

DOI:10.3876/j.issn.1000-1980.2014.06.004

# 间断界面上挥发性污染物传质研究

陈丽萍, 张苇苇

(南京工业大学城市建设与安全工程学院, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 为研究间断界面动力学特性对挥发性污染物在间断界面上传质的作用, 在 VOF 方法基础上, 建立了忽略化学反应的挥发性污染物三维瞬态水气耦合迁移模型; 在模型求解过程中, 考虑水气大密度差的作用, 提出全量限定离散格式。结果表明: 乙醇溶液传质的数值计算结果与试验结果吻合较好; 初始能量越高的水流, 遇到障碍物后间断程度越高; 间断程度的提高促进了挥发性污染物界面传质过程; 高频水波带动空气中污染物迁移, 空间上污染物浓度的波动频率随间断程度的增高而增高。

**关键词:** 间断界面; 挥发性污染物; 传质过程; 全量限定离散格式

**中图分类号:** TV131.2; X131   **文献标志码:** A   **文章编号:** 1000-1980(2014)06-0486-05

## Study on mass transfer of volatile pollutants at discontinuous interfaces

CHEN Liping, ZHANG Weiwei

(College of Urban Construction and Safety Engineering, Nanjing University of Technology,  
Nanjing 210009, China)

**Abstract:** In order to study the effect of dynamic properties of discontinuous interfaces on mass transfer of volatile pollutants, a transient three-dimensional coupling transport model was developed based on the VOF method. The chemical reaction was ignored in the coupling transport model. With consideration of the large difference between water density and gas density, an entirely limited differencing scheme was developed. The computational results of mass transfer in an ethanol solution agreed with the experimental results. The degree of the discontinuousness increased with the initial energy of water flow blocked by barriers. Such an increase enhanced the mass transfer of volatile pollutants at the water-gas interface. Water waves with high frequencies dragged the transportation of pollutants in the air. The fluctuation frequency of pollutants increased spatially with the increase of the degree of the discontinuousness.

**Key words:** discontinuous interfaces; volatile pollutants; mass transfer process; entirely limited differencing scheme

准确预测挥发性污染物水体泄漏后在水体和大气中的时空分布是水气污染应急救援的基础。水气界面通常不平整, 在水流速度很高时会出现空气气泡进入水体以及水滴溅出到空气中的现象, 形成非连续、间断界面<sup>[1-3]</sup>。光滑粒子流(SPH)<sup>[4-5]</sup>、Level-set 函数<sup>[6]</sup>和 VOF(volum of fluid)方法<sup>[7-9]</sup>都能实现间断界面的捕获。因为 VOF 方法计算成本低于 SPH, 且液面逼真度高于 Level-set 函数, 所以本文选用 VOF 方法捕获间断界面。

关于挥发性污染物在水气交界面上传质的研究, Whitman 提出的薄膜模型适用于水气运动平缓的湖泊水气交界面的传质计算<sup>[10]</sup>, 而不适用于间断界面。Higbie<sup>[11]</sup>和 Danckwerts<sup>[12]</sup>提出了表面更新模型, 由于所需的湍流特性参数无法获得而未得到广泛应用。本文在 VOF 方法基础上, 建立适用于间断界面的挥发性污染物水气耦合迁移模型。

收稿日期: 2014-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(51109106)

作者简介: 陈丽萍(1971—), 女, 江苏淮阴人, 教授, 博士, 主要从事污染物迁移扩散研究。E-mail: clpjoy@njtech.edu.cn

模型求解过程中,为体现挥发性污染物在间断界面上的传质特性,本文提出全量限定离散格式。通过数值模拟和试验,探究间断界面动力学特性及挥发性污染物乙醇在间断界面上的传质过程。

# 1 数学模型及方程离散

## 1.1 数学模型

气液两相流 VOF 方法是常用的捕捉水气交界面的方法,该方法中连续性方程、动量方程、捕捉气液交界面体积百分比函数  $\alpha$  方程及无化学反应情况下挥发性污染物耦合迁移模型如下<sup>[13-14]</sup>:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \tag{1}$$

$$\frac{\partial (\rho u_j)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_j u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( \eta_t \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial p}{\partial x_j} + \rho f_j \quad (i, j = 1, 2, 3) \tag{2}$$

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{\partial (u_i \alpha)}{\partial x_i} + \frac{\partial \left[ (u_{wi} - u_{ai}) (1 - \alpha) \alpha \frac{\rho_a}{\rho} \right]}{\partial x_i} = 0 \quad (i = 1, 2, 3) \tag{3}$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial (u_i C)}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ (u_{wi} - u_{ai}) \alpha (1 - \alpha) \frac{1 - H_{aw}}{\alpha + (1 - \alpha) H_{aw}} C \right] = \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_i} \left[ \frac{\left( \frac{\eta_t}{Sc_w} \right)_i \alpha + (1 - \alpha) H_{aw} \left( \frac{\eta_t}{Sc_a} \right)}{\alpha + (1 - \alpha) H_{aw}} C \right] \tag{4}$$

式中: $\rho$ ——网格单元总密度,由液体、气体的体积加权平均得出; $u_i$ ——网格单元  $i$  的总速度; $\eta_t$ ——湍流黏性系数; $p$ ——压强; $f_j$ ——质量力; $u_{wi}$ ——网格单元  $i$  的液体速度; $u_{ai}$ ——网格单元  $i$  的气体速度; $\rho_a$ ——气体密度; $C$ ——污染物质量浓度; $Sc_w$ 、 $Sc_a$ ——污染物在水、空气中的 Schmidt 数; $H_{aw}$ ——亨利常数。

本文湍流计算采用可实现  $k-\varepsilon$  模型。

## 1.2 方程离散

式(1)~(4)采用有限体积法离散,时间项采用 Crank-Nicholson 格式,扩散项采用中心差分格式,源项负线性化处理。由于水、气密度相差很大,在水气不连续的交界面上,水滴对空气的动量作用远大于空气对水滴的动量作用,故方程中对流项离散时应考虑水气密度作用。本文提出全量限定离散格式,控制体界面流量  $F$  与待求变量  $\Phi$  的乘积称为全量  $I$ 。图 1 所示的计算单元;节点  $P$  所在的控制体的上下游节点分别用  $W$  和  $E$  表示,控制体下游界面为  $e$ 。归一化变量  $\tilde{I}_p$  定义为

$$\tilde{I}_p = 1 - \frac{I_E - I_P}{2(\nabla I)_P \cdot d} \tag{5}$$

式中: $d$ ——节点  $P$  到节点  $E$  的单位矢量。

归一化变量表示的全量限定离散格式就是如何用  $\tilde{I}_p$  表示  $\tilde{I}_e$ ,具体如下:

$$\begin{cases} \tilde{I}_e \Big|_{\tilde{I}_P > 1, \tilde{I}_P < 0} = \tilde{I}_P & \text{迎风格式} \\ \tilde{I}_e \Big|_{K < \tilde{I}_P \leq 1} = f_e \tilde{I}_P + 1 - f_e & \text{中心差分格式} \\ \tilde{I}_e \Big|_{0 \leq \tilde{I}_P \leq K} = a_1 \tilde{I}_P^2 + a_2 \tilde{I}_P + a_3 & \text{二次过渡格式} \end{cases} \tag{6}$$

其中

$$a_1 = -\frac{1-f_e}{K^2} \quad a_2 = f_e + 2\left(\frac{1-f_e}{K}\right) \quad a_3 = 0 \quad f_e = \frac{|Pe|}{eE}$$

式中: $K$ ——常数,一般  $0.1 \leq K \leq 0.5$ <sup>[15]</sup>。

将式(5)代入式(6)得出非归一化变量表示的全量限定离散格式如下:

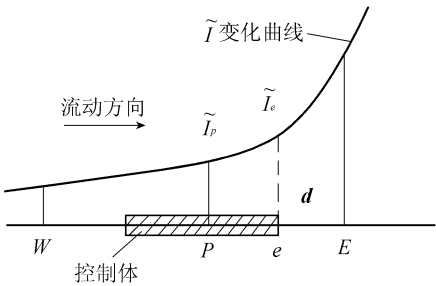


图 1 计算单元  
Fig. 1 Computational cell

$$I_e = \begin{cases} I_p & (\tilde{I}_p > 1, \tilde{I}_p < 0) \\ f_e I_p + (1 - f_e) I_E & (K < \tilde{I}_p \leq 1) \\ \left[ f_e - (1 - f_e) \frac{\left( \frac{\tilde{I}_p}{K} - 1 \right)^2}{\tilde{I}_p - 1} \right] I_p + (1 - f_e) \left[ 1 + \frac{\left( \frac{\tilde{I}_p}{K} - 1 \right)^2}{\tilde{I}_p - 1} \right] I_E & (0 \leq \tilde{I}_p \leq K) \end{cases} \quad (7)$$

2 数值模拟与试验

2.1 试验装置

为验证挥发性污染物耦合迁移模型应用于间断界面上挥发传质的正确性,本文在图 2 所示的试验装置上开展了乙醇溶液泄漏后的数值模拟和试验验证。

试验模型的  $x$  方向长 1.0 m,  $y$  方向宽 0.5 m,除了顶部敞开,其他边界均为固体壁面。挡水板设在  $x = M = 0.25$  m 处,形成初始水位为  $H_w$  的水库。距挡水板  $M = 0.25$  m 处设置高为  $M/2 = 0.125$  m、厚为 0.04 m 的矩形非透水障碍物。将体积为 0.625 L、质量浓度为 2 g/L 的乙醇溶液存于底面积为  $0.5 \times 0.125$  m<sup>2</sup> 的容器内,该容器悬挂于试验水库上方,其底面可打开。初始时刻,打开容器底面,使乙醇溶液以面源形式倾覆于水库水面上,同时移开挡水板,形成溃坝流动,此溃坝流动形成间断界面。采用重铬酸钾氧化分光光度法<sup>[16]</sup>测定  $x = 0$  m、 $z = 0.21$  m 处的乙醇质量浓度。

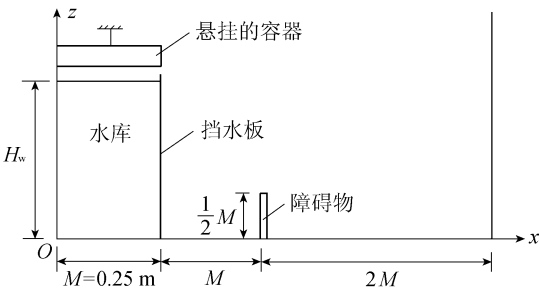


图2 试验装置  
Fig. 2 Experimental facility

2.2 模拟结果与试验分析

2.2.1 间断界面动力学特性

图 3 是数值模拟的  $H_w = 1.5M$  和  $H_w = 2.5M$  两种情况下移开挡水板后 0.5 ~ 1.0 s 间断界面的形成过程。由图 3 可知,被障碍物挑高的水流最前峰在空气中分散成水团,形成水气的间断界面。由于重力作用,0.7 s 时  $H_w = 1.5M$  的水流前峰下垂接触到底部;  $H_w = 2.5M$  的水流前峰撞击下游壁面后沿壁面向下流动,出现障碍物下游空气被间断的现象。初始水位越高,障碍物下游被间断的空气越多,间断程度越高。

试验中,在形成间断界面过程中各处的水位线均随时间而变。图 4 是  $H_w = 2.5M$  时,  $x = 0$  m、 $x = 2M$  和  $x = 4M$  (即上游壁面、障碍物和下游壁面)3 个截面上水位线的变化过程。由图 4 可知,计算值与试验值吻合较好。挡水板移开后的前 3.0 s,各截面上水位线呈大幅度震荡。  $x = 0$  m 截面上水位线波动的幅度最小,波动的时间也最短,而  $x = 2M$  截面上水位线波动最频繁。

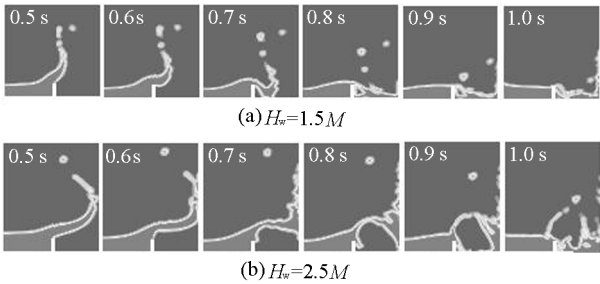


图3 间断界面形成过程  
Fig. 3 Formation of discontinuous interface

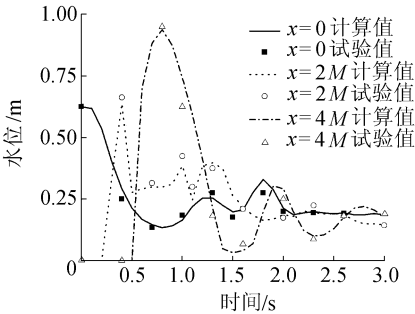


图4 水位线变化过程  
Fig. 4 Variation of water level with time

2.2.2 污染物浓度分布

图 5 是数值模拟的  $H_w = 1.5M$  和  $H_w = 2.5M$  时污染物浓度的分布变化。由图 5 可知,污染团的运动与水的运动密切相关。  $H_w = 2.5M$  时水流占据的空间大,越过障碍物的污染团量多,边界大,这在 0.7 s 和 0.9 s 的

图中有较清楚的显示,说明间断程度的提高促进了挥发过程。 $H_w=2.5M$  情况下 1.5 s 和 2.0 s 对应的图显示:水位线波动大,空气中的污染团受到水回流牵引作用,聚集于上游壁面周围,并随着时间的增加,污染团沿上游壁面上升。而  $H_w=1.5M$  时未出现这一现象。

图 6 是  $x=0\text{ m}$  (上游壁面)、高度  $z=0.21\text{ m}$  处,污染物相对浓度随时间的变化曲线。模拟计算值与试验值都表明: $H_w=1.5M$  情况下,当水中污染物浓度中心经过上游壁面 0.21 m 高度处时,形成了很高的浓度峰值。0.6~0.8 s,该处暴露在空气中,相对浓度几乎为零,说明此时空气中污染物浓度极低,污染物挥发慢。随着时间的增加,空气中污染物浓度增加,表现为  $H_w=1.5M$  对应曲线的波谷在逐渐上升。水位线的波动带动了浓度的波动, $H_w=1.5M$  对应曲线的波峰在逐渐下降,说明水中污染物浓度在下降。

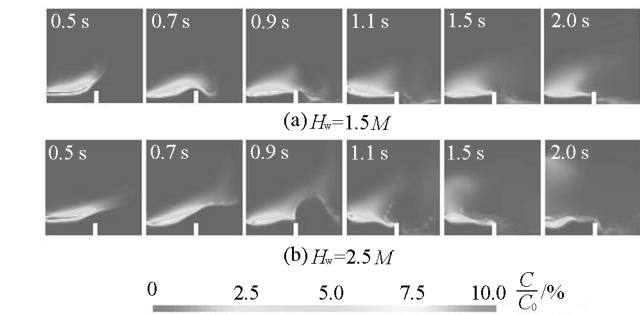


图 5 污染物浓度分布变化

Fig. 5 Variation of concentration distribution of pollutant

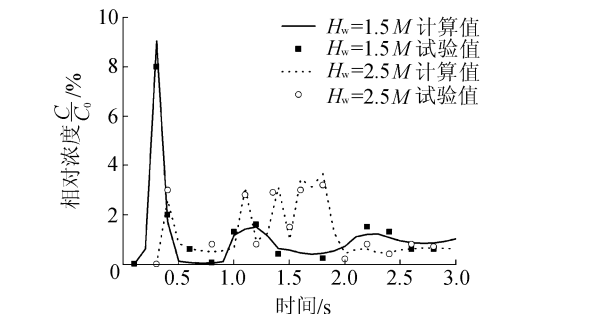


图 6 污染物相对浓度随时间变化 ( $x=0\text{ m}$ 、 $z=0.21\text{ m}$ )

Fig. 6 Variation of relative concentration of pollutant with time at  $z=0.21\text{ m}$  and  $x=0\text{ m}$

$H_w=2.5M$ 、0.5~1.0 s 时,上游壁面高度  $z=0.21\text{ m}$  处也暴露在空气中,但其相对浓度明显高于  $H_w=1.5M$  对应的相对浓度,这充分说明间断程度越高,污染物挥发作用越强。0.9~2.0 s 期间,相对浓度呈现高频波动,这是由于高频水波带动了空气中污染物浓度中心在上游壁面与障碍物之间来回移动。2 s 以后,上游壁面  $z=0.21\text{ m}$  处污染物相对浓度一直较低,是因为水中污染物浓度中心和空气中污染物浓度中心都远离了该点。

3 结 论

- a. 建立了适用于间断界面的挥发性污染物水气耦合迁移模型,并结合全量限定离散格式较好地模拟了间断界面动力学特性及挥发性污染物在间断界面上的传质过程。
- b. 污染物传质过程模拟结果与实测结果吻合较好。能量更高的水流遇到障碍物后,障碍物处的水位线波动越频繁,间断程度越高。
- c. 间断程度的提高促进了污染物挥发,间断程度越高,受高频水波影响,空气中污染物的波动频率也越高。

参考文献:

[ 1 ] 李佳佳, 陈春刚, 肖锋. 风波水气界面湍流涡旋结构研究[J]. 中国科学:物理学 力学 天文学, 2011,41(8):980-994. (LI Jiajia. CHEN Chungang, XIAO Feng. Study on vortex structure near wind-driven air-water interfaces[J]. Scientia Sinica Phys, Mech & Astron, 2011, 41(8):980-994. (in Chinese))

[ 2 ] LIU S, KERMANI A, SHEN L, et al. Investigation of coupled air-water turbulent boundary layers using direct numerical simulations[J]. Phys Fluids, 2009, 21(6):2108-2118.

[ 3 ] YAMASHITA S, CHEN C G, TAKAHASHI K, et al. Large scale numerical simulations for multi-phase fluid dynamics with moving interfaces[J]. Int J Comput Fluid Dyn, 2008, 22:405-410.

[ 4 ] MARRONE S, COLAGROSSI A, TOUZÉ D L, et al. Fast free-surface detection and level-set function definition in SPH solvers [J]. Journal of Computational Physics,2010,229(10): 3652-3663.

[ 5 ] 李大鸣,刘江川,徐亚男. SPH 法在大坝表孔泄流数值模拟中的应用[J]. 水科学进展, 2008,19(6):841-845. (LI Daming, LIU Jiangchuan, XU Ya'nan. Application of SPH to numerical simulation of discharge through crest orifice on dam [J]. Advances in Water Science, 2008,19(6):841-845. (in Chinese))

[ 6 ] SETHIAN J A. Level set methods and fast marching methods; evolving interfaces in computational geometry, fluid mechanics, computer vision, and material science[ M]. Cambridge:Cambridge University Press,1999.

[ 7 ] AFKHAMI S, ZALESKI S, BUSSMANN M. A mesh-dependent model for applying dynamic contact angles to VOF simulations [J]. Journal of Computational Physics, 2009, 228(15): 5370-5389.

[ 8 ] 孙英伟, 陈兵, 康海贵. 远破波作用数值模拟的 CLEAR-VOF 模型[J]. 水科学进展, 2010, 21(6): 795-800. ( SUN Yingwei, CHEN Bing, KANG Haigui. Numerical simulation of broken wave with the CLEAR -VOF-FEM model[J]. Advances in Water Science, 2010, 21(6): 795-800. (in Chinese))

[ 9 ] RAESSI M, MOSTAGNIMI J, BUSSMANN M. A volume-of-fluid interfacial flow solver with advected normal[J]. Computers and Fluids, 2010, 39(8), 1401-1410.

[ 10 ] SCHWARZENBACH R P, GSCHWEND P M, IMBODEN D M. Environmental organic chemistry[ M]. New Jersey: Wiley-Interscience, 2002.

[ 11 ] HIGBIE R. The rate of adsorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure[J]. Trans Am Inst Chem Eng, 1935, 31: 365-389.

[ 12 ] DANCKWERTS P V. Gas absorption accompanied by chemical reaction[J]. AIChE Journal, 1955, 1: 456-463.

[ 13 ] 陈丽萍, 蒋军成, 韩冬梅. 挥发性毒物水气耦合扩散模型研究[J]. 水科学进展, 2009, 20(4): 549-553. ( CHEN Liping, JIANG Juncheng, HAN Dongmei. Model for coupling diffusion of volatile poisons in water and air[J]. Advances in Water Science, 2009, 20(4): 549-553. (in Chinese))

[ 14 ] CHEN Liping, CHENG Jingtao, DENG Guangfa. Anisotropic diffusion of volatile pollutants at air-water interface[J]. Water Science and Engineering, 2013, 6(2): 153-163.

[ 15 ] JASAK H, WELLER H G, GOSMAN A D. High resolution NVD differencing scheme for arbitrarily unstructured meshes[J]. International Journal of Numerical Methods in Fluids, 1999, 31(2): 431-449.

[ 16 ] 林仁权, 胡文兰, 陈国亮. 重铬酸钾氧化分光光度法测定酒中乙醇含量[J]. 浙江预防医学, 2006, 18(3): 78-79. ( LIN Renquan, HU Wenlan CHEN Guoliang. Determination of ethanol by spectrophotometry with potassium dichromate[J]. Zhejiang Prev Med, 2006, 18(3): 78-79. (in Chinese))

· 简讯 ·

《河海大学学报(自然科学版)》入选“第三届中国精品科技期刊”

2014 年 9 月 26 日,由科技部中国科学技术信息研究所主办的“中国科技论文统计结果发布会”在北京国际会议中心举行,会上揭晓了“第三届中国精品科技期刊”、“2013 年百种中国杰出学术期刊”、“领跑者 5000——中国精品科技期刊顶尖论文”评选结果。河海大学主办的《河海大学学报(自然科学版)》入选“第三届中国精品科技期刊”。

“中国精品科技期刊”评价始于 2008 年,每 3 年评价 1 次。2014 年经中国精品科技期刊指标体系综合评价,“第三届中国精品科技期刊”即“中国精品科技期刊顶尖学术论文(F5000)”项目来源期刊由 300 种中文期刊和 15 种英文期刊组成。

领跑者 5000(简称 F5000)是中国科学技术信息研究所自 2000 年开始立项开发的国家级研究课题,旨在将中国精品科技期刊上发表的部分优秀论文推向国内外高端平台,在更大范围内向世界展示和推广我国最重要的科研成果,以扩大期刊和作者的学术影响力,引领我国高水平科技期刊事业的发展和成长。

(本刊编辑部供稿)