移质泥沙浓度较小; 河床坡度较小.

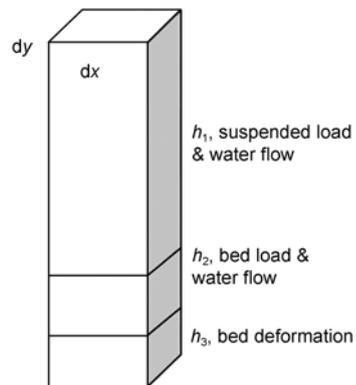


图 1 控制体积示意图 $dx \times dy \times (h + h_3)$, 并且 $h = h_1 + h_2$

3) 对于颗粒相浓度的变化(悬浮质颗粒相、推移质颗粒相和床沙质颗粒相重金属污染物浓度), 吸附-解吸是其生物-化学反应的主要机理.

为推导清楚、方便起见, 定义如下参数: c 是溶解相重金属污染物垂线(水深)平均浓度; u 和 v 分别是 x 和 y 方向水流和悬移质泥沙垂线平均流速; w_x 和 w_y 分别是 x 和 y 方向推移质泥沙和水流垂线平均流速; s_s 和 s_b 分别是垂线平均的悬移质和推移质泥沙浓度; N_s , N_b 和 N_m 分别是垂线平均的悬移质泥沙颗粒相(悬浮颗粒相)重金属污染物浓度、推移质泥沙颗粒相(推移颗粒相)重金属污染物浓度和床沙质泥沙颗粒相(床沙颗粒相)重金属污染物浓度(或者说, 单位重量悬移质泥沙、推移质泥沙和单位面积床沙重金属污染物吸附量); h_1 , h_2 和 h_3 分别是悬移质泥沙(水流)占据的水深、推移质泥沙(水流)占据的水深和河床变形的深度; ρ_s 是泥沙颗粒的比重; p' 是河床的孔隙度; h 是水深(= h_1+h_2), t 是时间.

(i) 进、出该控制体的重金属

水相(溶解相):

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[uch_1 dy \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) \right] dxdt - \frac{\partial}{\partial x} \left[w_x ch_2 dy \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right] dxdt$$

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left[vch_1 dx \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) \right] dydt - \frac{\partial}{\partial y} \left[w_y ch_2 dx \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right] dydt.$$

悬浮颗粒相:

$$-\frac{\partial}{\partial x} (us_s N_s h_1 dy) dxdt - \frac{\partial}{\partial y} (vs_s N_s h_1 dx) dydt.$$

推移颗粒相:

$$-\frac{\partial}{\partial x} (w_x s_b N_b h_2 dy) dxdt - \frac{\partial}{\partial y} (w_y s_b N_b h_2 dx) dydt.$$

于是在 dt 时间内总的进、出差为

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[uch_1 dy \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) \right] dxdt - \frac{\partial}{\partial x} \left[w_x ch_2 dy \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right] dxdt$$

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left[vch_1 dx \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) \right] dydt - \frac{\partial}{\partial y} \left[w_y ch_2 dx \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right] dydt$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} (us_s N_s h_1 dy) dxdt - \frac{\partial}{\partial y} (vs_s N_s h_1 dx) dydt$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} (w_x s_b N_b h_2 dy) dxdt - \frac{\partial}{\partial y} (w_y s_b N_b h_2 dx) dydt. \quad (1)$$

(ii) dt 时间该控制体内重金属的增量

$$\text{水相(溶解相): } \frac{\partial}{\partial t} \left[c \left(h_1 \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) + h_2 \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right) dx dy \right] dt.$$

$$\text{悬浮颗粒相: } \frac{\partial}{\partial t} (s_s N_s h_1 dx dy) dt.$$

$$\text{推移颗粒相: } \frac{\partial}{\partial t} (s_b N_b h_2 dx dy) dt.$$

已经指出, 对于床沙质泥沙, 吸附解吸在数天之内发生在很薄的一层泥沙内^[14,16]. 因此, 为简单起见, 床沙质泥沙上重金属的增量可表达为 $\partial/\partial t [N_m dx dy (1-p')] dt$ (另外一种方式是, 先定义吸附解吸活性深度 Δh , 因此增量可表达为 $\partial/\partial t [N_m dx dy \Delta h (1-p')] dt$. 值得注意的是, 在这两种情况下 N_m 的单位是不同的).

如果河床底坡在 x 和 y 方向比较大, 面积 $dx \times dy$ 需要进行修正. 这一点总是可以在计算机程序中加以考虑的.

总的重金属增量是

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[c \left(h_1 \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) + h_2 \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right) dx dy \right] dt + \frac{\partial}{\partial t} (s_s N_s h_1 dx dy) dt$$

$$+ \frac{\partial}{\partial t} (s_b N_b h_2 dx dy) dt + \frac{\partial}{\partial t} [N_m dx dy (1-p')] dt. \quad (2)$$

考虑到质量平衡, 因此

$$-\frac{\partial}{\partial x} \left[uch_1 dy \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) \right] dxdt - \frac{\partial}{\partial x} \left[w_x ch_2 dy \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right] dxdt$$

$$-\frac{\partial}{\partial y} \left[vch_1 dx \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) \right] dydt - \frac{\partial}{\partial y} \left[w_y ch_2 dx \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right] dydt$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} (us_s N_s h_1 dy) dxdt - \frac{\partial}{\partial y} (vs_s N_s h_1 dx) dydt$$

$$-\frac{\partial}{\partial x} (w_x s_b N_b h_2 dy) dxdt - \frac{\partial}{\partial y} (w_y s_b N_b h_2 dx) dydt$$

$$= \frac{\partial}{\partial t} \left[c \left(h_1 \left(1 - \frac{s_s}{\rho_s} \right) + h_2 \left(1 - \frac{s_b}{\rho_s} \right) \right) dx dy \right] dt$$

$$+ \frac{\partial}{\partial t} (s_s N_s h_1 dx dy) dt + \frac{\partial}{\partial t} (s_b N_b h_2 dx dy) dt$$

$$+ \frac{\partial}{\partial t} [N_m dx dy (1-p')] dt. \quad (3)$$

按照以前工作中的方法^[2,14], 并简化和重新组合可得

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial x} (h E_x \frac{\partial c}{\partial x}) - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial y} (h E_y \frac{\partial c}{\partial y}) \quad (I)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{N_s}{h} \frac{\rho' \partial h_s}{\partial t} - \frac{1-p'}{h} \frac{\partial N_m}{\partial t} \\
 &\quad \text{(II)} \quad \text{(III)} \\
 &+ \frac{N_s - N_b}{h} \left[\frac{\partial}{\partial t} (s_b h_2) + \frac{\partial}{\partial x} (w_x h_2 s_b) + \frac{\partial}{\partial y} (w_y h_2 s_b) \right] \\
 &\quad \text{(IV)} \\
 &\frac{h_1}{h} \left[s_s \frac{\partial N_s}{\partial t} + s_s u \frac{\partial N_s}{\partial x} + s_s v \frac{\partial N_s}{\partial y} - E_x^s \frac{\partial s_s}{\partial x} \frac{\partial N_s}{\partial x} - E_y^s \frac{\partial s_s}{\partial y} \frac{\partial N_s}{\partial y} \right] \\
 &\quad \text{(V)} \\
 &\frac{h_2}{h} \left[s_b \frac{\partial N_b}{\partial t} + w_x s_b \frac{\partial N_b}{\partial x} + w_y s_b \frac{\partial N_b}{\partial y} \right], \quad (4) \\
 &\quad \text{(VI)}
 \end{aligned}$$

式中 E_x 和 E_y 分别是 x 和 y 方向水流综合紊动扩散系数; E_x^s 和 E_y^s 分别是 x 和 y 方向悬移质泥沙综合紊动扩散系数。

方程(4)即是冲积河流泥沙均匀时重金属污染物迁移转化平面二维模型方程。方程中每一项的物理意义如下: (I)项是溶解相重金属污染物浓度的变化, 如果为零, 它即是一般(示踪)污染物的对流扩散方程。对于重金属污染物, 由于泥沙运动对其迁移转化的影响和化学反应, 它一般不等于零。因此, 总的来说, 方程(4)的右边是泥沙运动和化学反应对重金属污染物迁移转化的影响。(II)项是河床变形对其迁移转化的影响; (III)项是床沙质泥沙(或者说“底泥”)吸附解吸重金属污染物的影响; (IV)项是推移质泥沙运动的影响; (V)项是悬移质泥沙吸附解吸重金属污染物的影响; (VI)项推移质泥沙吸附解吸重金属污染物的影响。

在大多数冲积河流中, 推移质泥沙运动一般较小, 可以忽略。此时有 $h_2 = 0$ 和 $h = h_1$; 因此, 方程(4)可进一步简化为

$$\begin{aligned}
 &\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} + v \frac{\partial c}{\partial y} - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial x} \left(h E_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial y} \left(h E_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) \\
 &= N_s \frac{\rho' \partial h_s}{h \partial t} - \frac{1-p'}{h} \frac{\partial N_m}{\partial t} \\
 &\quad \left[s_s \frac{\partial N_s}{\partial t} + s_s u \frac{\partial N_s}{\partial x} + s_s v \frac{\partial N_s}{\partial y} - E_x^s \frac{\partial s_s}{\partial x} \frac{\partial N_s}{\partial x} - E_y^s \frac{\partial s_s}{\partial y} \frac{\partial N_s}{\partial y} \right]. \quad (5)
 \end{aligned}$$

对于均匀和非均匀泥沙, 冲积河流重金属污染物迁移转化一维或者三维模型方程可相类似的导出或者见参考文献^[2]。

3 重金属污染物吸附解吸反应动力学(或反应动力学简化为“型”)对流扩散方程

3.1 等温吸附模型和吸附动力学方程

已经进行许多的室内静态实验来研究重金属污染物从泥沙和土壤颗粒物上的吸附解吸行为^[16-20]。主要通过拟合室内静态实验资料, 已提出若干吸附解吸等温线模型和动力学模型^[21-23]。总结现有文献研究成果, 吸附解吸等温线和动力学模型和吸附质(重金属)、吸附剂(土壤和沉积物颗粒)、溶液、时间和环境因素有关。

在以前的工作中^[14], 曾提出冲积河流重金属污染物迁移转化数学模型由水流控制方程、泥沙运动控制方程和“重金属污染物吸附解吸反应动力学方程”组成。冲积河流重金属污染物吸附解吸反应动力学方程(6)是直接将室内静态实验研究成果推广到天然河流水体(只是将原来的全微分改成偏微分)。

$$\frac{\partial N}{\partial t} = k_1 C(b - N) - k_2 N, \quad (6)$$

式(6)中 C 是溶解相重金属浓度; N 是单位重量泥沙吸附量(或者颗粒相重金属污染物浓度); k_1 是吸附速率系数; k_2 是解吸速率系数; b 是单位重量泥沙饱和和吸附量; t 是时间。方程(6)的物理意义是, 单位重量泥沙吸附量随时间的变化速率与溶解相浓度 C 和剩余吸附能力 ($\tilde{b}N$) 的乘积成正比, 与已吸附的量 N 成反比。

如前文指出^[14], 有悬浮颗粒相重金属、推移质相重金属和床沙质(底泥)颗粒相重金属吸附反应动力学方程。实际上, 对流和扩散也引起悬浮颗粒相重金属、推移质颗粒相重金属和床沙质(底泥)颗粒相重金属污染物浓度随时间和空间变化。基于这一事实, 本文导出新的方程, 即颗粒相重金属污染物吸附解吸反应动力学对流扩散方程或者称为颗粒相重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程。

3.2 重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程

对于某个重金属, 泥沙吸附解吸重金属受到许多因素的影响, 包括(环境)化学和生物学条件、水力和泥沙条件等。在天然河流中, 对于某个河段在某具体时段内, 化学和生物学条件一般变化不大。与此相比较, 水力学和泥沙条件一般呈现较大的变化^[24]。因此, 从工程应用的角度出发, 对于某个具体的河段在

某一时间段内可认为, 化学和生物条件基本保持不变. 因此, 室内静态实验的概念和结果对于冲积河流中的一个较小的控制单元(控制体)依然有效, 即方程(6)能够被用来描述天然河流中的吸附解吸现象. 然而在天然河流中, 物理输移, 即对流和扩散以及化学反应, 即吸附解吸影响颗粒相重金属污染物浓度变化. 特别地, 在可简化成二维水流的情形下, 均匀悬移质泥沙颗粒相重金属污染物浓度的变化可表示为

$$\frac{\partial N_s}{\partial t} + u \frac{\partial N_s}{\partial x} + v \frac{\partial N_s}{\partial y} - \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x^{N_s} \frac{\partial N_s}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(E_y^{N_s} \frac{\partial N_s}{\partial y} \right) = k_1^s c(b^s - N_s) - k_2^s N_s, \quad (7)$$

式中 $E_x^{N_s}$ 和 $E_y^{N_s}$ 分别是 x 和 y 方向悬移质颗粒相重金属污染物浓度综合紊动扩散系数; k_1^s , b^s 和 k_2^s 分别是悬移质泥沙的吸附速率系数, 单位重量悬移质泥沙的饱和吸附量和悬移质泥沙的解吸速率系数.

从方程(7)可见, 引起冲积河流悬移质泥沙颗粒相重金属污染物浓度时空变化的因素, 即物理输移(方程左边第二项至第五项)和化学反应(右边项)都被考虑.

对于均匀推移质泥沙颗粒相重金属污染物浓度, 它的变化方程是

$$\frac{\partial N_b}{\partial t} + w_x \frac{\partial N_b}{\partial x} + w_y \frac{\partial N_b}{\partial y} = k_1^b c(b^b - N_b) - k_2^b N_b, \quad (8)$$

式中 k_1^b , b^b 和 k_2^b 分别是推移质泥沙的吸附速率系数, 单位重量推移质泥沙的饱和吸附量和推移质泥沙的解吸速率系数.

由于推移质泥沙一般以滑动、跳跃和滚动前进, 因此, 推移质泥沙运动方程中没有扩散项. 同样地, 在方程(8), 即推移质泥沙颗粒相重金属污染物浓度的变化方程中也不出现扩散项.

对于均匀床沙质泥沙(河床断面湿周上的泥沙)颗粒相重金属污染物浓度, 它的控制方程仍然是重金属污染物吸附解吸反应动力学方程, 不需要考虑对流和扩散的影响.

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} = k_1^m c(b^m - N_m) - k_2^m N_m, \quad (9)$$

式中 k_1^m , b^m 和 k_2^m 分别是床沙质泥沙的吸附速率系数, 单位重量床沙质泥沙的饱和吸附量和床沙质泥沙的解吸速率系数.

方程(8)和(9)可认为是方程(7)的特殊情形, 在本文中它们被称为颗粒相重金属污染物吸附解吸反应动力学对流扩散方程或者称为颗粒相重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程.

对于冲积河流非均匀泥沙, 已经证实方程(7), (8)和(9)对于每一粒径组泥沙依然适用^[25].

4 冲积河流重金属迁移转化数学模型

上面两节导出的方程和水流、泥沙运动控制方程组成重金属污染物迁移转化数学模型. 对于非均匀沙的处理, 详见文献[2,14,23,25]. 具体而言, 它们是水流连续方程、水流动量方程、泥沙输移方程、河床变形方程、挟沙力公式、重金属污染物迁移转化方程, 即方程(5)和(6)以及颗粒相重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程, 即方程(7), (8)和(9). 为清楚和节省篇幅起见, 本文不详述水流、泥沙运动控制方程以及求解它们的数值方法. 有兴趣的读者可参见文献[15]. 求解方程(7)和(8)的数值方法同上面提到的相同^[15].

5 模型方程的应用和讨论

上面提出的模型被应用到3个简化的情形. 在这些情形中, 水流恒定、均匀泥沙平衡输移, 没有河床变形和推移质泥沙运动. 在实例1中, 污染进口来流和干净无污染进口来沙; 初始水流、悬移质泥沙和床面泥沙是干净无污染的. 在实例2中, 进口来流在某个时刻被污染(脉冲污染), 而来沙干净; 初始水流、悬移质泥沙和床面泥沙是干净无污染的. 对于上面这两个实例, 为进行比较计算了无泥沙的情况(或者简单说, 既没有悬移质泥沙也没有床面泥沙的吸附解吸). 在实例3中, 初始床面泥沙是污染的, 而水流和悬移质泥沙干净无污染; 进口来流和来沙干净无污染. 通过上面三个实例的计算, 可进一步阐明泥沙运动在重金属污染物迁移转化中的作用.

在均匀泥沙输移, 且没有推移质泥沙运动和河床变形的条件下, 水流泥沙运动和重金属迁移转化控制方程可简化如下.

水流: $u = \text{constant}$, $v = 0$, $h = \text{constant}$, $E_x = \text{constant}$, $E_y = \text{constant}$.

泥沙:

$$\frac{\partial z_0}{\partial t} = 0, \quad s_s = s_* = k_s \left(\frac{u^3}{gR\omega} \right)^{m_s},$$

$$E_x^s = \text{constan } t, \quad E_y^s = \text{constan } t,$$

式中 z_0 是河床高度; s_* 是悬移质泥沙挟沙力; k_s 和 m_s 是常数.

考虑并带入水流泥沙运动条件, 重金属迁移转化方程可从方程(5)简化得到

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial x} \left(h E_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial y} \left(h E_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) \\ & = -\frac{1-p'}{h} \frac{\partial N_m}{\partial t} - \left[s_s \frac{\partial N_s}{\partial t} + s_s u \frac{\partial N_s}{\partial x} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

考虑并带入水流泥沙运动条件, 悬移质泥沙颗粒相重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程可从方程 7 简化得到

$$\begin{aligned} & \frac{\partial N_s}{\partial t} + u \frac{\partial N_s}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(E_x^{N_s} \frac{\partial N_s}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left(E_y^{N_s} \frac{\partial N_s}{\partial y} \right) \\ & = k_1^s c (b^s - N_s) - k_2^s N_s. \end{aligned} \quad (11)$$

床沙质泥沙颗粒相重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程同方程(9).

$$\frac{\partial N_m}{\partial t} = k_1^m C (b^m - N_m) - k_2^m N_m. \quad (12)$$

计算水槽宽 25 m、长 300 m、水槽内水深 2.5 m、流量 65.12 m³/s. 河床底坡和水面坡度相同, 为 0.0002; 曼宁阻力系数 n 是 0.025. 泥沙粒径是 0.015 mm、沉降速度 0.0141 mm/s. 计算网格是均匀正方形, 边长 5 m. 在计算中, 选择抛物线涡粘滞系数模型(parabolic eddy-viscosity model), 全滑移壁边界条件. 时间步长 2 s. 在上述条件下, 模型计算的其他水流泥沙运动常数如下: x 方向流速 $u=1.04$ m/s; $E_x=E_y=E_x^s=E_y^s=E_x^{N_s}=E_y^{N_s}=0.0125$ m²/s; $s_s=s_*=1.8378$ kg/m³.

相同水流参数而没有泥沙运动的污染物输移方程如下:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial x} \left(h E_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{1}{h} \frac{\partial}{\partial y} \left(h E_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) = 0. \quad (13)$$

基于镉污染物的室内静态实验^[2,16,22,23], 方程(11)和(12)右边中系数取值如下: 对于实例 1 和 2: $b^s=0.534$ mg/g, $k_1^s=0.0076$ L/mg s, $k_2^s=0.00084$ 1/s, $k_1^m=0.00076$ L/mg s, $k_2^m=0.000084$ L/s, $b^m=5.34$ g/m²; 对于实例 3:

$$\begin{aligned} & k_1^s = 0.0076 \text{ L/mg s}, \quad k_2^s = 0.00084 \text{ L/s}, \quad b^s = 0.534 \text{ mg/g}, \\ & k_1^m = 0.0000071 \text{ L/mg s}, \quad k_2^m = 0.00000132 \text{ 1/s}, \quad b^m = 5.34 \text{ g/m}^2. \end{aligned}$$

事实上, 在恒定、均匀流不冲不淤(均匀沙)以及进口污染物浓度横向分布均匀的条件下, 所有浓度的横向分布没有变化. 为节省空间和简化起见, 本文只给出沿水槽中心线的结果和相应的讨论.

5.1 实例 1 进口来流连续污染、干净无污染来沙

在进口来流连续污染、进口干净无污染来沙的条件下, 相应的边界条件和初始条件如下(为简洁起见, c 代表 $c(x, y, t)$, N_s 代表 $N_s(x, y, t)$ 和 N_m 代表 $N_m(x, y, t)$):

$$c|_{x=0} = c_0, \quad \text{and} \quad c_0 = 1 \text{ mg/L}, \quad N_s|_{x=0} = 0,$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}|_{x=L} = 0, \quad \frac{\partial N_s}{\partial x}|_{x=L} = 0, \quad c|_{t=0} = 0,$$

$$N_s|_{t=0} = 0, \quad N_m|_{t=0} = 0,$$

式中 $L(=300 \text{ m})$ 是水槽长度.

由于进口污染来流连续不断流入, 悬移质泥沙和床沙质泥沙颗粒相镉重金属浓度随时间增加而增加, 如图 2 和 3 所示, 并且水槽内不同时刻悬移质泥沙颗粒相镉重金属浓度的最大值总是出现在溶解相镉重金属浓度的前锋附近. 这是因为悬移质泥沙和水流、镉离子一起运动, 前锋附近的悬移质泥沙有更长的时间吸附镉离子. 对于床沙质泥沙, 水槽内不同时刻床沙质泥沙颗粒相镉重金属浓度的最大值总是出现在进口. 这是因为床沙质泥沙静止床面, 进口的水相镉离子浓度一直最高, 如图 2 所示.

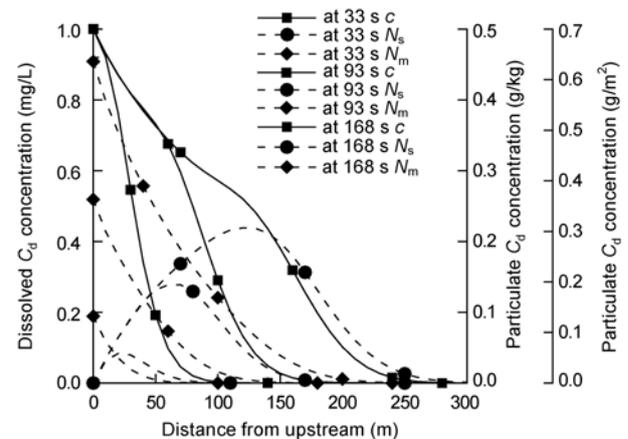


图 2 实例 1 水槽中溶解相和泥沙颗粒相镉浓度的沿程变化

图3显示水槽从上游起100处溶解相镉浓度和悬移质泥沙和床沙质泥沙颗粒相镉浓度随时间变化. 这里溶解相镉浓度和悬移质泥沙和床沙质泥沙颗粒相镉浓度开始随时间增加很快; 一定时间后(如150 s后), 床沙质泥沙颗粒相镉浓度随时间继续增加, 而悬移质泥沙颗粒相镉浓度随时间增加很少, 而且溶解相镉浓度随时间也增加很少. 悬移质泥沙颗粒相镉浓度和溶解相镉浓度的这种变化属于“动态平衡”, 它是由方程(11)和(12)确定的, 完全不同于室内静态实验中的平衡, 它是由吸附等温线确定. 为区别起见, 室内静态实验中的平衡可称为“静态平衡”, 尽管室内静态实验中的平衡本质上也是一种“动态平衡”. 如室内静态实验表明, 泥沙吸附镉离子在1800 s内达到平衡状态, 并且符合兰格茂尔吸附等温线^[2,22,23], 当平衡镉离子浓度为0.572 mg/L, 室内静态实验中平衡颗粒相镉浓度为0.448 mg/g, 远大于这里的数值, 大约为0.208 mg/g.

由于泥沙吸附, 水槽内有泥沙运动时溶解相镉离子浓度小于没有泥沙运动的, 如图4所示. 33 s时, 水槽内有、无泥沙运动溶解相镉离子浓度差别不大; 随时间增加, 如168 s时, 水槽内有泥沙运动时溶解相镉离子浓度远小于没有泥沙运动的.

5.2 实例2 进口来流瞬时污染及干净无污染来沙

当进口来流瞬时(某时段)污染, 而进口来沙干净无污染时, 边界条件和初始条件可总结如下:

$$c|_{t=0} = 0; N_s|_{t=0} = 0; N_m|_{t=0} = 0; c|_{x=0} = c_0 \delta(t);$$

$$\delta(t) = \begin{cases} 1, & 6 \text{ s} \leq t \leq 9 \text{ s}, \\ 0, & t < 6 \text{ s} \text{ or } t > 9 \text{ s}, \end{cases} \text{ and } c_0 = 1 \text{ mg/L};$$

$$N_s|_{x=0} = 0; \frac{\partial c}{\partial x}|_{x=L} = 0; \frac{\partial N_s}{\partial x}|_{x=L} = 0.$$

从图5清楚可见, 水槽中不同时刻, 悬移质泥沙颗粒相镉浓度的峰值总是和溶解态镉离子的峰值一起出现. 这是因为溶解态镉离子、悬移质泥沙和水流以同样速度一起运动. 由于紊流扩散(实际这里还有泥沙吸附), 溶解相镉离子浓度峰值随时间(向下游输移)减小; 悬移质泥沙颗粒相镉浓度峰值在计算时间内的确也略有减少(如比较93和168 s的数值). 由于床面泥沙不运动而且溶解相镉离子浓度最大值出现在进口(开始时), 因此, 床沙质泥沙颗粒相镉浓度最大值在本文模拟的时间内出现在进口, 床面泥沙随溶解相镉离子向下游输移而逐渐污染.

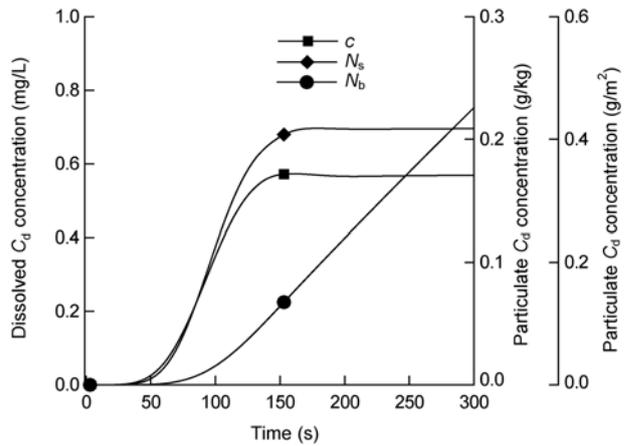


图3 实例1水槽100 m处溶解相和泥沙颗粒相镉浓度随时间变化

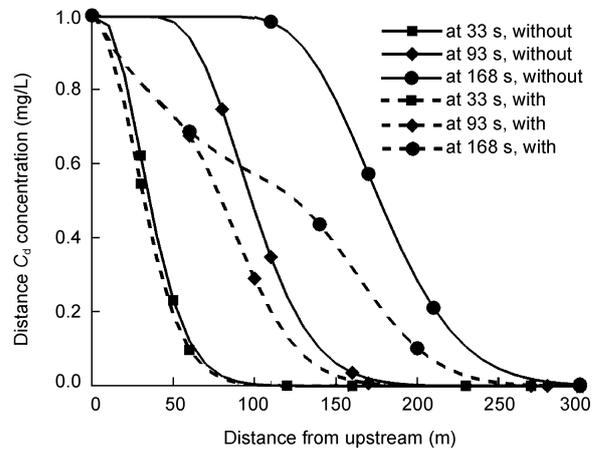


图4 实例1有、无泥沙运动水槽内溶解相镉浓度的比较

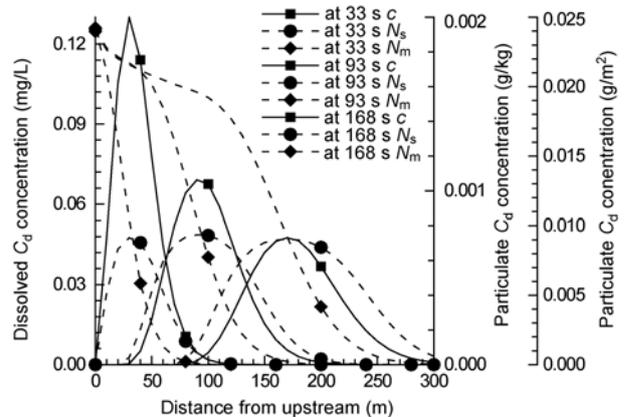


图5 实例2水槽中溶解相和泥沙颗粒相镉浓度的沿程变化

在水槽 100 m 处, 如图 6 所示, 悬移质泥沙颗粒相镉浓度随时间的变化与溶解相镉离子的相似. 当溶解相镉离子来到后, 床沙质泥沙颗粒相镉浓度增加; 当溶解相镉离子离开后它达到最大值. 然后, 床沙质泥沙颗粒相镉浓度开始解吸释放(由于时间很短, 解吸量很小). 很明显, 由于泥沙吸附, 水槽内不同时刻有泥沙运动的溶解相镉离子浓度小于没有泥沙运动的, 如图 7 所示, 而且随着泥沙吸附进行, 有泥沙吸附的溶解相镉离子浓度与没有泥沙吸附的差别越来越大.

5.3 实例 3 初始床面泥沙污染、来流和来沙干净无污染

在实例 3 中, 开始床面泥沙被污染, 而水和悬移质泥沙干净无污染; 在进口, 来流和来沙干净无污染.

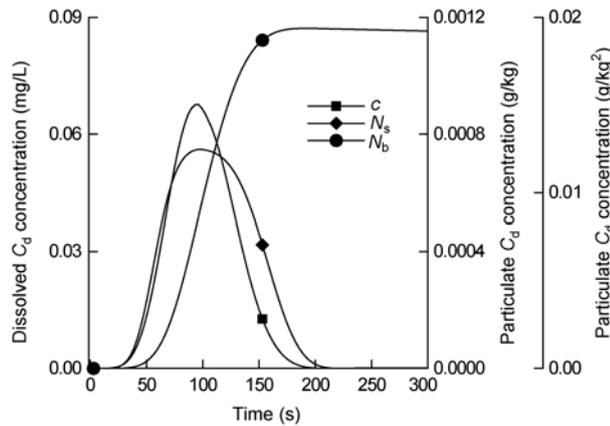


图 6 实例 2 水槽 100 m 处溶解相和泥沙颗粒相镉浓度随时间变化

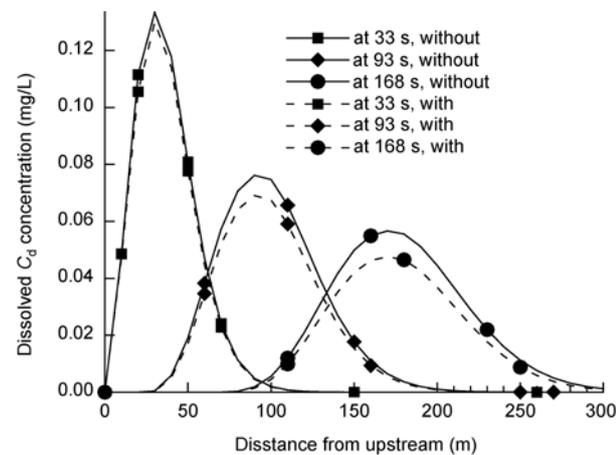


图 7 实例 1 有、无泥沙运动水槽内溶解相镉浓度的比较

因此, 如下方程成立:

$$c|_{t=0} = 0; N_s|_{t=0} = 0; N_m|_{t=0} = 0.3 \text{ kg/m}^2;$$

$$c|_{x=0} = 0; N_s|_{x=0} = 0; \frac{\partial c}{\partial x}|_{x=L} = 0; \frac{\partial N_s}{\partial x}|_{x=L} = 0.$$

在上述条件下, 计算结果如图 8 和 9 所示. 由于进口来流和来沙干净无污染, 且初始床面泥沙被污染、水槽内水流和悬移质泥沙干净无污染, 因此床面泥沙开始解吸释放, 即床沙质泥沙颗粒相镉浓度随时间增加减小, 如图 8 和 9 所示; 水流和悬移质泥沙因此被污染, 而且随时间增加, 污染水平加重. 由于上游干净来流的持续稀释作用(包括干净无污染悬移质泥沙的吸附作用), 不同时刻水槽内溶解相镉离子浓度和悬移质泥沙颗粒相镉浓度从进口逐渐增加, 一定距离后趋于稳定. 这是因为干净无污染的水(和

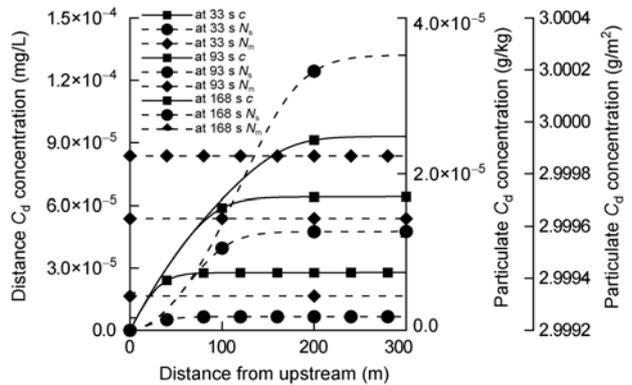


图 8 实例 3 水槽中溶解相和泥沙颗粒相镉浓度的沿程变化

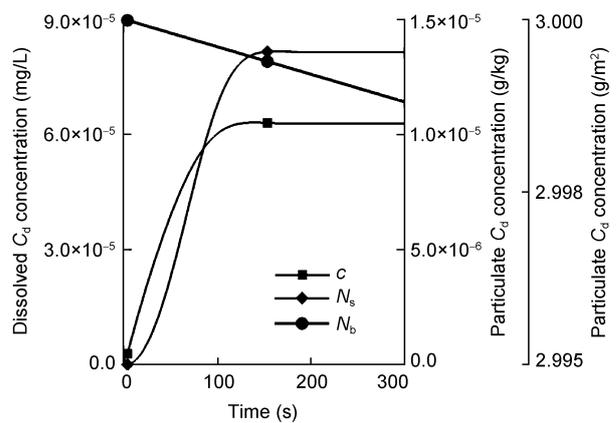


图 9 图 6 实例 3 水槽 100 m 处溶解相和泥沙颗粒相镉浓度随时间变化

悬移质泥沙)还没有运动到这里. 从图9可见, 离上游进口 100 m 处床沙质泥沙颗粒相镉浓度一直减少(不同时刻的解吸释放量是不同的, 实际随时间增加减少). 此处溶解相镉离子浓度和悬移质泥沙颗粒相镉浓度初始增加很快, 然后, 如 150 s 后, 增加很少. 这种“动态平衡”是由方程(11)和(12)确定的, 不同于室内静态实验中的吸附平衡. 为相区别, 室内静态实验的中吸附平衡不妨定义为“静态平衡”.

尽管本文讨论的3个计算实例非常简单, 并且模拟计算时间有限, 但是如前述, 它们的确可以帮助我们进一步理解冲积河流中泥沙运动在重金属污染物迁移转化中的作用. 众所周之, 世界上许多河流含沙量较高, 因此这种“作用”需要仔细研究和考虑.

6 结论

基于以前的工作, 本文提出冲积河流重金属污染物迁移转化数学模型. 模型控制方程包括水流连续方程、水流动量方程、泥沙输移方程、河床变形方程、挟沙力公式、重金属污染物迁移转化方程和重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程. 这后一方程不同于“重金属污染物吸附解吸反应动力学方程”, 它同时考虑物理输移即对流和扩散对颗粒相重金属污染物浓度的影响. 重金属污染物迁移转化方程本质是一个质量守恒方程, 它阐明泥沙运动在重金属污染物迁移转化中的作用. 新导出的“重金属污染物吸附解吸型对流扩散方程”同时考虑物理输移, 即对流、扩散和化学反应即吸附解吸. 它描述悬移质、推移质和床沙质泥沙颗粒相重金属浓度随空间和时间的变化.

为验证模型并进一步阐明泥沙运动在重金属污染物迁移转化中的作用, 本文采用本模型和实验室参数对三个简化的实例进行计算. 计算结果合理. 理论推导、分析和实际计算均表明, 重金属污染物在挟沙水流中的迁移转化不仅具有一般示踪污染物对流扩散的共性, 而且具有受泥沙运动作用而引起的特性. 和前模型比较, 本模型理论上更完善和可靠, 能够扑捉重金属污染物迁移转化所发生的全部现象和过程.

与重金属迁移转化计算相关的参数即 b , k_1 和 k_2 具有清除的物理意义, 能够通过简单的室内试验确定. 综上所述, 模型适合于实际应用. 毫无疑问, 本

模型将在实际应用中进一步完善和提高. 本文认为, 通过添加那些不同于吸附解吸的项, 本模型可以推广延伸至其它与泥沙运动有关的污染物.

符号

- x 和 y : 平面两个方向的坐标轴;
 dx 和 dy : 在 x 和 y 方向的微分增量;
 h_1, h_2 和 h_3 : 水深方向上被悬移质泥沙(流水)、推移质泥沙(流水)和河床变形占据的深度;
 h : 水深($=h_1 + h_2$);
 c : 水深平均的溶解相重金属污染物浓度;
 u 和 v : x 和 y 方向水深平均的流速(流水和悬移质泥沙);
 w_x and w_y : x 和 y 方向水深平均的推移质流速(推移质泥沙和流水);
 s_s 和 s_b : 悬移质和推移质泥沙浓度;
 N_s, N_b 和 N_m : 水深平均的悬移质泥沙、推移质泥沙和床沙质泥沙颗粒相重金属浓度(单位重量悬移质、推移质泥沙和单位面积床沙重金属吸附量);
 Δh : 床面泥沙吸附解吸重金属活性深度;
 ρ_s : 泥沙颗粒的干容重;
 p' : 河床孔隙率;
 E_x 和 E_y : 水流 x 和 y 方向的综合紊动扩散系数;
 E_x^s 和 E_y^s : 悬移质泥沙 x 和 y 方向的综合紊动扩散系数;
 N : 室内静态试验中任意时刻颗粒相重金属浓度;
 C : 室内静态试验中任意时刻溶解相重金属浓度;
 k_1, k_2 和 b : 吸附速率系数、解吸速率系数和饱和吸附量
 $E_x^{N_s}$ 和 $E_y^{N_s}$: x 和 y 方向悬移质泥沙颗粒相重金属浓度综合扩散系数;
 k_1^s, k_2^s 和 b^s : 悬移质泥沙颗粒相重金属的吸附速率系数、解吸速率系数和饱和吸附量;
 k_1^b, k_2^b 和 b^b : 推移质泥沙颗粒相重金属的吸附速率系数、解吸速率系数和饱和吸附量;
 k_1^m, k_2^m 和 b^m : 床沙质泥沙颗粒相重金属吸附速率系数、解吸速率系数和饱和吸附量;
 z_0 : 河床高程;
 c_0 : 设定的溶解相重金属离子浓度;
 $\delta(t)$: δ 函数;
 L : 模拟水槽长度;
 s_s : 悬移质泥沙挟沙力;
 k_s 和 m_s : 悬移质泥沙挟沙力公式中的系数.

致谢 作者衷心感谢中国水利水电科学研究院万兆惠博士、教授长期的指导和鼓励, 特别感谢美国密西西比大学国家计算水科学与工程研究中心的 Sam S. Y. Wang 博士、教授给予本文作者在数值模拟上的帮助、指导和鼓励。

参考文献

- 1 Hart B T. Water Quality Management—The Role of Particulate Matter in the Transport and Fate of Pollutants. Melbourne: Water Studies Center, Chisholm Institute of Technology, 1986. 10
- 2 黄岁樑. 泥沙运动在重金属污染物迁移转化中的作用. 博士学位论文. 北京: 中国水利水电科学研究院, 1993
- 3 Ellison M E, Brett M T. Particulate phosphorus bioavailability as a function of stream flow and land cover. *Water Res*, 2006, 40(6): 1258—1268
- 4 Huang S L, Wan Z H, Smith P. Numerical modeling of heavy metal pollutant transport-transformation in fluvial rivers: A review. *Int J Sediment Res*, 2007, 22(1): 16—26
- 5 Mossman D J, Schnoor J L, Stumm W. Predicting the effects of a pesticide release to the Rhine River. *J WPCF*, 1988, 60(10): 1806—1812
- 6 Allen-King R M, Grathwohl P, Ball W P. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Adv Water Res*, 2002, 25(8): 985—1016
- 7 Kim D M, Nakada N, Horiguchi T, et al. Numerical simulation of organic chemicals in a marine environment using a coupled 3D hydrodynamic and ecotoxicological model. *Mar Pollut Bull*, 2004, 48(7-8): 671—678
- 8 Koelmans A A, Heijde A V D, Knijff L M, et al. Integrated modeling of eutrophication and organic contaminant fate & effects in aquatic ecosystems. *Water Res*, 2001, 35(15): 3517—3536
- 9 Mahler B J, Perwonné J C, Lods G F, et al. Transport of free and particulate-associated bacteria in karst. *J Hydrol*, 2000, 238(3-4): 179—193
- 10 Khondaker A N. Modeling the fate of drilling waste in marine environment—an overview. *Comput Geosci*, 2000, 26(5): 531—540
- 11 Ziegler C K, Israelsson P H, Connolly J P. Modeling sediment transport dynamics in Thompson Island pool, upper Hudson River. *Water Qual Ecosyst Model*, 2000, 30(1): 193—222
- 12 Ji Z G, Hamrick J H, Pagenkopf J. Sediment and metals modeling in shallow river. *J Environ Eng*, 2002, 128(2): 105—119
- 13 James I D. Modeling pollution dispersion, the ecosystem and water quality in coastal waters: a review. *Environ Model & Softw*, 2002, 17(4): 363—385
- 14 Huang S L, Wan Z H, Smith P. Numerical modeling of heavy metal pollutant transport-transformation in fluvial rivers. *J Hydraul Res, IAHR*, 2007, 45(4): 451—461
- 15 Huang S L. Effect of using different sediment transport formulae and methods of computing Manning's roughness coefficient on numerical modeling of sediment transport. *J Hydraul Res, IAHR*, 2007, 45(3): 347—356
- 16 Huang S L, Ng C O, Guo Q Z. Experimental investigation of the effect of flow turbulence and sediment transport patterns on the adsorption of cadmium ions onto sediment particles. *J Environ Sci*, 2007, 19(6): 696—703
- 17 Mckinley P J, Jenne E A. Experimental investigation and review of the "solids concentration" effect in adsorption studies. *Environ Sci Technol*, 1991, 25(12): 2082—2087
- 18 Huang S L, Wan Z H. Present situation of heavy metal pollutant adsorption by sediment. *Int J Sediment Res*, 1995, 10(3): 69—81
- 19 Jain C K, Ram D. Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the river Kali. *Water Res*, 1997, 31(1): 154—162
- 20 Trivedi P, Axe L. Modeling Cd and Zn sorption to hydrous metal oxides. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(11): 2215—2223
- 21 O'Connor D J. Models of sorptive toxic substances in freshwater systems. I: Basic equations. *J Environ Eng, ASCE*, 1988, 114(3): 507—532
- 22 Huang S L. Adsorption of cadmium ions onto the Yellow River sediments. *Water Qual Res J Canada*, 2003, 38(2): 413—432
- 23 Huang S L. Investigation of cadmium desorption from different sized sediments. *J Environ Eng, ASCE*, 2003, 129(3): 241—247
- 24 黄河水资源保护科学研究所. 中游黄河泥沙在重金属污染物迁移转化中的影响. 1988. 56
- 25 Huang S L, Wan Z H. Concurrent sorption of heavy metal pollutants by sediment with different grain sizes. *J Hydrodyn Ser B*, 1997, 9(2): 1—12