

# 非水相流体在多孔介质中迁移的研究进展\*

张富仓<sup>1</sup> 康绍忠<sup>1,2</sup>

(1 西北农林科技大学旱区农业水土工程教育部重点实验室, 陕西杨凌 712100)

(2 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083)

**摘要** 从非水相流体 (NAPLs) 在多孔介质中的滞留特性、渗透特征、迁移的数学模型以及试验方法和技术等方面综述了非水相流体在多孔介质中迁移理论的研究进展。在分析国内外研究现状的基础上, 指出了今后非水相流体在多孔介质中迁移理论研究方向和发展趋势, 提出了需要进一步研究的关键性问题。

**关键词** 非水相流体 (NAPLs); 多孔介质; 迁移; 研究进展

**中图分类号** X53

**文献标识码** A

有机化合物对土壤环境和地下水资源的污染已成为当前国际上广泛关注的热点问题。在有机污染物中, 有一类特殊的液态有机污染物, 在专业的研究中被称作“非水相流体 (Nonaqueous Phase Liquids, 简称 NAPLs)”。这类液态有机污染物与水不混溶, 进入土壤环境后, 在土壤中的运移属于多相流问题。通常根据 NAPLs 与水的密度大小比较, 分为轻质非水相流体 (LNAPLs) 和重质非水相流体 (DNAPLs)。前者密度比水小, 如燃料油类, 常见的如汽油、柴油、煤油等; 后者密度比水大, 常见的有高毒有机氯溶剂 (如三氯乙烯 TCE、四氯乙烯 PCE、三氯甲烷 TCA)、甲苯、煤焦油等。这些污染物具有较强的毒性, 性质较稳定, 不易降解, 可危害土壤生态环境和植物生长, 并且在进入地下水体后直接威胁人类健康。每年大量的 NAPLs 污染物经炼油厂、化工厂、制药厂、电子加工企业等的排放, 车辆、管道输送过程中突发事故造成的泄漏, 地下贮存的渗漏, 以及干洗店和飞机场、停车场等的洗涤污水的排放而直接进入地表水体或者土壤中。进入土壤后, 这些污染物因与水不混溶, 在土壤中的存在方式、运移特点、污染机理等和与水混溶的无机污染物有很大的不同, NAPLs 在土体系统中的迁移主要受到对流、弥散、吸附、降解等作用控制。当 NAPLs 在地表面泄漏时, 首先由于重力的作用进入非饱和土层的土-水-气三相系统, 同时在土体中弥散或被土壤颗粒吸附, 残留在土体孔隙中; 当达到地下水系统时, 会浮在地下水表面, 并随着地下水的流动而继续迁移, 部分可溶性物

质在水中溶解和扩散 (图 1)。本文简要评述非水相流体在多孔介质中迁移理论的研究进展和发展趋势, 为环境污染的治理和改善农业水土环境提供可靠的理论依据。

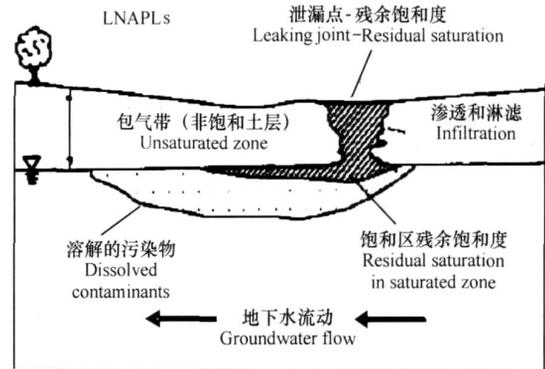


图 1 轻质非水相流体 (LNAPLs) 在饱和和非饱和多孔介质中的迁移途径

Fig. 1 Transport process of light nonaqueous phase liquids (LNAPLs) in saturated and unsaturated porous media

## 1 非水相流体 (NAPLs) 在多孔介质中迁移理论的研究进展

随着土壤和地下水有机污染的日益严重, 与水不混溶的液态有机污染物 NAPLs 与水及空气在土壤和地下水中共同运动, 促使人们对这种多孔介质中的多相流问题愈加关注。多相流研究已成为当前国际保护与治理土壤与地下水污染的热点领域。国

\* 国家自然科学基金项目 (50579066) 资助

作者简介: 张富仓 (1962~), 男, 陕西人, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤水和溶质运移方面的研究。E-mail: zhangfc@nwsuaf.edu.cn

收稿日期: 2006-03-08; 收到修改稿日期: 2007-03-20

内外学者开展了多种不同尺度的模拟实验,尝试从机理上分析影响多孔介质中多相流的主要因素及其作用机制,力图建立数学模型并进行数值模拟,探讨多孔介质中多相流的运移方式、运移速度等问题,希望从中预测 NAPLs 在土壤或地下水(相当于饱和多孔介质)中的运移及分布情况。

### 1.1 非水相流体在多孔介质中的滞留特征

描述非水相流体在多孔介质中的滞留特征,最主要的关系式是毛管压力  $P_c$  与饱和度  $S$  的关系,关于油—水两相和油—气两相的毛管压力—饱和度关系,较多的学者采用与土壤水分特征曲线研究十分相似的方法。实际上任意两相不溶混的流体在多孔介质中运动时,均可以借鉴土壤水运动的例子来建立它们的毛管压力与饱和度的关系。关于两相不溶混流体毛管压力与饱和度关系的建立不论从实验测定、物理解释还是数学描述上都已进行过大量的研究,积累了丰富的经验和数据<sup>[1~4]</sup>。目前最常用的描述两相流毛管压力与饱和度关系的数学表达式是 Brooks-Corey 的关系式和 van Genuchten 的关系式<sup>[5,6]</sup>:即,

$$\begin{cases} \overline{S_w} = \left( \frac{P_d}{P_c} \right)^n, & P_c > P_d \\ \overline{S_w} = 1, & P_c \leq P_d \end{cases} \quad (1)$$

和

$$\begin{cases} \overline{S_w} = [1 + (P_c)^m]^{-1/m}, & P_c > 0 \\ \overline{S_w} = 1, & P_c = 0 \end{cases} \quad (2)$$

式中:  $P_d$  为空气进气值压力,  $P_c$  为毛管压力,  $\overline{S_w}$  为两相中湿润相的相对饱和度,  $n$  和  $m$  为曲线的拟合参数。

研究表明,以上两种模式都能很好地模拟绝大部分实测结果。相对而言, Brooks-Corey 的关系式较简单,适合于较粗的土壤质地,因为较粗的土壤质地,空气进气值压力 ( $P_d$ ) 比较明显。而 van Genuchten 模式更适用于多种质地土壤中参数的估算<sup>[6]</sup>。

Leverett 首次将两相流情况下的毛管压力与饱和度的关系推广到三相流中去<sup>[7]</sup>,此后许多学者也开展了这方面的研究工作<sup>[8,9]</sup>,但基本上都沿用了 Leverett 的观点。Leverett 假定介质内总的液相饱和度为  $S_t = S_w + S_n$ , 式中  $S_w$  和  $S_n$  分别代表水和流体的饱和度。在多相流系统中,它仅是气相和它接触的液相之间界面曲率的函数,不受体系内流体种类多少的影响,同时,在水-NAPL-气三相系统中,假定

水是主要湿润相,所以总的液相饱和度是气~NAPL 系统毛管压力的函数。在诸多同类问题研究中,常出现估计和实验结果差异的现象,很多人对此展开过讨论,其焦点之一就是 Leverett 函数式中是否应加入接触角,因为 Leverett 的假设是接触角为零。Dumore 和 Schole 在研究固结岩石中甲苯的运移时,能够成功地在不包括接触角的情况下推求得到与实验结果一致的甲苯—水间的毛管压力,他们解释认为岩石孔隙表面粗糙的性质使得接触角实质上等于零<sup>[10]</sup>。Lenhard 和 Parker 发现尽管  $\sigma_{mv}$  (流体与水间的表面张力) 值应由与介质接触的流体测得,且在  $\sigma_{mv}$  小的系统中产生相对较大的误差,但在非固结砂土中根据 Leverett 函数推导  $S \sim P_c$  关系仍是适合的<sup>[11]</sup>。另一方面, Morrow 发现在空气-NAPLs-固结陶土板系统中,随着接触角的增加,由二相向三相转换的精确性降低,提出应在关系式中加入  $\theta$  的函数式<sup>[3]</sup>。Demond 和 Roberts 也发现,在 NAPLs-水-石英玻璃砂系统中,随着  $\sigma_{mv}$  的减小,  $\theta$  值增加,由于二者之间呈负相关关系,他们认为存在一个临界值,大于此值时应将  $\theta$  包括在转换函数中<sup>[12,13]</sup>。虽然许多学者认为理由不足,但大多假定三相系统中水的饱和度由油—水两相的毛管压力—饱和度关系来确定<sup>[14,15]</sup>。

Beliaev 等认为毛管压力与饱和度之间的关系除了受静态条件下的滞后作用影响外,还受动力学条件的影响<sup>[16]</sup>。毛管压力与饱和度的关系还受流体的粘滞性和重力的因素影响。研究表明,在动力学条件下测得的  $P_n - P_w \sim S$  关系依赖于饱和度  $S$  的变化速率;实验中发现测得的  $P_n - P_w \sim S$  关系点落在主脱湿曲线之上或主吸湿曲线之下<sup>[17~19]</sup>。根据热力学原理, Beliaev 等提出适合所有条件的  $(P_n - P_w) \sim S$  理论模型,但此闭合关系式较为复杂,需要测定的参数较多。

### 1.2 非水相流体在多孔介质中的渗透特征

非水相流体在多孔介质中的迁移特征用相对渗透性描述。相对渗透率  $k_r$  起源于将达西定律应用于多相流研究。其意义表达为多相流中某一相流体  $i$  在多孔介质中的有效渗透速率与介质内在渗透率的比值,其定义式为:

$$k_{ri}(S) = k(z)/K \quad (3)$$

式中:  $k_{ri}(S)$  表示  $i$  相的相对渗透率,  $k(z)$  为  $z$  处的有效渗透率,  $K$  为内在渗透率,水文学上常用湿润相如水来测得,也是最常用的标准化  $k_i(S)$  的方

法<sup>[20,21]</sup>。但根据研究目的的不同,土壤或水文学上测得的  $k_r$  与石油工业上测得的有较大的差异。由于流速或压力梯度的不同而测得的标准化因子  $K$  不同,可能影响到所要的  $k_r$  值大小;而研究  $k_r$  值的影响因素,对得到精确  $k_r$  值,提高模型预测水平有重要意义。

相对渗透率是流体含量或饱和度和介质性质的函数。在土壤-水-气-非水相流体的多相系统中,测定某一流体的相对渗透率比较困难。大多采用模型的方法。目前常用比较成熟的描述土壤水的渗透特性的计算模式来近似或扩展到非水相流体在多孔介质中的相对渗透性。如 Corey 提出的描述油-水两相的相对渗透率模型为:

$$k_{nw} = \overline{S_w}^4 \quad (4)$$

$$k_{rnw} = (1 - \overline{S_w})^2 (1 - \overline{S_w}^2) \quad (5)$$

式中:  $k_{nw}$  和  $k_{rnw}$  分别为湿润相和非湿润相的相对渗透率。 $\overline{S_w}$  为湿润相的有效饱和度。这一模型是对大量多孔岩石进行实验的经验关系式。还有一些相类似的关系式在对石油储集层的研究中常用到,但这些关系式并不适用于大多数孔隙介质。

Brooks 和 Corey 结合 Burdine 提出的统计模型,结合 Brooks 和 Corey 毛管压力与饱和度的关系,提出了描述油-水两相的相对渗透率的 Brooks-Corey-Burdine 模型(简称 BCB)为:

$$k_{nw} = \overline{S_w}^{l+1+2/l} \quad (6)$$

$$k_{rnw} = (1 - \overline{S_w})^l [1 - \overline{S_w}^{1+2/l}] \quad (7)$$

式中:  $l$  和  $l$  为参数,一般  $l$  取 2。这一关系式自提出以来,在两相流的研究中得到了十分广泛的应用。

Mualem<sup>[22]</sup>在总结分析 Burdine<sup>[23]</sup>、Wyllie 和 Gardner<sup>[24]</sup>等的相对渗透率模型的基础上,提出利用上述毛管压力与饱和度关系确定相对渗透率的积分表达式为:

$$k_r = \overline{S_w} \left[ \int_0^{\overline{S_w}} \frac{d\overline{S_w}/p_c(\overline{S_w})}{\int_0^1 \frac{d\overline{S_w}/p_c(\overline{S_w})}{d\overline{S_w}/p_c(\overline{S_w})}} \right]^2 \quad (8)$$

并根据对 45 种土壤的实测结果的统计分析,得出上式中的最佳值为 0.5。目前这一模型仍是利用毛管压力-饱和度关系求相对渗透率的最好模型。

武晓峰等利用 Brooks-Corey 的毛管压力与饱和度关系式  $S = (h/h_c)^{-\lambda}$ , 代入式(8), 求出三相流情况下水、油和气相的相对渗透率与饱和度的关系<sup>[25]</sup>, 即:

$$k_{nw} = \overline{S_w}^{5/2+2/\lambda} \quad (9)$$

$$k_{rnw} = (\overline{S_t} - \overline{S_w})^{1/2} (\overline{S_t}^{1+1/\lambda} - \overline{S_w}^{1+1/\lambda}) \quad (10)$$

$$k_{ra} = \overline{S_a}^{1/2} [1 - \overline{S_t}^{1+1/\lambda}] \quad (11)$$

式中:  $\overline{S_w}$  和  $\overline{S_t}$  分别为水和气相的饱和度。其中总饱和度  $\overline{S_t} = \overline{S_w} + \overline{S_n} = 1 - \overline{S_a}$ ,  $\overline{S_n}$  为 NAPLs 的饱和度。

Parker 等、Kaluarachchi 和 Parker<sup>[26]</sup> 等以 van Genuchten 的  $S \sim h$  模型和 Mualem 的  $K \sim h$  模型推导出三相流情况下水、油和气相的相对渗透率与饱和度的关系, 即:

$$k_{nw} = \overline{S_w}^{1/2} [1 - (1 - \overline{S_w}^{1/m})^m]^2 \quad (12)$$

$$k_{rnw} = (\overline{S_t} - \overline{S_w})^{1/2} [(1 - \overline{S_w}^{1/m})^m - (1 - \overline{S_t}^{1/m})^m]^2 \quad (13)$$

$$k_{ra} = \overline{S_a}^{1/2} [1 - (1 - \overline{S_t}^{1/m})^m]^{2m} \quad (14)$$

Leverett 和 Lewis 在石油开采工作的早期研究中就观察到, 在油-水-气三相系统中, 水的相对渗透率只与水的饱和度有关, 气的相对渗透率只与气的饱和度有关, 而油的相对渗透率既与水的饱和度有关也与气的饱和度有关, 这一结论得到了随后的三相流试验的验证。这从式(9)~式(11)和式(12)~式(14)也可以看出。

Cary 等实验发现<sup>[27]</sup>, 当水进入土壤后通过较大的孔隙并到达油锋面下部, 一些油以分隔的泡状存在于较小的孔隙中, 被隔离的泡状油体相当于将水从较小的孔隙驱替到较大的孔隙中, 从而导致测得的介质导水率迅速增加。Cary 等指出<sup>[27]</sup>, 被水闭蓄的 NAPLs 随着介质原有的 NAPLs 量的增加而增加, 他们给出了估计闭蓄态 NAPLs 量占总量的分数的公式为:

$$F = \{1 - [1/(\mu_n/\mu_w + 1)]\} \cdot n \quad (15)$$

式中:  $n$  为 NAPLs 的体积含量,  $\mu_w$  和  $\mu_n$  分别为水和 NAPLs 所占的克分子数。

Lenhard 和 Parker 提出表观饱和度  $S_a$  的概念<sup>[28,29]</sup>, 并将之定义为: 连续流体的有效饱和度  $S_c$  与被连续流体闭蓄的其他性质不相近的流体的饱和度  $S_{nd}$  之和, 即  $S_a = S_c + S_{nd}$ 。呈连续状态的流体一般假定为湿润相, 而其他闭蓄态流体为非湿润相。后者可以通过 Land 提出的方法计算<sup>[30]</sup>, 或由 Parker 和 Lenhard 线性插值法求得<sup>[9]</sup>, 也可由前面 Cary 提出的方法估计得到。表观饱和度  $S_a$  的主吸湿和脱湿曲线以 van Genuchten 模型的形式给出:

$$i S_a(h_a) = [1 + (i h_a)^n]^{-m} \quad (16)$$

$$d S_a(h_a) = [1 + (d h_a)^n]^{-m} \quad (17)$$

由于连续非湿润相或表观湿润相很难直接测得, 所以非湿润相相对渗透率也常被看作总的非湿润相的函数。

研究者发现,在 NAPLs 运移中的另一个重要参数为扩展系数(Spreading coefficient)。诸多研究者发现有扩展性的 NAPLs 较不具有此性质的 NAPLs 侧向移动范围大<sup>[31~33]</sup>,且前者可以形成较稳定的薄膜,在低含量下仍可进行膜流动而达到很低的饱和度。这实质上仍是受接触角的影响。

### 1.3 非水相流体在多孔介质中的试验研究

宏观上的实验研究大多是选用均质的、结构相对简单的多孔介质,如石英砂、砂土等作材料,研究饱和或不饱和的在一维或二维空间下不同 NAPLs 的运移规律,这与实际土壤空间上极度不均匀性有较大的差异,而制约研究的主要因素是介质中 NAPLs 的体积含量或饱和度的测定。在国内,郑德凤等利用二维砂箱观测的方法研究了轻质非水相液体(LNAPLs)在地下环境中的入渗、迁移及分布规律<sup>[34]</sup>,Liu 等用改进的  $P_c \sim S$  关系<sup>(1)</sup>,利用小压力室测定室内均匀介质中不同位置的毛管压力水头分布。该方法考虑了毛管压力和 NAPLs 饱和度在介质中的不均匀分布,从而提高了模型预测的精度,并且利用此关系式可以求出二相流间的驱替压力  $P_d$ 。

随着新的仪器被引入多相流的研究,利用这些仪器可以在不破坏介质的情况下直接测得在均匀或不均匀多孔介质中 NAPLs 的分布及其动态变化,从而向更加接近实际的研究迈进了一大步。近些年来,国内许多学者如张建红利用土工离心机对污染物的运移过程进行了研究<sup>[35]</sup>,国外较多的用双能射线系统来研究层状介质中 NAPLs 或溶解的 NAPLs 的运移规律<sup>[36~38]</sup>。双能射线系统正逐渐成为在不破坏原介质结构的情况下直接测定 NAPLs 含量或饱和度的标准方法。也有研究者应用 X-射线成像计算技术(computerized X-ray tomography,简称 CT)确定二维或三维下岩体密度以及其内流体的饱和度和溶质的浓度<sup>[39~41]</sup>,但是这种方法由于对物质密度非常敏感,为克服环境的干扰而必须加入大量的示踪剂,从而易于形成不愿意出现的指流<sup>[42,43]</sup>。核磁共振成像技术(NMRD)也是研究介质中 NAPLs 迁移的一个重要手段<sup>[44,45]</sup>,它是根据不同原子的自旋强度以及弛豫时间、化学移位等性质区分不同流体且作定量化研究。利用 NMRI 可直接测定介质的空间结构和 NAPLs 随空间和时间的定量变化规律。在实验技术方面,采用透明的二维槽中 NAPLs 的染色

技术,使人们通过直接观测或借助摄像来研究 NAPLs 的运移规律<sup>[46,47]</sup>。但二维空间仍然对 NAPLs 的分布有限制作用。还有用地透雷达、电磁、时域反射仪(TDR)等方法测定介质中 NAPLs 浓度的报道<sup>[48,49]</sup>。

美国和加拿大的一些研究者已经在实验室或野外建立实地地质模型,利用地震、地磁、孔间雷达、雷达层析成像、电阻率、中子测井等方法,通过动态监测污染前后及消除了污染后的密度电阻率变化,研究 NAPLs 污染地下水的过程和机理,确定 NAPLs 的位置和空间分布特征。

### 1.4 非水相流体在多孔介质中迁移的数学模型

由于多相流在多孔介质中的运动规律不仅受多孔介质的结构、湿润性的影响,且受非水相流体的密度、粘度以及表面张力的影响。描述非水相流体在多孔介质中迁移的机制模型可分为微观模型和宏观模型。

**1.4.1 孔隙结构模型** 描述孔隙结构模型主要反映孔隙空间连通状况与孔隙的大小及形状。代表性的有:单毛管模型、毛管束模型、毛管网络模型等。其中毛管网络模型,能够更好地对多孔介质的结构进行模拟,如 Fatt 提出的随机毛管网络模型,成功地描述了非混溶流体的驱替现象<sup>[50]</sup>。Larson 等将毛管网络模型与渗透理论相结合,指出残余非水相流体饱和度是毛管数的函数,模拟结果与试验数据吻合很好<sup>[51]</sup>。随机毛管网络模型忽略了实际介质孔隙存在强烈的聚散(converging-diverging)特征。另一个有代表性的孔隙模型为 Haines 提出的均匀球体有序堆积模型,该模型克服了随机毛管网络模型的孔隙聚散性缺点,且能近似代表孔隙的几何特征<sup>[52]</sup>。Snyder 和 Stewart 利用此模型分析了单相流动过程<sup>[53]</sup>;Melrose 研究了多孔介质内相间平衡问题<sup>[54,55]</sup>;Bryant 等应用随机均匀球体有序堆积模型模拟了单相或多相流体的运动,首次预测砂中的绝对渗透率、相对渗透率、毛管压力、导电性质等特征,指出孔隙大小分布的空间相关性对正确预测至关重要<sup>[56~58]</sup>。但这类模型的主要缺点在于所描述的介质孔隙为理想化周期性排列而非实际情形下的随机特征,且局限于研究简单的二相流过程和计算相对渗透率。Payatakes 等在此基础上提出了“窄颈网络模型(constricted network model)”,它具有与所模拟的介质相同的孔隙配位数,而且是随机的。这一模型

(1) Liu H H. A Physical and Numerical Model Study on Variable Density Flow and Mixing in Porous Media. Ph. D. Dissertation, Dep. of Agron., and Soils, Auburn Univ., Auburn, Ala., 1995

对介质中蔽蓄的非水相流体“孤岛 (ganglion)”的运动特征进行了较好的模拟<sup>[59]</sup>。近年来,不论是在石油还是环境方面,孔隙水平的模型研究与日俱增;主要体现在湿润性效应、三相流、滞后效应及相间物质迁移等方面,而且,这些模型可能更充分地代表复杂的孔隙空间几何结构,从而朝着更具预测性的方向发展。

**1.4.2 机制性的宏观模型** 饱和流体的活塞流模型。早期的研究将多相流体的运动简化为单相流体的运动,没有引入毛管压力与饱和度的函数关系,多相流的流动被描述为活塞流。这一方法将不混溶的流体运动看作活塞流,具有明显的相间界面 (sharp interface)<sup>[60]</sup>。van Dam 首先采用这一假定对 NAPL 的运移做了分析<sup>[61]</sup>,并首次提出多相流的概念。随后许多学者对此做了进一步研究<sup>[62~64]</sup>。在简化毛管作用力的影响下可以通过活塞流模型近似描述简单多相流运动问题。这一阶段的研究主要围绕 LNAPL 在多孔介质含水层中的运动,有一维也有二维的模型,在这些模型中都忽略了气相的影响。

考虑不混溶流体、水和气相三者共存的多相流运移模型, Faust 等、Kueper 和 Frind、Kaluarachchi 和 Parker 等做了较多的工作<sup>[65~68]</sup>。提出的考虑 NAPL 相、水相、气相三相的溶质运移控制方程为:

$$\left[ \frac{n k k_m}{\mu_n} (n + n_g z) \right] J = \frac{\partial}{\partial t} (n S_n \phi) \quad (18)$$

$$\left[ \frac{w k k_w}{\mu_w} (w + w_g z) \right] J = \frac{\partial}{\partial t} (w S_w \phi) \quad (19)$$

$$\left[ \frac{a k k_a}{\mu_a} (a + a_g z) \right] J = \frac{\partial}{\partial t} (a S_a \phi) \quad (20)$$

式中:  $k$  为介质的内在渗透率;  $\rho$  为流体的密度;  $\mu$  为流体的粘滞系数;  $k_r$  为流体的相对渗透率;  $n$ 、 $w$ 、 $a$  分别代表非湿润相、湿润相 (水相)、气相。

在上述三个方程中,共有 16 个变量,除了与多孔介质的性质有关的  $\phi$  和  $k$  以及与流体的性质有关的外,还要知道  $k_r$ 、 $h_i$  与  $S_i$  间的关系。在特定的情况下,如在研究非水相流体污染物泄漏或外溢进入所关心的土壤或地下水中,一般认为介质不因流体的运动而发生形变。同时研究区温度及压力变化较小,所以假定各相流体的密度和粘度都是常数。方程可以简化。需要确定的主要参数就是毛管压力、相对渗透率和饱和度之间的关系。在基本方程中,没有考虑非水相流体的溶解、挥发、吸附、截留、降解等影响因素。

考虑多相流运移过程中各相间物质的相互迁

移,如对非水相污染物的溶解、挥发、吸附、蔽蓄以及生物降解等影响因素, Abriola 和 Pinder 等将非水相流体理想化为活性和非活性两部分即两区模型,在模型中同时考虑了流体内的弥散现象和流体间的物质迁移<sup>[69]</sup>。尽管该模型对所研究的非水相流体做了一系列的假设,但因其同时考虑基质和流体的压缩性,以及流体密度和粘度对流体类型的依赖关系,因此它仍是目前为止考虑因素最为全面的数学模型。

NAPLs 的残余饱和度受滞后现象的影响很大,而产生滞后现象的主要原因是孔隙介质的毛管特性。较多研究者对滞后效应进行了研究, Parker 和 Lenhard<sup>[9]</sup> 与 Lenhard 和 Parker<sup>[70]</sup> 等提出了考虑滞后效应的数学模型,并且利用数值方法求解了在地下水波动情况下考虑与不考虑滞后时非水相流体污染物的分布。

在模型的求解方面, Neumann 利用有限差分方法模拟油藏层中油水两相的运移以及甲烷在两相间的迁移。在 20 世纪 50~60 年代,石油工程师和水文地质工作者还在大量进行近似算法的研究,到了 70 年代大型计算机在研究中得到广泛应用,为解决多相流体运动的求解提供了新途径,在 80 年代末计算机已作为计算平台可以进行多方面数值分析。目前求解多相流方程的数值方法主要有有限差分和有限元两种。应用有限差分法的如 Abriola 和 Pinder, Faust 等, Kueper 等<sup>[65~68,71]</sup>; 应用有限元法的如 Huyakorn 和 Pinder, Kuppasamy 等, Mcwhorter 和 Sundada 等<sup>[72~74]</sup>。近年来,比较有代表性的是 Faust 等用有限差分法求解三相流的二维和三维问题。由于目前缺乏有效的定量化的实验数据,也限制了数学模型的应用和发展。

## 2 问题与研究展望

近几十年来,国外对非水相流体在多孔介质中的迁移规律进行了大量的研究,取得了不少研究成果。近些年,由于环境问题的广泛关注,国内陆续有这方面的实验研究报道,但由于测定技术和手段的限制,定量分析的研究成果不多,特别是用数值模拟的方法模拟非水相流体在多孔介质迁移特征的研究还很少。综观国内外的研究状况,需在以下几方面进行深入研究:

(1) 应加强运移机理方面的实验研究。针对非水相流体在土壤和地下水中的运移,涉及到三相流

问题,由于不同土壤及多孔介质的复杂性,多种流体的共存,流体与流体及不同流体与介质间的作用使得多相体系更加复杂,许多运移参数的确定如毛管压力、相对渗透性与饱和度的关系及其机理方面的实验研究还有待于深入,毛管压力与饱和度关系的滞后现象及其机理研究还比较少,新的仪器的开发和新的试验方法的探索将长期受到重视。

(2) 非水相流体间物质迁移、溶解的羽流的运移规律、表面活性物质对非水相流体运移影响等更加复杂系统的研究将成为新的热点。在多相流系统中,污染物有多种成分,它们之间相互作用对外表现为一种复杂混合物,其理化性质不同于单种物质,表面活性物质的影响尤为突出。同时污染物亦有微量的溶解,在地下水中扩散、弥散与随水流迁移,其运移规律类似于可混溶流体,可能使水体污染的范围大大增加,因此污染物在多孔介质中的溶解影响因素及溶解后形成的羽流的运移规律的研究引起特别重视。另外,随温度变化的非恒温系统中多相流的研究将引起重视。

(3) 多相流模型有待于更趋完善,提高其准确和实用性能。由于多相流运动方程的高阶非线性和方程之间强烈的耦合要求,使数值模拟求解很困难。根据实际情况,在考虑非水相流体的溶解、降解以及外源不断渗漏等情况时,模型中加入汇源项,使得模型更加复杂,增加编程求解难度。同时,介质高度不均质,大孔隙或裂隙的影响,对传统模型的准确性提出质疑。为了在宏观尺度上对非水相流体在地表以下的行为作出预测,根据介质非均质的特点,引入地质学统计的方法对污染区进行研究。因此多相流模型仍需要进一步研究、试验、比较和完善。

(4) 理论研究和实际应用仍存在较大的差距。多相流模拟试验研究大多是在均匀多孔介质中进行,即使是非均质也只是一规则化的概化,如均匀介质中的夹层、“透镜体”问题,极少有对原状非均质介质的情况进行研究,并且,模型模拟尺度和实际尺度相差很远,二者之间并非线性关系,很难进行尺度转换。同时试验研究在时间上也受限制,很难有足够长的时间来模拟多相流体的运移与分布、降解等过程。因此对于实际问题,还有大量工作要做。

## 参考文献

- [1] 武晓峰,唐杰,吕贤弼.毛管压力—饱和度关系的试验研究.灌溉排水,1999,18(4):27~30. Wu X F, Tang J, Lu X B. Experimental study on capillary pressure and saturability relationship (In Chinese). Irrigation and Drainage, 1999, 18(4): 27~30
- [2] 王锐,张富仓,王国栋,等.非水相流体(NAPLs)在黄土中的滞留特征研究.灌溉排水学报,2004,23(6):14~17. Wang R, Zhang F C, Wang G D, et al. Experimental study of retention characteristic of NAPLs in Loess (In Chinese). Journal of Irrigation and Drainage, 2004, 23(6): 14~17
- [3] Morrow N R. Capillary pressure correlations for uniformly wetted porous media. J. Can. Petrol. Tech., 1976, 15: 49~69
- [4] Lenhard J C. Scaling fluid content-pressure relations of different fluids systems in porous media. Proc. Annu. Am. Geophys. Union Hydrol. Days 14th, 1994, 223~236
- [5] Brooks R H, Corey A T. Hydraulic properties of porous media. Colorado State University, Fort Collins, Colo., 1964
- [6] van Genuchten M T. A closed form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. Soil Sci. Soc. Am. J., 1980, 44: 892~989
- [7] Leverett M C. Capillary behavior in porous media. Trans. AIME, 1941, 142: 341~358
- [8] Aziz K, Settari A. Petroleum Reservoir Simulation. New York: Applied Science Publishers, 1979
- [9] Parker J C, Lenhard R J. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow in porous media, 1. Saturation pressure relations. Water Resour. Res., 1987, 23: 2 187~2 196
- [10] Dumore J M, Schols R S. Drainage capillary pressure functions and the influence of connate water. Soc. Pet. Eng. J., 1974, 14: 437~444
- [11] Lenhard R J, Parker J C. Experimental validation of the theory of extending two phase saturation-pressure relations to three phase systems for monotonic saturation paths. Water Resour. Res., 1988, 24: 817~830
- [12] Demond A H, Roberts P V. An examination of relative permeability relations for two-phase flow in porous media. Water Resour. Bull., 1987, 23: 617~628
- [13] Demond A H, Roberts P V. Estimation of two-phase relative permeability relationships for organic liquid contaminants. Water Resour. Res., 1993, 29: 1 081~1 090
- [14] Corey A T. The interrelation between gas and oil relative permeabilities. Producer's Monthly, 1954, 19(1): 38~41
- [15] Parker J C. Multiphase flow and transport in porous media. Rev. Geophys., 1989, 27(3): 311~328
- [16] Beliaev A Y, Hassanizadeh S M. A theoretical model of hysteresis and dynamic effects in the capillary relation for two-phase flow in porous media. Trans. in Porous Media, 2001, 43: 487~510
- [17] Vachaud G, M. Vauclin and Wakil M. A study of the uniqueness of the soil moisture characteristic during adsorption by vertical drainage. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1972, 36: 531~532
- [18] Stauffer F. Time dependence of the relations between capillary pressure, water content and conductivity during drainage of porous media. Proc. Symp. IAHR, Thessaloniki, 1978
- [19] Hassanizadeh S M. Dynamic effects in the capillary pressure-saturation relationship. Proc. 4th. Ins. Conf. on Civil Eng. Sharif University of Technology, Tehran, Iran. May 4~6. 1997. (4): 141~149
- [20] Leverett M C. Flow of oil-water mixtures through unconsolidated

- sands. *Trans. AIME*, 1939, 132:149 ~ 171
- [21] Morrow N R, Chatzis I, Taber J J. Entrapment and mobilization of residual oil in bead packs. *Soc. Petrol. Eng. Res. Eng.*, August, 1988, 927 ~ 934
- [22] Mualem Y. A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resour. Res.*, 1976, 12:513 ~ 522
- [23] Burdine N T. Relative permeability calculations from pore-size distribution data. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 1953, 198:71 ~ 77
- [24] Wyllie M R J, Gardner G H F. The generalized Kozeny-Carman equation. *World Oil*, 1958, 146:210 ~ 228
- [25] 武晓峰,唐杰,藤间幸久. 多孔介质三相流中的毛细压力和相对渗透率. *环境科学进展*, 1998, 7(5):68 ~ 73. Wu X F, Tang J, Yukihiisa F. Capillary pressure and relative permeability of three phase flow in porous media (In Chinese). *Advances in Environmental Science*, 1998, 7(5):68 ~ 73
- [26] Kaluarachchi J J, Parker J C. Multiphase flow with a simplified model for oil entrapment. *Transport in Porous Media*, 1992, 7(1):1 ~ 14
- [27] Cary J W, McBride J F, Simmons C S. Observation of water and oil infiltration into soil: Some simulation challenges. *Water Resour. Res.*, 1989, 25:73 ~ 80
- [28] Lenhard R J, Parker J C. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow 1: Saturation-pressure relations. *Water Resour. Res.*, 1987, 23:2:187 ~ 2:196
- [29] Lenhard R J, Parker J C. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow 2: Permeability-saturation relations. *Water Resour. Res.*, 1987, 23:2:197 ~ 2:206
- [30] Land C S. Calculations of imbibition relation permeability for two- and three-phase flow from rock properibilities. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 1968, 207:149 ~ 156
- [31] McBride J F, Simmons C S, Cary J W. Interfacial spreading effects on one-dimensional organic liquid imbibition in water-wetted porous media. *J. Contaminant Hydrol.*, 1992, 11:1 ~ 25
- [32] Anderson J E, McCarty P L. Model for treatment of trichloroethylene by methanotrophic biofilms. *Journal of Environmental Engineering*, 1994, 120(2):379 ~ 400
- [33] Schroth M H, Istok J D, Ahearn S J, *et al.* Geometry and position of light nonaqueous-phase liquid lenses in water-wetted porous media. *J. Contam. Hydrol.*, 1995, 19:269 ~ 287
- [34] 郑德凤,赵勇胜,王本德. 轻非水相液体在地下环境中的运移特征与模拟预测研究. *水科学进展*, 2002, 13(3):321 ~ 325. Zheng D F, Zhao Y S, Wang B D. Research on the moving behaviors and modeling of light nonaqueous phase liquid in subsurface (In Chinese). *Advances in Water Science*, 2002, 13(3):321 ~ 325
- [35] 张建红,胡黎明. 重金属离子和LNAPLs在非饱和土中的运移规律研究. *岩土工程学报*, 2006, 28(2):277 ~ 280. Zhang J H, Hu L M. Migration behavior of heavy metal and LNAPLs in unsaturated soils (In Chinese). *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2006, 28(2):277 ~ 280
- [36] Hofstee C, Walker R C, Dane J H. Infiltration and redistribution of perchloroethylene in stratified water-saturated porous media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1998, 62:13 ~ 22
- [37] Oostrom M, Hofstee C, Dane J H, *et al.* On the importance of intermediate-scale experimentation in multifluid flow and NAPL remediation research. *European Geophysical Society. Geophysical Research Abstracts, Volume 1. The Hague, The Netherlands. 1999*
- [38] Illangasekare T H, Ramsey J L, Jensen K H, *et al.* Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers. *J. Contam. Hydrol.*, 1995, 20:1 ~ 25
- [39] Wellington S L, Vinegar H J. CT studies of surfactant-induced CO<sub>2</sub>-mobility control. *SPE 14393. Soc. Petrol. Eng.*, Richardson, TX, 1985
- [40] Wellington S L, Vinegar H J. X-ray computerized tomography. *J. Petrol. Technol.*, 1987, 39:885 ~ 898
- [41] Hunt P K, Bajzarowicz C. Computed tomography as a core analysis tool: Applications, instrument evaluation, and image improvement techniques. *J. Petrol. Technol.*, 1988, 40:1:203 ~ 1:210
- [42] Wooding R A. Growth of fingers at unstable interface in a porous media or Hele-Shaw cell. *J. Fluid Mech.*, 1969, 39:477 ~ 495
- [43] Perkins T K, Johnston O C. A study of immiscible fingering in linear models. *Soc. Pet. Eng. J.*, 1969, 25:39 ~ 45
- [44] Wasten J H M, van Genuchten M T. Use texture and other soil properties to predict the unsaturated soil hydraulic functions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1988, 52:1:762 ~ 1:770
- [45] Chen S, Qin F, Kim K H, *et al.* NMR imaging of multiphase flow in porous media. *Magnetic Resonance Imaging*, 1992, 10:815 ~ 826
- [46] Kueper B H, Abbot W, Farquhar G. Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1989, 5:83 ~ 95
- [47] 武晓峰,唐杰,藤间幸久. 地下水饱和区油水两相流饱和度的试验研究. *水利学报*, 2000, 10:12 ~ 15. Wu X F, Tang J, Yukihiisa F. Experimental study on saturation of diesel-water two-phase flow (In Chinese). *Journal of Hydraulic Engineering*, 2000, 10:12 ~ 15
- [48] Haridy S A, Persson M, Berndtsson R. Estimation of LNAPL saturation in fine sand using time-domain reflectometry. *Hydrological Sciences Journal*, 2004, 49(6):987 ~ 1000
- [49] Persson M, Berndtsson R. Measuring nonaqueous phase liquid saturation in soil using time domain reflectometry. *Water Resour. Res.*, 2002, 38(5):1010 ~ 1029
- [50] Fatt I. The network model of porous media. *Petrol. Trans. Am. Inst. Min. Eng.*, 1956, 207:144 ~ 181
- [51] Larson R G, Davis H T, Scriven L E. Displacement of residual nonwetting fluid from porous media. *Chem. Eng. Sci.*, 1981, 36:75 ~ 85
- [52] Haines W B. Studies in the physical properties of soil. *J. Agricult. Sci.*, 1930, 20:97 ~ 116
- [53] Snyder L J, Stewart W E. Velocity and pressure profiles for Newtonian creeping flow in regular packed beds of spheres. *J. Am. Inst. Chem. Eng.*, 1966, 12:205 ~ 236
- [54] Melrose J C. Thermodynamic aspects of capillarity. *Ind. Eng. Chem.*, 1968, 60(3):53 ~ 70
- [55] Melrose J C. Wettability as related to capillary action in porous media. *Soc. Petrol. Eng. J.*, 1965, 5:259 ~ 271
- [56] Bryant S L, Mellor D W, Cade C A. Physically representative network models of transport in porous media. *Am. Instit. Chem. E. J.*, 1993, 39:387 ~ 396

- [57] Bryant S L, Blunt M J. Prediction of relative permeability in simple porous media. *Phys. Rev. A.*, 1992, 46: 2 004 ~ 2 011
- [58] Bryant S L, King P R, Mellor D W. Network model evaluation of permeability and spatial correlation in a real random sphere packing. *Transport Porous Media*, 1993, 11: 53 ~ 70
- [59] Payatakes A C, Ng K M, Flumerfelt R W. Oil ganglion dynamics during immiscible displacement: Model formulation. *Am. Instit. Chem. E. J.*, 1980, 26: 430 ~ 442
- [60] Buckley S E, Leverett M C. Mechanism of displacement in sands. *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 1953, 198: 71 ~ 77
- [61] van Dam. The migration of hydrocarbons in a water-bearing stratum. In: Hepple P. ed. *The Joint Problem of the Oil and Water Industries*. New York: Elsevier, 1967. 55 ~ 96
- [62] Mull R. Calculations and experimental investigations of the migration of hydrocarbons in natural soils. In: *Proc. IAH Int. Symp. on Ground Water Pollution by Oil Hydrocarbons*, Prague, 5 ~ 9 June, 1978, 167 ~ 181
- [63] Mull R. Modellmäßige Beschreibung der Ausbreitung von Mineralöl-Produkten im Böden. *Mitt. Inst. Wasserrwirtsch. Landwirtsch. Wasserbau Tech. Hochsch.*, Hannover, 1969, 16
- [64] Dracos T. Theoretical considerations and practical implications on the infiltration of hydrocarbons in aquifers. In: *Proc. IAH Int. Symp. on Ground Water Pollution by Oil Hydrocarbons*, Prague, 5 ~ 9 June, 1978, 127 ~ 137
- [65] Faust C R. Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone: A numerical model. *Water Resour. Res.*, 1985, 21(4): 587 ~ 596
- [66] Faust C R, Guswa J H, Mercer J W. Simulation of three-dimensional flow of immiscible fluids within and below the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, 1989, 25(12): 2 449 ~ 2 464
- [67] Kueper B H, Frind E O. Two-phase flow in heterogeneous porous media, 1. Model development. *Water Resour. Res.*, 1991, 27(6): 1 049 ~ 1 057
- [68] Kaluarachchi J J, Parker J C. Multiphase flow with a simplified model for oil entrapment. *Transport in Porous Media*, 1992, 7(1): 1 ~ 14
- [69] Abriola L M, Pinder G F. A multiphase approach of porous media contamination by organic compounds, 1. Equation development. *Water Resour. Res.*, 1985, 21(1): 11 ~ 18
- [70] Lenhard R J, Parker J C. A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow, 2. Permeability-saturation relations. *Water Resour. Res.*, 1987, 23(12): 2 197 ~ 2 206
- [71] Abriola L M, Pinder G F. A multiphase approach of porous media contamination by organic compounds, 2. Numerical simulation. *Water Resour. Res.*, 1985, 21(1): 19 ~ 26
- [72] Huyakom P S, Pinder G F. New finite-element technique for the solution of two-phase flow through porous media. *Adv. Water Res.*, 1978, 1: 285 ~ 298
- [73] Kuppasamy T J, Sheng J C, Parker R J, *et al.* Finite element analysis of multiphase immiscible flow through soil. *Water Resour. Res.*, 1987, 23(4): 625 ~ 631
- [74] McWhorter D B, Sundada D K. Exact integral solutions for two-phase flow. *Water Resour. Res.*, 1990, 26(3): 399 ~ 414

## ADVANCEMENT IN THE STUDY ON TRANSPORT OF NONAQUEOUS PHASE LIQUIDS ( NAPLs) IN POROUS MEDIA

Zhang Fucang<sup>1</sup> Kang Shaozhong<sup>1,2</sup>

(1 Key Laboratory of Agricultural Soil and Water Engineering in Arid and Semiarid Areas, Northwest A & F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

(2 College of Water Resources and Civil Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

**Abstract** Transport of nonaqueous phase liquids (NAPLs) in soil and other porous media would pose a great threat to the environment of soil and underground water. Recent advancement in the study on retention characteristics, and permeation features of NAPLs, mathematic models of their transport and experimental technology and methods are reviewed. on such a basis direction and trend of the research on mechanism of NAPLs transport in porous media, and key issues for further study are also presented.

**Key words** Nonaqueous phase liquids (NAPLs); Porous media; Transport theory; Advancement in study