迁移扩散理论

Abstract: 介绍费克定律与扩散方程、不同的扩散形式

Keywords: 瞬时源扩散、连续源扩散、有限空间的扩散

1 Introduction

污染物进入水体后会发生迁移、扩散和转化，是通过污染物和水体之间相互作用产生的复杂的物理、化学、生物等作用而变化的，整个过程取决于污染物的特性和受纳水体的背景条件。

水污染的物理作用是指污染物进入水体后只改变其物理性状、空间位置，而不改变其化学性质、不参与生化作用的过程。例如污染物的沉淀、扩散等过程。而化学作用是指污染物进入水体后，发生了化学性质或形态、价态上的转化，水质发生了化学性质的变化。生物作用则体现在污染物通过生物的生理生化作用及食物链的传递过程中发生的生物特有的生命作用过程。例如分解、转化和富集作用等。

而水体自净作用是指进入水体中的污染物浓度随时间和空间的变化而降低的现象。同样按照其作用机制可以分为：物理净化、化学净化和生物净化。物理净化是污染物通过稀释、扩散、沉淀等作用使浓度降低。化学净化是通过水体的氧化还原、分解化合、酸碱反应等作用使得污染物的存在形态发生变化而降低其浓度。生物净化是通过水体中的水生物、微生物的生命活动，使得污染物的存在状态发生变化而浓度降低。

英国的科学家格雷厄姆曾对气体扩散和液体扩散进行了开拓性实验。在等压的情况下，而不是在等容的情况下，得到气体的容积的变化与气体密度的平方根成比例。另外，格雷厄姆还进行了液体扩散的实验，他得到液体扩散比气体扩散至少慢几百倍，而且扩散过程是一个逐渐减小的过程。费克是位德国医生，其主要研究在生理学、血液流变学及生物力学方面。在他的扩散方面的研究论文中，提出了他对扩散现象的基本思想：溶质的扩散完全取决于分子的特性，并可以用类似于热传导中的傅里叶定律的数学形式来表示：即$P = -D\frac{\partial C}{\partial x}$.表示扩散物质在给定方向每秒通过单位面积输送率与该方向的浓度梯度成比例，这里D为分子扩散系数，负号表示扩散物质从高浓度向低浓度处输移。

同样类似于前面连续性、动量方程的处理方式，在流体中建立一微分六面体。其变

长分别为dx, dy, dz.这时对液体状态的处理分为两种情况：静止和流动的液体。对于静止的流体，在dt时间内，在x方向扩散物质进入到六面体的量为$Pdydzdt$,而流出六面体的量为$(P+\frac{\partial P}{\partial x}dx)dydzdt$,则扩散物质在$x$方向进出量之差为：

$$-\frac{\partial P}{\partial x}dxdydzdt=\frac{\partial}{\partial x}(D\frac{\partial C}{\partial x})dxdydzdt \tag{1.1}$$

同理，可以得到在y, z方向的进出量之差为：

$$\frac{\partial}{\partial y}(D\frac{\partial C}{\partial y})dxdydzdt, \frac{\partial}{\partial z}(D\frac{\partial C}{\partial z})dxdydzdt \tag{1.2}$$

此时六面体内扩散物质的变化量为$\frac{\partial C}{\partial t}dxdydzdt$, 根据物质守恒定律，进出六面体的扩散物质的差值应于六面体内扩散物质的变化量相等。即：

$$D(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial x^2})dxdydzdt=\frac{\partial C}{\partial t}dxdydzdt \tag{1.3}$$

该式称为费克第二定律。

对于流动状态的液体，这时对扩散物质的分析分为两种情况：随流体流进的和由分子扩散进入的。扩散物质会随着液体的流动流进流出六面体：则沿x 方向从左侧随流体进入六面体的量为$Cudydzdt$, 随流流出六面体的量为

$$[Cu+\frac{\partial (Cu)}{\partial x}dx]dydzdt \tag{1.4}$$

分子扩散的量的差为

$$-[\frac{\partial Cu}{\partial x}+\frac{\partial P}{\partial x}]dxdydzdt=-\frac{\partial}{\partial x}(Cu-D\frac{\partial C}{\partial x})dxdydzdt \tag{1.5}$$

同理，可以得到沿y, z方向的进出总量为：

$$-\frac{\partial}{\partial y}(Cv-D\frac{\partial C}{\partial y})dxdydzdt, -\frac{\partial}{\partial z}(Cw-D\frac{\partial C}{\partial z})dxdydzdt \tag{1.6}$$

同样根据物质守恒定律，六面体内扩散物质的变化量应等于进出六面体的总量之差：

$$D(\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial x^2})=\frac{\partial C}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(Cu)+\frac{\partial}{\partial y}(Cv)+\frac{\partial}{\partial z}(Cw) \tag{1.7}$$

这就是迁移扩散方程，或简称扩散方程。

需要注意的是：这里假设各个方向的扩散系数一样。若假设不一样，只需要在各个方向的表达式中的D相应的变成D_x, D_y, D_z.

根据污染源的情况，以及合适的边界条件，建立起不同的描述污染状况的模型。

瞬时源扩散：是指扩散物质在某一瞬间投入水体发生的扩散。如油轮失事、运送化学药品的船舶失事等。在这种情况下，可以考虑只有分子扩散。若我们考虑点源、线源及面源在无限空间中的扩散，即污染物的扩散不受边界的影响。或者说在这种情况下，不需要考虑边界。

假设管道中充满水，没有流动，在管道某一断面瞬间投放扩散物质，设投放的扩散物质的质量为M,分子的扩散系数为D,则管道内的某一点的浓度C可以表示为：

$$C = f(M, D, x, t) \tag{1.8}$$

根据量纲分析可以得到

$$C = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} f(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}) \tag{1.9}$$

令$\eta = \frac{x}{\sqrt{4Dt}}$,把上式带入到一维的扩散方程

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1.10}$$

可以得到以下的微分方程：

$$f''(\eta) + 2\eta f'(\eta) + 2f(\eta) = 0 \Rightarrow \frac{d}{d\eta}(\frac{df}{d\eta} + 2\eta f(\eta)) = 0 \tag{1.11}$$

对该方程进行求解，可以得到其特解表达式：

$$f(\eta) = A\exp(-\eta^2) \tag{1.12}$$

进而可以得到浓度的表达式$C = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} A\exp(-\eta^2)$。

这里有一个未知的变量A。要想确定A的值，需要构造新的条件：

$$M = \int_{-\infty}^{+\infty} C dx = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} A\exp(-\frac{x^2}{4\pi Dt}) d\frac{x}{\sqrt{4Dt}} = MA \tag{1.13}$$

这里应用到一个特殊条件$\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = \sqrt{\pi}$.

这也说明瞬时源的一维扩散符合正态分布规律。

瞬时源二维扩散方程：若瞬时源投放在宽浅的河流或者湖泊上，则污染物的浓度分布服从二维扩散方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1.14}$$

对于这样的方程应用变量分离的方法，假设：

$$C(x,y,t)=C_1(x,t)C_2(y,t) \tag{1.15}$$

将之带入到扩散方程可得：

$$C_1(\frac{\partial C_2}{\partial t}-D_y\frac{\partial^2 C_2}{\partial y^2})+C_2(\frac{\partial C_1}{\partial t}-D_x\frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2})=0 \tag{1.16}$$

则

$$C=C_1C_2=\frac{M}{4\pi\sqrt{D_xD_y}t}\exp(-\frac{x^2}{4D_xt}-\frac{y^2}{4D_yt}) \tag{1.17}$$

这里$M=\int\int C(x,y,t)dxdy, D=(-\infty,+\infty)\times(-\infty,+\infty)$

瞬时源随流扩散： 前面的模型考虑的是水体处于静止状态，污染物中只有分子扩散，若水体处于流动状态，则水体中不仅有分子的扩散，而且有对流运输。采用动坐标系，假设坐标随水流一起运动。在老坐标系中的空间坐标可以表示为：

$$x=x'+\bar{u}t \tag{1.18}$$

这里x'是在新坐标系中的位置$x'=x-\bar{u}t$, $\bar{u}$是平均速度。相当于在老坐标系中当前的位置前去坐标移动就是在新坐标系中的位置。这样，原问题就变成了纯粹的分子扩散问题。在这样的情况下，建立方程：

$$C=\frac{M}{4\pi Dt}\exp(-\frac{(x-\bar{u}t)^2}{4D_xt}) \tag{1.19}$$

二维三维的同样可以类似进行处理。

连续源扩散：是指扩散物质的排放持续一定时间。常见的情况有等强度连续点源、变强度连续点源及分布连续源。这样对于污染源的就有一定的要求，其初始时刻怎么样，以及所对应的边界条件又如何，这是一个初边值问题。

一维扩散方程：

$$\frac{\partial C}{\partial t}=D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{1.20}$$

初始条件：$t=0:C|_{|x|>0}=0$

边界条件：$x=0:C|_{t>0}=C_0$

引入无量纲变换$C=C_0\varphi(\xi),\xi=\frac{x}{\sqrt{Dt}}$,带入到原方程可得：

$$\varphi''(\xi)+\frac{1}{2}\xi\varphi'(\xi)=0 \tag{1.21}$$

相应的边界条件变成：

$$x=0,\varphi=1,x=\infty,\varphi=0 \tag{1.22}$$

解得：

$$\varphi=1-erf(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}),erf(z)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z \exp(-z^2)dz \tag{1.23}$$

在这种状态下，我们强调了点源的浓度是一个固定的常数，但是如果假设投放的浓度随时间变化，则称之为变强度连续点源。对于处理这样的问题基本思想是把连续的点源看作是由许多强度不等的瞬时源组成。也就是说在每个小的微分时段$\delta\tau$投放的扩散物质的浓度δC可以按照瞬时源计算，然后对事件进行积分可以得到总的浓度扩散分布情况。

设在τ时刻，$d\tau$微分时段内投放的示踪物的强度为：$\delta m=f(\tau)d\tau$,则经历$t-\tau$时段的扩散浓度可表示为：

$$\delta C=\frac{f(\tau)d\tau}{4\pi D(t-\tau)}\exp(-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}) \tag{1.24}$$

对该式积分可得整个变强度连续点源扩散时的浓度分布：

$$C(x,t)=\int_0^t \delta C=\int_0^t \frac{f(\tau)}{4\pi D(t-\tau)}\exp(-\frac{x^2}{4D(t-\tau)})d\tau \tag{1.25}$$