JOURNAL OF TAIWAN AGRICULTURAL ENGINEERING
VOL. 66, NO. 1, MARCH 2020
DOI - 10.29974/JTAE.202003_66(1).0001

二維多物種反應化學傳輸半解析解

A SEMI-ANALYTICAL MODEL FOR SIMULATING TWO-DIMENSIONAL MULTISPECIES REACTIVE TRANSPORT

國立中央大學 應用地質研究所 教授	國立中央大學 應用地質研究所 研究助理	國立中央大學 應用地質研究所 研究助理	業興環境科技 股份有限公司 經理
陳 瑞 昇*	**涂 佑 霖**	**張 正 弘**	**王 聖 瑋**
Jui-Sheng Chen	**You-Lin Tu**	**Cheng-Hung Chang**	**Sheng-Wei Wang**

摘　要

耦合一階序列降解/衰變反應的多物種移流-延散方程式可用來預測放射性核種、氮、含氯溶劑等降解性或衰變性污染物在地下水系統中遷移的行為。文獻中可發現的解析解主要是針對一維地下水系統，然而多維度解析解更是具真實世界的實用性。文獻中可發現多維度解析解，但主要考慮有限域地下水系統，有限域解析解通常包含無窮級數的累加，使得該解析解的數值耗時且低效率。因此本研究發展一個全新的二維半無限域半解析解模式，所發展的半解析解模式與文獻中二維有限域解析解模式來驗證，結果顯示兩個模式所得結果相當吻合，驗證了解的正確性與準確性。此外，所發展的半解析解模式的計算時間只有二維有限域解析解模式的 1/7。本研究發展的半解析解模式為精確且高效率計算的模擬降解性或衰變性污染物遷移的工具。

關鍵詞：半解析解、有限域、半無限域、降解、衰變。

* 通訊作者，國立中央大學應用地質研究所教授
桃園市中壢區中大路 300 號科一館，jschen@geo.ncu.edu.tw

A SEMI-ANALYTICAL MODEL FOR SIMULATING TWO-DIMENSIONAL MULTISPECIES REACTIVE TRANSPORT

Jui-Sheng Chen*
Graduate Institute of Applied Geology, National Central University

You-Lin Tu
Graduate Institute of Applied Geology, National Central University

Cheng-Hung Chang
Graduate Institute of Applied Geology, National Central University

Sheng-Wei Wang
Sinotech Environmental Technology, LTD.

ABSTRACT

Multispecies advection-dispersion equations coupled with sequential first-order decay reactions is widely to predict the plume migration behaviors of degradable or decaying contaminants such as radionuclides, nitrogen and chlorinated solvents in the groundwater system. Although researchers attempted to develop analytical solutions to coupled advection-dispersion equations, the available analytical solutions in the literature are mostly derived for a one-dimensional transport system. Analytical solutions for multi-dimensional coupled multispecies transport are important and needed for real world application, whereas only relatively rare analytical solutions for a finite-domain transport system were derived. The solutions for transport in a finite domain generally involves a summation of infinite series expansions, making numerical evaluations of the solutions always time-consuming and inefficient. This study presents a novel semi-analytical model for rapid simulating two-dimensional plume migrations of all the members in a decay chain. The verification of the developed model is established by an excellent agreement between the derived model and with an analytical model in the literature derived for a finite domain. Moreover, the computational time for numerical evaluations of the derived solution is only 1/7 of the computational time for the solution derived for a finite domain. The derived semi-analytical model is an accurate and computationally efficient tool for simulating plume behaviors of degradable and decaying contaminants.

Keywords: Semi-analytical, Finite domain, Semi-infinite domain, Degradation, Decay.

Chen, J.S.*, Tu, Y.L., Chang, C.H., & Wang, S.W. (2020). "A semi-analytical model for simulating two-dimensional multispecies reactive transport." *Journal of Taiwan Agricultural Engineering, 66(1)*, 2-10.
https://doi.org/10.29974/JTAE.202003_66(1).0001

一、前言

由於關心與認知到地表下環境污染物對人體健康的威脅，許多研究的工作持續在進行以了這些地表下污染的傳輸與宿命行為，要探討污染傳輸問題要使用適當的模式工具，以移流-延散方程式(advection-dispersion equation)為基礎的數學模式為了解地表下污染物的有效工具。相對須花費大量電腦儲存空間與計算時間的數值解模式而言，解析解模式(analytical model)更為工程實務應用上常選擇的的快速預測工具。文獻中已存在許多考慮初始與邊界條件下的一、二與三維的傳輸的解析解(例如：Batu, 1989; 1993; 1996; Chen *et al*., 2008a; 2008b; 2011a, 2011b; Chen *et al*., 2011a; 2011b; Chen and Liu, 2011; Leij *et al*., 1991; 1993; Park and Zhan, 2001; Pérez Guerrero *et al*., 2013; van Genuchten and Alves, 1982; Yeh, 1981)，但這些解析解通常只是考慮一個移流-延散方程式推導而得，因此只能探討單一物種的污染物的傳輸行為，一般稱其為單一物種傳輸解析解(single-species transport analytical model)。

對許多像是含氯有機溶劑、殺蟲劑與放射性核種等具降解性或衰變性的污染物，在其溶解於地下水傳輸的過程中通常會伴隨發生降解或衰變反應而產生一系列的子物種產物，傳統的單一物種傳輸解析解無法有效探討序列降解或衰變反應下母物種的降解或衰變反應對子物種濃度來源的貢獻，因此單一物種傳輸解析解應用於探討降解性或衰變性污染物的傳輸問題受到許多限制。要合理探討降解性或衰變性的污染物於地表下環境的傳輸問題時，須同時考慮所有可能產生的物種的傳輸與其彼此間的交互作用，也就是須利用 N 個移流-延散傳輸偏微分方程式來描述 N 個物種的傳輸行為，這些方程式會因前一代物種的降解或衰變反應對子物種濃度來源的貢獻而形成一組耦合的聯立偏微分方程組，由於偏微分方程式彼此相依，求解較為困難，一般稱其為多物種傳輸解析解模式。求解互相耦合的 N 個移流-延散-反應傳輸偏微分方程式的解析解雖然可追溯至 1970 年代，然而由於求解此類耦合偏微分方程式問題的數學困難度，在國際上目前僅存在少數的多物種傳輸的解析解模式。這些多物種傳輸解析解模式，所採用的數學方法可簡單歸納為(1)直接積分轉換結合序列迭代(Cho, 1971; Lunn *et al*., 1996; van Genuchten, 1985)；(2)變數變換除耦結合單物種傳輸解析解 (Sun and Clement, 1999; Sun *et al*., 1999a; 1999b)；(3)Laplace 轉換結合矩陣對角化(Quezada *et al*., 2004; Srinivasan and Clememt, 2008a; 2008b)； (4)變數變換除耦結合通用型積分轉換((Pérez Guerrero *et al*., 2009; 2010)；(5)連續積分轉換結合代數除耦(Chen *et al*., 2012a; 2012b)。

上述不同數學方法解得的多物種傳輸解析解通常是考慮一維地下水系統，由於真實世界的問題通常需要多維度的解析解模式做為實際應用，因此現有的一維解析解模式在真實世界的應用受到許多限制。文獻雖然有少數的多維度的解析解模式存在，但這些模式的主要限制為每一物種須採用相同的遲滯因子(retardation factor)。目前文獻中可考慮不同遲滯因子的多維度多物種傳輸解析解模式只有 Sudicky *et al*. (2013) 與 Chen *et al*. (2016)。Sudicky *et al*. (2013)的解因考慮第一類邊界條件因此有質量不守恒的問題，Chen *et al*. (2016)為有限域解析解，有限域理論上較無限域統符合真實物理情況且較具使用上彈性，則因解包含一無限級數，因此解的計算須耗費大量計算時間。本研究的目的為發展滿足質量守恒並具快速計算能力的二維解析解模式以做為預測降解性或衰變性污染物的產生的每所有物種種遷移的快速預測工具。

二、數學模式

本研究發展二維多物種傳輸解析解模式，考慮均勻(uniform)、穩態(steady)與平行 x 軸的地下水流場，主要傳輸機制包括一維的移流、二維延散、一階衰變反應與線性平衡吸附(linear equilibrium sorption)等機制過程，為同時描述 N 個物種的傳輸，須利用 N 個移流-延散傳輸偏微分方程式來描述 N 個物種的傳輸行為，表示為：

$$D_x \frac{\partial^2 C_1(x,y,t)}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C_1(x,y,t)}{\partial y^2} - v\frac{\partial C_1(x,y,t)}{\partial x} - \lambda_1 R_1 C_1(x,y,t) = R_1 \frac{\partial C_1(x,y,t)}{\partial t} \quad \text{......(1.1)}$$

$$D_x \frac{\partial^2 C_i(x,y,t)}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C_i(x,y,t)}{\partial y^2} - v\frac{\partial C_i(x,y,t)}{\partial x} - \lambda_i R_i C_i(x,y,t) + \lambda_{i-1} R_{i-1} C_{i-1}(x,y,t) = R_i \frac{\partial C_i(x,y,t)}{\partial t} \qquad i = 2,....,N \quad \text{...(1.2)}$$

此處 $C_i(x,y,t)$ 為第 i 個物種的濃度[ML^{-3}]； x 為平行地下水流方向的空間距離[L]；y 為垂直地下水流的空間距離[L]；t 為時間[T]；D_x 為 x 方向的延散係數[L^{2}T^{-1}]；D_y 為 y 方向的延散係數[L^{2}T^{-1}]；v 為孔隙水流速度[LT^{-1}]；λ_i 為第 i 個物種的一階降解/衰變常數 [T^{-1}]；R_i 為第 i 個物種的遲滯因子[-]。

本研究考慮的初始與邊界條件為：

$$C_i(x,y,t=0)=0 \qquad i=1,....,N \tag{2.1}$$

$$vC_i(x=0,y,t)-D_x\frac{\partial C_i(x=0,y,t)}{\partial x}=\begin{cases} vc_i^0 & y_1\le y\le y_2 \\ 0 & \text{elsewhere}\end{cases} \qquad i=1,....,N \tag{2.2}$$

$$C_i(x\to 0,y,t)=0 \qquad i=1,....,N \tag{2.3}$$

$$\frac{\partial C_i(x,y=0,t)}{\partial y}=0 \qquad i=1,....,N \tag{2.4}$$

$$\frac{\partial C_i(x,y=W,t)}{\partial y}=0 \qquad i=1,....,N \tag{2.5}$$

此處 y_1 與 y_2 描述污染源區的 2 個座標， c_i^0 為污染源區第 i 個物種濃度[ML^{-3}]，W 為地下水系統寬度。

上述的聯立方程式與邊界條件可藉由 Lapalce 轉換與有限 Fourier cosine 轉換，可得一通式表為

$$C_i(X,Y,T)=L^{-1}\left[\overline{\overline{C}}_i(X,m=0,s)\right]+2\sum_{m=1}^{m=\infty}L^{-1}\left[\overline{\overline{C}}_i(X,m,s)\right]\cos(m\pi Y) \qquad i=1,..,N \tag{3}$$

此處 $X=\frac{x}{L}$ ， $Y=\frac{y}{W}$ ， $T=\frac{vt}{L}$ 且 $\overline{\overline{C}}_i(X,m,s)$ 為 $C_i(X,Y,T)$ 的 Lapalce 轉換與有限 Fourier cosine 轉換，定義如下

$$\overline{C}_i(X,Y,s)=L\left[C_i(X,Y,T)\right]=\int_0^\infty e^{-sT}C_i(X,Y,T)dT \qquad i=1,..,N \tag{4.1}$$

$$\overline{\overline{C}}_i(X,m,s)=F\left[\overline{C}_i(X,Y,s)\right]=\int_0^\infty \overline{C}_i(X,Y,s)\cos\left(m\pi Y\right)dY \qquad i=1,..,N \tag{4.2}$$

$$\overline{\overline{C}}_i(X,m,s)=H_i e^{\alpha_i X}+\sum_{k=1}^{k=i-1}P_{i,i-k}e^{\alpha_{i-k}X} \qquad i=1,..,N \tag{4.3}$$

$$\alpha_i=\frac{Pe_x-\sqrt{Pe_x^{\,2}-4Pe_x\ \Theta_i(m,s)}}{2} \qquad i=1,..,N \tag{4.4}$$

$$P_{i,j}=\begin{cases} -\dfrac{\mu_{i-1}H_{i-1}}{\dfrac{\alpha_{i-1}^{\,2}}{Pe_x}-\alpha_{i-1}-\Theta_i(m,s)} & j=i-1 \\ -\dfrac{\mu_{i-1}P_{i-1,j}}{\dfrac{\alpha_j^{\,2}}{Pe_x}-\alpha_j-\Theta_i(m,s)} & j\ne i-1 \end{cases} \qquad i=1,..,N \tag{4.5}$$

$$H_i = \frac{\frac{C_0}{s}\psi(m) - \sum_{k=1}^{k=i-1} P_{i,i-k}\left(1-\frac{\alpha_{i-k}}{Pe_x}\right)}{1-\frac{\alpha_i}{Pe_x}} \qquad i=1,..,N \quad \text{......(4.6)}$$

$$\psi(m) = \begin{cases} Y_2 - Y_1 & m=0 \\ \frac{\sin(m\pi Y_2)}{m} - \frac{\sin(m\pi Y_1)}{m} & m=1,2,... \end{cases} \qquad i=1,..,N \quad \text{......(4.7)}$$

$$\Theta_i(m,n,s) = sR_i + \mu_i + \frac{\eta_y{}^2 m^2 \pi^2}{Pe_y} \qquad i=1,..,N \quad \text{......(4.8)}$$

此處 $Pe_y = \frac{vL}{D_y}, \eta_y{}^2 = \frac{L^2}{W^2}$ 且 $\mu_i = \frac{\lambda_i L}{v}$ 。

三、結果與討論

根據上述推導所得的半解析解(方程式(10)-(15))，本研究撰寫了一個 Fortran 計算程式，為能驗證本研究所發展的解析解的正確性與 Fortran 計算程式的準確性，本研究將與 Chen *et al.* (2016)的「二維有限域全解析解模式」比較。比較驗證採用過去 BIOCHLOR 使用手冊(Aziz *et al.*, 2000)的解析解應用模擬案例，此應用範例說明 BIOCHLOR 可以產生 1965 至 1998 年間 Florida 州 Cape Canaveral Air Station 污染場址的污染團的遷移行為。此模擬問題為真實的含氯有機溶劑之地下水污染問題，其為 PCE ⟶ TCE ⟶ DCE ⟶ VC ⟶ ETH 的序列降解反應之污染物，所使用之相關情境與傳輸參數如表 1 與表 2 所列。假設污染源位於入流邊界($x=0$ ft)處的 $297.5\,ft \le y \le 402.5\,ft$ 區間。圖 1 為本研究半解析解與 Chen *et al.* (2016)解析解在 1 年時 5 個物種的濃度空間比較，圖中顯示本研究半解析解與 Chen *et al.* (2016)的解析解都有非常好的吻合，證明了本研究所發展半解析解的正確性與 Fortran 計算程式的準確性。

本研究所發展的半解析解模式經驗證後，可用來了解 PCE、TCE、DCE、VC、ETH 等 5 個物種的污染團遷移的時間與空間分布。圖 2 為 PCE、TCE、DCE、VC、ETH 等 5 個物種的污染團在第 1 年空間分布，圖 3 為 PCE、TCE、DCE、VC、ETH 等 5 個物種的污染團在第 10 年空間分布，從圖 2 與圖 3 可以發現 5 個物種有著不同的遷移行為，VC 有較大遷移的距離，而 PCE 則不容易移動，主要是因為 VC 的遲滯因子為 1.43，而 PCE 的遲滯因子為 7.13。另外值得特別說明的是序列越後面的物種，由於其有部份的來源是來自於前一代物種遷移過程中所伴隨的降解所產生的，並不是全部來自初始污染源區，因此也可發現序列越後面的物種，有較遠的遷移距離。

表 1　情境與傳輸參數

參數	值
長度 X [ft]	1085
寬度 Y [ft]	700
孔隙水流速度 v [ft yr^{-1}]	111.7
縱向延散係數 D_x [ft^2 yr^{-1}]	4847.78
側向延散係數 D_x [ft^2 yr^{-1}]	484.778
時間 t [yr]	1
遲滯因子 R [-]	
PCE	7.13
TCE	2.87
DCE	2.8
VC	1.43
ETH	5.35
一階衰減常數 μ [yr^{-1}]	
PCE	2
TCE	1
DCE	0.7
VC	0.4
ETH	0
源衰減常數 λ [yr^{-1}]	
PCE	0
TCE	0
DCE	0
VC	0
ETH	0

資料來源：BIOCHLOR

表 2　污染源 Bateman-type 邊界的係數

Species, i	b_{im}				
	$m = 1$	$m = 2$	$m = 3$	$m = 4$	$m = 5$
PCE, i =1	0.056				
TCE, i =2		15.8			
DCE, i =3			98.5		
VC, i =4				3.08	
ETH, i =5					0.03

資料來源：BIOCHLOR

另外，本研究所發展的半無限域半解析解模式與有限域全解析解模式進行比較，圖 4 為兩個模式濃度等值線圖的比較。當模擬有限域系統時，如污染物濃度已超過出流邊界時，半有限域會有些許低估濃度的現象。

由於本研究的目的為發展含氯有機溶劑地下水污染傳輸解析解模式做為快速預測工具，因此本研究也特別比較 Chen *et al.* (2016)「二維有限域全解析解模式」與本研究所發展的「二維半無限域半解析解模式」所需的時間。Chen *et al.* (2016)「二維有限域全解析解模式」5 個物種中每 1 個計算點約需花費 1.647、5.078、12.248、

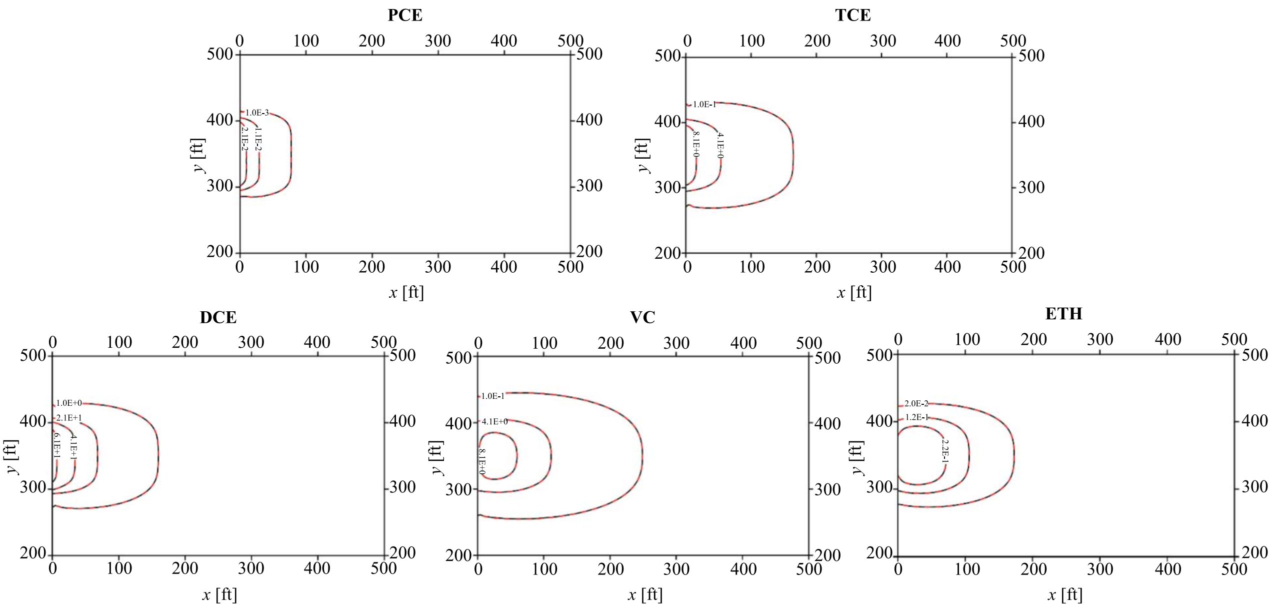

圖 1　本研究半解析解與 Chen *et al.* (2016)解析解，於 1 年時 5 個物種的濃度等值線圖比較

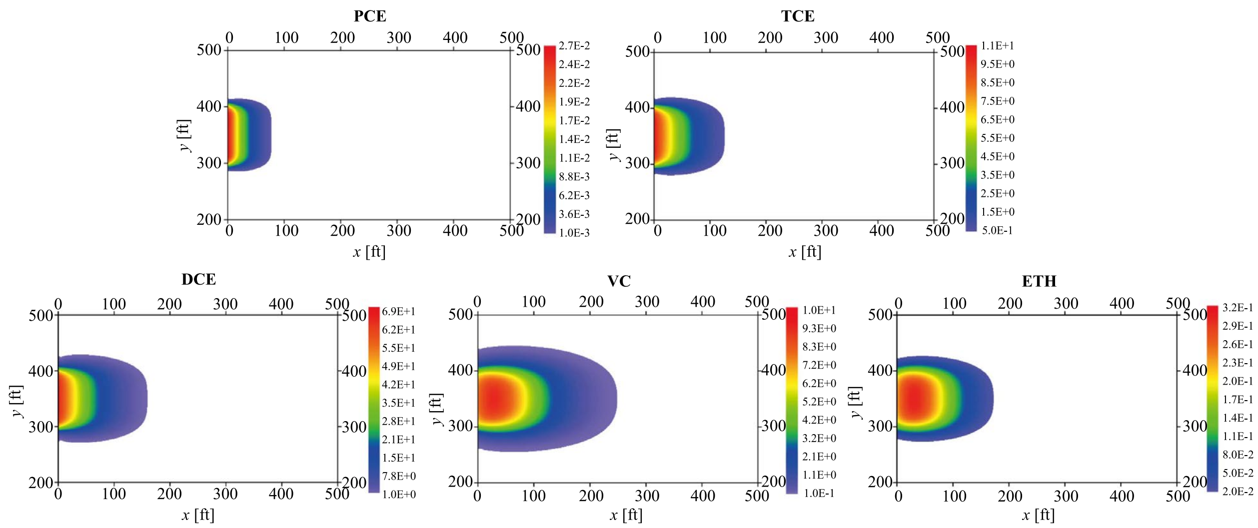

圖 2　在時間 1 年的 PCE、TCE、DCE、VC、ETH 的濃度空間分布

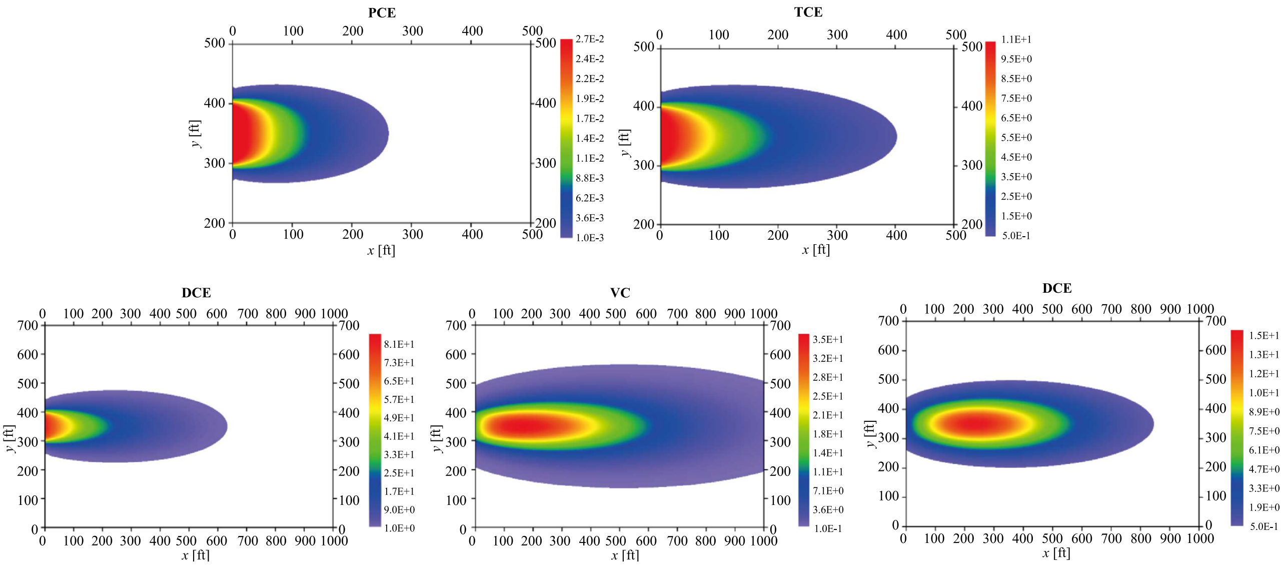

圖 3　在時間 10 年的 PCE、TCE、DCE、VC、ETH 的濃度空間分布

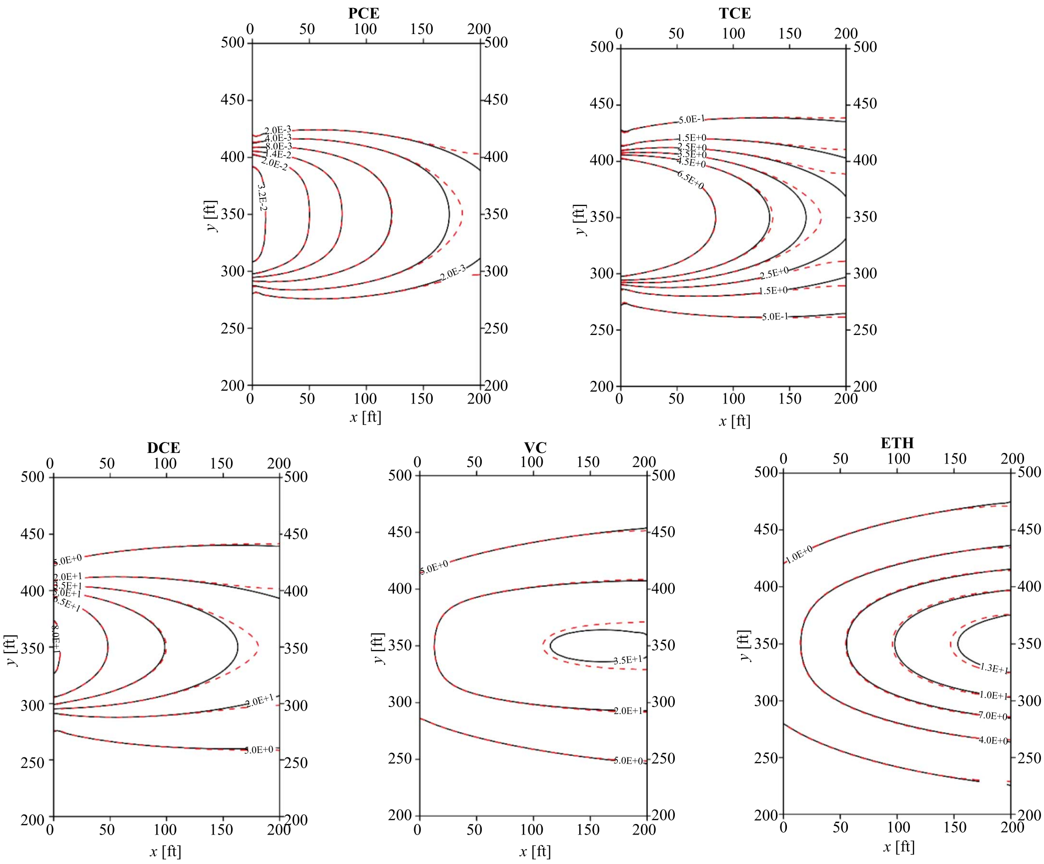

圖 4　本研究半解析解與 Chen et al. (2016)解析解，於 10 年時有限長度系統在 *x* = 200 ft 中 5 個物種的濃度等值線圖比較

23.988、41.144 秒的時間，本研究所發展的「二維半無限域半解析解模式」5 個物種中 1 個計算點約需花費 0.151、0.707、2.283、5.957、10.237 秒的時間，也就是本研究所發展的「二維無限域半解析解模式」比 Chen *et al.* (2016)「二維有限域全解析解模式」5 個物種中計算加快達 11、7、5、4、4 倍。本研究所發展的「二維半無限域半解析解模式」的較為快速計算能力，可成為污染場址之快速預測工具。在許多現場參數不確定下，

有時須進行機率式的分析，相關分析通常藉由多次的 Monte Carlo 模擬進行，為了避免龐大的計算時間，本研究解析模式提供了機率式分析快速又實用的選擇。

四、結論

本研究發展二維半無限域半解析解模式，藉由 Laplace 轉換、finite Fourier cosine 轉換後再進行偏微分方程式求解。所發展的「二維有限域全解析解模式」的解進行驗證，結果顯示兩者模式相當吻合，確立此半解析解推導方法與模式正確性。本研究也對一個實際的污染場址進行現地尺度的模擬，模式可快速進行長時間的模擬，且能夠對場址污染防治做初步的規劃。本研究發展二維半無限域半解析解模式改善了有限長度系統之模式在計算上效率的問題。

參考文獻

1. Aziz, C. E., Newell, C. J., Gonzales, J. R., Haas P., Clement, T. P., Sun, Y., BIOCHLOR–Natural attenuation decision support system v1.0, User's Manual, US EPA Report, EPA 600/R-00/008, 2000.
2. Chen, J. S., Lai, K. H., Liu, C. W., Ni, C. F., A novel method for analytically solving multi-species advective-dispersive transport equations sequentially coupled with first-order decay reactions, Journal of Hydrology, Vol. 420-421, pp. 191-204, 2012a.
3. Chen, J. S., Liu, C. W., Liang, C. P., and Lai, K. H., Generalized analytical solutions to sequentially coupled multi-species advective-dispersive transport equations in a finite domain subject to an arbitrary time-dependent source boundary condition. Journal of Hydrology, Vol. 456-457, pp. 101-109, 2012b.
4. Chen, J. S., Liang, C. P., Liu, C. W., and Li, L. Y., An analytical model for simulating two-dimensional multispecies plume migration, Hydrology and Earth System Sciences, Vol. 20, pp. 733-753, 2016.
5. Chen, J.S., Ho, Y. C., Liang, C.P., Wang, S.W., Liu, C.W., Analytical model for coupled multispecies advective-dispersive transport subject to rate-limited sorption, Hydrology and Earth System Sciences (submitted), 2018a.
6. Chen, J. S., Jiang, S. Y., Liang, C. P., Liu, C. W., Analytical model for multispecies scale-dependent dispersive transport, Journal of Hydrology (submitted), 2018b.
7. Cho, C. M., Convective transport of ammonium with nitrification in soil, Canadian Journal of Soil Science, Vol. 51, pp. 339-350, 1971.
8. Domenico, P. A., An analytical model for multidimensional transport of a decaying contaminant species, Journal of Hydrology, Vol. 91, pp. 49-58, 1987.
9. Lunn, M., Lunn. R. J., and Mackay, R., Determining analytic solution of multiple species contaminant transport with sorption and decay, Journal of Hydrology, Vol. 180, pp. 195-210, 1996.
10. McGuire, T. M., Newell, C. J., Looney, B. B., Vangeas, K. M., Sink, C. H., Historical analysis of monitored natural attenuation: A survey of 191 chlorinated solvent site and 45 solvent plumes, Remediation Journal, Vol.15, pp. 99-122, 2004.
11. Mieles, J. and Zhan, H., Analytical solutions of one-dimensional multispecies reactive transport in a permeable reactive barrier-aquifer system, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 134-135, pp. 54-68, 2012.
12. Pérez Guerrero, J. S., Pimentel, L. G. G., Skaggs, T. H., van Genuchten, M. T., Analytical solution for multi-species contaminant transport subject to sequential first-order decay reactions in finite media, Transport in Porous Media, Vol. 80, pp. 357-373, 2009.
13. Pérez Guerrero, J. S., Skaggs, T. H., van Genuchten, M., T., Analytical solution for multi-species contaminant transport in finite media with time-varying boundary condition, Transport in Porous Media, Vol. 85, pp. 171-188, 2010.
14. Srinivasan, V. Clememt, T. P., Analytical solutions for sequentially coupled one-dimensional reactive transport problems - Part I: Mathematical derivations, Advances in Water Resources, Vol. 31, pp. 203-218, 2008a.
15. Srinivasan, V. Clememt, T. P., Analytical solutions for sequentially coupled one-dimensional reactive transport problems - Part II: Special cases, implementation and testing, Advances in Water Resources, Vol. 31, pp. 219-232, 2008b.
16. Sudicky, E. A., Hwang, H. T., Illman,W. A., Wu, Y. S., A semi-analytical solution for simulating contaminant transport subject to chain-decay reactions, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 144, pp. 20-45, 2013.
17. Sun, Y. and Clement, T. P., A decomposition method for

solving coupled multi-species reactive transport problems, Transport Porous Med., Vol. 37, pp. 327-346, 1999.

18. Sun, Y., Peterson, J. N., and Clement, T. P., A new analytical solution for multiple species reactive transport in multiple dimensions, Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 35, pp. 429-440, 1999a.
19. Sun, Y., Petersen, J. N., Clement, T. P., Skeen, R. S., Development of analytical solutions for multi-species transport with serial and parallel reactions, Water Resources Research, Vol. 35, pp. 185-190, 1999b.
20. van Genuchten, M. T., Convective-dispersive transport of solutes involved in sequential first-order decay reactions, Computers & Geosciences, Vol. 11, pp. 129-147, 1985.
21. 陳瑞昇、劉振宇、梁菁萍，快速計算三維含氯溶劑污染地下水宿命污染傳輸模式發展與應用，科技部產學計畫成果報告，2016。
22. 林尚鋒，「地下水含氯有機污染場址之風險管理案例研究」，國立中山大學環境工程研究所碩士論文，2011。

收稿日期：民國 108 年 06 月 18 日
修正日期：民國 108 年 07 月 22 日
接受日期：民國 109 年 02 月 07 日