

非饱和土壤轻油污染多相流研究进展

郑冰 陈家军 李玮 智天翼

(北京师范大学环境科学研究所,环境模拟与污染控制国家重点联合实验室,北京 100875)

摘要 轻油泄漏到地下后,在非饱和土壤中水、气、油三相相互作用、相互影响,共同构成多相流体系统。在简要分析轻油污染问题的产生、危害以及轻油泄漏在地表以下运移方式的基础上,介绍并总结了近些年来国内外土壤轻油污染有关的多相流研究方面的进展,包括国外的模型研究成果、国内外试验研究方法和研究成果,并指出目前研究中存在的问题和需要进一步探讨的方向。

关键词 轻油 非饱和 多相流 土壤污染

Review of study on multiphase flow related to soil pollution by LNAPLs in unsaturated zone

Zheng Bing Chen Jiajun Li Wei Zhi Tianyi

(State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control,
Institute of Environmental Sciences, Beijing Normal University, Beijing 100875)

Abstract Light non-aqueous phase liquid (LNAPL) coexists with water and air approximately as a separate and immiscible phase after light petroleum products spill or leakage in subsurface, and contaminates both soil and groundwater. Simultaneous movement and interaction of LNAPL, water and air in unsaturated zone make up a multiphase flow system. In this paper, the occurrence and hazard of LNAPL contamination problems as well as LNAPL flow and migration in subsurface are presented in brief. Then advances and achievements on multiphase flow study related to LNAPL seepage both in China and abroad are introduced and reviewed, including simulation achievements, laboratory experimental study methods and results. At the same time, some problems existing in current study and issues needed to be further approached are presented.

Key words light non-aqueous phase liquid (LNAPL); unsaturation; multiphase flow; soil contamination

由加油站或地下储油设施等造成的油料泄漏使有机物进入到包气带土壤中,给土壤和地下水造成了严重的污染。由于绝大部分有机物质在水中的溶解度很小,在研究中通称这类污染物为非水相流体(non-aqueous phase liquid,缩写为NAPL),也简称为“油”。其中,密度比水小的为轻质非水相流体(light non-aqueous phase liquid,即LNAPL),简称为“轻油”。由于轻油难溶于水或与水不混溶的特点,它在土壤和地下水中的迁移特征与一般的溶质迁移存在很多方面的不同;这类污染物一经泄漏进入地下以后,往往同时伴随着不溶混的水或是气的共同运动,是孔隙介质中的多相流动问题。特定情况下, LNAPLs 可成为某些地方地下水持续污染的长期污染源。

由于近年来我国石化和交通运输业迅猛发展,相应地新建了大量的加油站及储油设施,随之轻质石油产品(如汽油、柴油等)对包气带土壤及地下水

的污染问题日益严重,但是我国目前对该问题的研究和报道甚少。土壤轻油污染的多相流研究,将有助于深入掌握多孔介质中多相流运移的规律,为土壤污染及地下水污染的工程治理提供理论依据和实验支持,使污染治理工作走向科学定量的道路。本文从多相流的角度分析并总结了土壤轻油污染方面的模型研究成果、试验研究方法和研究成果;在讨论已有研究中存在的问题的基础上,提出了该领域需要进一步研究的具体问题。

1 轻油污染问题

我们所说的轻油主要是石油碳氢液体,如汽油、

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40272107)

收稿日期:2003-05-23;修订日期:2003-09-30

作者简介:郑冰(1979~),女,硕士研究生,主要研究方向:环境模拟与污染治理。E-mail:zbing@mail.bnu.edu.cn

柴油、煤油和二甲苯等,最常见的与轻油有关的地下水污染问题来自石油产品的泄漏^[1]。加油站卸油过程的意外泄漏或储存设施破裂、使用不当和意外事故等,都会造成油料的泄漏事故。加油站等储油地点一般集中分布于城市内和交通主干道等人口密集地区,一旦发生油料泄漏事故,不仅对当地的土壤和地下水造成了污染,更给人们的生活和身体健康带来直接的干扰和危害。

LNAPL 释放到地下后,在重力作用下垂直向下运动。如果释放量少,所有 LNAPL 最终会被截留在非饱和带的孔隙和裂隙中。由于排泄或水位上升,水入渗流经被截留的 LNAPL,缓慢溶解其中的可溶性成分,这样就产生一个水相的污染物羽流。汽化 LNAPL 的迁移也使污染物扩散。LNAPL 的迁移受介质的非均质性影响,而且很复杂。例如,它会选择渗透性好的通道向两侧运移,或沿着地下水位上的弱透水层积累和运移。如果释放的 LNAPL 足够多,它会运移到毛细水带和地下水位。当 LNAPL 到达地下水位上,进入饱和度增加的区域时,它会向两侧运移。侧向运移由 LNAPL 锋面分布控制。一般情况下,在地下水流方向上, LNAPL 运移量最大。较多的 LNAPL 积累会引起毛细水带压缩或消失,还有可能使地下水位下降。在非饱和带,是气、油和水三相共同流动;在饱和带,是油和水两相流动。

在非饱和带, LNAPLs 各成分会在 4 种相中存在:油相、水相、气相和固相。各成分会在各相间分配,或从一种相传移到另一种相中。例如, NAPL 中的可溶性成分会溶解进入地下水;一些挥发性成分进入地下的气相中;相同的分子会吸附在固体表面,随后又释放到流经的地下水中^[1]。这样,即使污染源被截断,潜在的污染仍然存在;由于毛细作用力,许多碳氢物质仍留在地下的孔隙介质中,并通过相间的转移成为一种持续的污染源。

2 国外研究进展

国外很早就开始了土壤油类污染问题的多相流研究,许多研究者在建立预测模型和试验研究上做了大量工作。国外对三相(气相、油相和水相)流的早期研究主要是在石油工程和土壤科学领域。但是,由于轻质石油产品泄漏带来了严重的环境问题,近些年来,水资源领域也开始了气-油-水三相流动的物理机制及非水相流体在地下运移的数学模型的研究^[2]。

2.1 模型研究进展

为了对发生石油泄漏污染的土壤和地下水实施合理的治理和修复方案,有必要评估被污染地区的污染程度。建立或利用能够模拟各相流动过程和多种成分在相间传输过程的数学模型,可以提高对污染情况的了解并预测、评价治理方案的效果^[3]。国外目前已有的关于非水相有机污染物在地下运移的多相流模型基本上可以分成 3 类。

第一类是由 20 世纪 70 年代在欧洲建立的解析和半解析模型组成,是最早开始形成的一类模型,所有这些模型都沿用 Buckley-Leverett 处理水冲洗油床的方法,将化学物质的不混溶流动当作活塞流问题来处理^[4];多相流体的同时流动被概化为单相流体的运动,没有考虑各相之间的影响,没有引入毛细压力和饱和度的函数关系^[5]。模拟研究主要集中在研究油流锋面分布和扩展规律,预测透镜体形状和厚度等;由于简化了毛细作用的影响,活塞流模型只能描述相当简单的流动问题。

第二类是由近十几年形成的研究有机物不混溶流动的模型组成,在这些模型中充分考虑了各相间毛细压力随饱和度的变化,认为多相流体是同时流动的,如 Faust^[6]、Sleep 等^[7]的工作。Faust^[6]在考虑不溶混流体和水两相流中毛细压力作用的基础上,同时考虑气相的影响,使多相流的研究拓展到三相流的领域,这种考虑模拟不溶混流体在非饱和区的流动是十分必要的。在随后的数值模拟研究中,都考虑了气相的影响。但是,在多相流运动方程求解中,假定研究区内气体的压强都等于大气压强,在三相的运动方程组中略去了气相的方程,使问题的求解变成联合求解描述水和不溶混流体运动的 2 个方程。同时,虽然在毛细压力(p)-饱和度(S)和相对渗透率(k)-饱和度(S)关系中客观存在着滞后现象,但是很少有模型在 k - S - p 关系中考虑了滞后作用和残留饱和度的影响^[8]。

第三类是由考虑油的成分在各相间传输和分配的模型组成,这类模型一般很复杂并且包含有大量参数,需要的计算量很大。目前这些模型只是用简化的方法来描述水相和气相之间的物质传输^[4]。Abriola 等^[9]的模型同时考虑了有机成分在各相间的传输和流体的非混溶流动;理想的油相被认为由两种成分组成,一种是不挥发且不溶于水,另一种是较易挥发或能溶的成分,能穿过各相的边界。Corapcioglu 等^[10]考虑了在气相和水相中存在有机成分一

维传输的相间分配过程,而且还在模型中考虑了生物降解。在他们的模拟中,一个主要的假设是液相间物质传输存在局部平衡^[4]。Kim^[11]建立了一个数学模型来描述 LNAPL 在地下的运移以及污染物在土壤、气体和地下水中的迁移;对 LNAPL 溶解和挥发的研究表明,LNAPL 的运移没有明显受到溶解作用的影响,但在很大程度上受挥发作用的影响,NAPL 的挥发性和包气带厚度明显影响由挥发引起的质量损失。

2.2 试验研究进展

从 20 世纪 60 年代末到现在,国外的研究者们已经做了大量实验来研究多相流在多孔介质中的流动,早期实验工作的目的主要是定性解释油泄漏后运移的过程及物理机制^[3]。经大量实验研究发现,NAPL 在地下运移受以下因素的影响:(1) NAPL 泄漏的量;(2) 渗流区域的大小;(3) 泄漏的历时时间;(4) NAPL 的特征;(5) 介质的属性;(6) 地下流动的环境条件^[12]。实验室柱体实验 (Abdul^[13]) 表明,LNAPL 会在包气带的上部自由运移,在饱和度增加的毛细水带的运移是 LNAPL 驱替这些区域中水的过程;一般情况下,随着在这些区域中深度的增加,也需要增加 LNAPL 压头来驱替水;LNAPL 的释放率和释放量的增加导致 LNAPL 压头和入渗深度增加;与细粒介质有关的毛细作用力的增加会引起 LNAPL 入渗和驱替水所需要的 LNAPL 的压头增加^[1]。在 Marina 等^[14]进行的研究 NAPL 在非饱和区泄漏的二维实验中,除了通过透明的槽壁观察污染物羽流和锋面的运动外,还测量压强和饱和度以进行量化分析;研究中重点分析了由介质分层引起的非均质性对油相运动的影响。Schroth 等^[15]通过在细砂间铺一层粗砂构成类似毛管障碍栅的斜面,研究了 LNAPL 在非均质包气带环境中的运移;研究结果表明,斜面上的细砂层中水的饱和度对 LNAPL 在斜面附近的运移和分布有重要影响。

虽然进行定性的实验能够了解其物理机制,但它们没有直接用于检验数学模型^[3]。早期在土壤科学和石油工程领域进行的研究工作主要是研究建立油库模拟所需的相对渗透率关系式。近些年来,由于严重的石油产品污染问题,这些研究工作中大部分已经发展为研究大量 NAPL 化合物在饱和度变化的地下多孔介质中的运移,其中一般是研究在水湿的多孔介质中运移^[16]。Parker 等^[17]利用界面张力比(如,气-水两相的界面张力与油-水两相的界面张

力之比)得到用于 NAPL 在非饱和带运移的三相毛细压力-饱和度关系式。但是,在完整三相流程序的有效性验证上,仅有有限的实验室试验或野外试验来验证其适用性和广泛性。随着测量技术的发展,许多研究者开始尝试通过测定气、油和水同时流动时流体饱和度来研究三相流现象。Kechavarzi 等^[18]在总结了测量液体饱和度的方法和技术之后,介绍了用多谱段影像分析技术确定二维三相流实验中油、水和气体的动态饱和度的方法;该技术为研究多相流提供了一种不破坏土壤和流体的测量工具,而多相流中整个流动区域流体饱和度的快速变化用传统技术难以观测。Ishakoglu 等^[19]在其多相流实验中,用伽玛射线衰减技术确定孔隙度、液体含量和饱和度,对实验中所有液体,实验都进行了 3 个阶段:初始吸湿、重力排干和再吸湿。

由于毛细压力、相对渗透率与饱和度是多相流研究中最基本、最关键和最复杂的参数,研究者在深入研究轻油运移和分布规律的同时,也将试验研究的重点放在测定关键参数和建立或检验 $k-S-p$ 关系模型上。Eckberg 等^[20]通过试验研究 LNAPL 在部分饱和的土柱中入渗,观察静态平衡条件下水和 LNAPL 的分布;油-气两相和水-油两相系统中毛细压力-饱和度数据用重量实验方法得到,三相系统中的饱和度用双伽玛仪测得。Lenhard 等^[21]讨论了在实验室同时测多孔介质三相流系统中流体饱和度和压强的实验过程;试验在一维砂柱中进行,其中水被单调驱替,以避免滞后作用的影响;试验中用双伽玛仪测液体的饱和度,用连有压力传感器的亲水和疏水陶土压力计测液体的压强,并将测得的饱和度和压力与用 Parker 等^[17]的 $k-S-p$ 模型得出的数值模拟结果比较。Host 等^[3]进行了毛细压强-饱和度和相对渗透率-饱和度关系试验,发现其结果与由 Parker 等^[17]的折算关系得到的结果吻合较好。Dane 等^[21]设计了一种用渗透仪直接测 LNAPL 或 DNAPL 的 $P_c(S)$ 和 $K_{rw}(S)$ 关系的实验方法,该方法既能用于排干过程也能用于吸湿过程。

为了研究液体截留的影响,Lenhard 等^[22]进行了水-气二相的柱体实验,实验中先让柱体饱和,然后让水排出并不断使水位升高和降低。Lenhard 等^[23]进行了一维三相流实验来研究滞后现象对 LNAPL 分布的影响,实验中让 LNAPL 泄漏到饱和度变化的砂柱中,泄漏完成后大约 5 h,使水平面上升和下降模拟波动的水面。这两个实验中的相饱和度

都是用双伽玛仪测得,他们的实验结果分别表明了液体截留和饱和度滞后现象的重要性。Van Geel等^[8]在此基础上进行了二维多相流实验,并用多相流有限差分程序进行数值模拟;实验结果与模拟结果比较后的结果也表明了液体截留、饱和度滞后和LNAPL的残留饱和度对预测LNAPL在非饱和带和饱和带中的分布情况有影响。

3 国内研究现状

国内对多孔介质多相流研究多集中在石油工程领域,其物理环境与包气带轻质油、水、气多相流的物理环境相差悬殊,体现在:石油运移空间上在地下深处,压力大,介质为低渗透性固结岩石,原油的粘滞性大,流动慢;包气带土壤轻质油污染多相流系统空间上位于地下浅部,压力小,介质通常为松散孔隙介质,轻质油粘滞性小,流动相对快。陈家军等^[24]和于艳新等^[25]进行包气带水气二相流实验和水气二相流污染物运移实验研究,得出了包气带气相压力变化对水相运动的影响规律、二相流动参数确定的实验方法和二相污染物运移实验规律及相间转化的研究成果。水、油、气三相的研究与水、气二相(及污染物)的研究有一些共同的地方,但由于在水-油-气三相中,轻油即是一种独立的液相,也是一种成分复杂的污染物,其在多孔介质中的运移机理比仅有水、气二相存在时复杂得多。

在轻油污染土壤和地下水问题的研究上,国内从最近几年才开始。武晓峰^[5]首次对轻质非水相流体在非饱和区和饱和区运移规律,从物理模拟、参数测定和分析直到数学模拟进行了一次系统、全面的研究。模拟试验在自行设计、加工的薄型有机玻璃槽中进行,试验中选用煤油和溶剂汽油代表轻质非水相流体;试验采用给LNAPL染色,然后用彩色摄影的办法,成功地记录了LNAPL在地下非饱和区和饱和区中锋面的运移。模拟试验结果分析表明,LNAPL污染土壤和地下水的过程可以分为渗漏、顶托和扩展3个阶段;除毛细区外的残余之外,LNAPL最终都将进入毛细带区;LNAPL的水平向扩展始终都是沿着毛细带的上边缘展开;毛细带的高度对LNAPL的水平向污染范围至关重要;不均匀介质中的细颗粒介质将起到阻止LNAPL垂向运移的作用。

束善治^[26]研究了有机污染物包气带迁移的离心模型,采用土工离心机对包气带的多相流问题进行研究,主要调查轻非水相污染物(LNAPLs)在不同

水文地质条件下的迁移和滞留特征。在其试验过程中,电阻湿度计、亲水性张力计和疏水性张力计分别用来测定水的饱和度、水的毛细张力和油的毛细张力,图像自动记录系统用来获取有机污染物迁移的轮廓轨迹。通过对均质和有夹层的试样进行离心试验,从而了解污染物在包气带中运移和滞留特征。郑德凤等^[27]进行了轻非水相液体在地下环境中的运移特征与模拟预测研究。通过自行设计制备的二维砂箱模拟轻非水相液体(LNAPL)在湿润多孔介质中的渗漏,得出LNAPL在地下环境中的入渗、迁移及分布规律,并利用多相流体理论对其污染机理进行分析,在实验基础上建立模型来预测渗漏的基本特征,即渗流带中污染锋面扩展速度和透镜体的最终形状,预测结果与实测结果较为接近。

由此可以看出,国内在包气带土壤轻油污染和治理问题上的研究才刚刚开始,具体的理论研究和试验模拟、模型模拟研究主要集中在研究油流锋面运移、分布规律、锋面扩展和透镜体形状等,但很少从多相流角度展开分析。已经开始讨论控制LNAPL运移和分布的基本模型,如武晓峰等^[28]对油-气-水三相流中BCB模型中的 S_p 和 S_k 关系进行分析和总结,但还没有相关的试验研究对模型进行检验;试验多是定性的分析,定量地测定有关重要参数的试验很少。

4 结 论

在与土壤轻油污染有关的多相流研究领域,研究者们通过最近几十年的理论分析和实验研究已取得了一些成果,对该现象的认识不断深入;但是,由于石油产品污染复杂的物理和化学特征,当前对水、气、油三相流现象的理解还不全面,离实际应用还有一定距离。例如,多数研究都是针对湿润流体被单调驱替而进行的,没有考虑渗流过程中滞后现象的影响;国外已有的与LNAPL运移有关的多相流模型都是在某种假设或近似条件上(如,将油相看作完全不混溶液体,忽略气相运动的影响)得出的,在将这些模型应用到治理实际污染的决策之前,需要对其预测可靠性进行检验;由于实验室模拟条件的限制,目前为止能够清楚证明预测模型有效性的实验数据很少;虽然从理论分析得出实验模拟结果与模型模拟结果产生偏差的一个原因是由于忽略气相压强变化的影响,但还没有实验来测量三相同时流动时气相的压力分布。

综合以上对现有研究成果和状况的分析,笔者认为在下一步的研究中,需要注意以下几个方面:(1)关于滞后现象对油分布的影响,需要进一步研究和探索,对已有的数学模型进一步完善;(2)着手研究水、气、油三相同时流动时气相对其他两相的影响,进一步探索实验测定三相同时流动时各关键参数(尤其是气相压强、各相的相对渗透系数)的有效方法;(3)在土壤轻质油污染多相流实验的基础上,研究多相同时流动时相间的相互影响和作用,并加强实验机理的理论研究和定量分析,以提高土壤污染治理预测评价的准确性。

参考文献

- [1] Charles J. N., Steven D. A., Randall R. R. Light nonaqueous phase liquid. *Ground Water Issue*, EPA/540/S95/500, 1995
- [2] Lenhard, R. J., Dane J. H. Measurement and simulation of one-dimensional transient three-phase flow for monotonic liquid drainage. *Water Resour. Res.*, 1988, 24: 853~863
- [3] Host-Madsen J., Høgh J. Laboratory and numerical investigations of immiscible multiphase flow in soil. *Journal of Hydrology*, 1992, 135: 13~52
- [4] Abriola L. M. Multiphase flow and transport models for organic chemicals: A review and assessment report EPRI EA-5976, Project 2377-5. Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 1988
- [5] 武晓峰. 轻质非水相流体在非饱和区及饱和区运移规律研究[博士学位论文]. 北京:清华大学, 1996
- [6] Faust C. R. Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone: A numerical model. *Water Resour. Res.*, 1985, 21(3): 587~596
- [7] Sleep, B. E., J. F. Sykes. Compositional simulation of groundwater contamination by organic compounds. 1. Model development and verification. *Water Resour. Res.*, 1993, 29(6): 1697~1708
- [8] Van Geel, P. J., Sykes, J. F. The importance of fluid entrapment, saturation hysteresis and residual saturations on the distribution of a lighter-than-water nonaqueous phase liquid in a variably saturated sand medium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1997, 25: 249~270
- [9] Abriola, Pinder. A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds. 1. Equation development. *Water Resour. Res.*, 1985, 21(1): 11~18
- [10] Corapcioglu M. Y., Baehr A. L. A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products. 1. Theoretical considerations. *Water Resour. Res.*, 1987, 23(1): 191~200
- [11] Kim, Jeongkon. Modeling dissolution and volatilization of LNAPL sources migrating on the groundwater table. TEXAS A & M University, PhD dissertation, 1998
- [12] Han, Wei. Fate and transport of nonaqueous phase liquid under fluctuating water table conditions. KANSAS STATE UNIVERSITY, PhD dissertation, 1998
- [13] Abdul A. S. Migration of petroleum products through sandy hydrogeologic systems. *Ground Water Monit. Rev.*, 1988, 8(4): 73~81
- [14] Marina Pantazidou, Nicholas Sitar. Emplacement of nonaqueous liquids in the vadose zone. *Water Resour. Res.*, 1993, 29(3): 705~722
- [15] Schroth, Martin. H., Istok, Jonathan D., Selker, John S. Three-phase immiscible fluid movement in the vicinity of textural interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 32: 1~23
- [16] Van Geel P. J., Sykes J. F. Laboratory and model simulation of a LNAPL spill in a variably saturated sand. 1. Laboratory experiment and image analysis techniques. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1994, 17: 1~25
- [17] Parker J. C., Lenhard R. J., Kuppasamy T. A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resour. Res.*, 1987, 23(4): 618~624
- [18] Kechavarzi, C., Soga, K., Wiart, P. Multispectral image analysis method to determine dynamic fluid saturation distribution in two-dimensional three-fluid phase flow laboratory experiments. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2000, 46: 265~293
- [19] Ishakoglu, Ali, Baytas, A. Filiz. Measurement and evaluation of saturations for water, ethanol and a light nonaqueous phase liquid in a porous medium by gamma attenuation. *Applied Radiation and Isotopes*, 2002, 56(4): 601~606
- [20] Eckberg D. K., Sunada D. K. Nonsteady three-phase immiscible fluid distribution in porous media. *Water Resour. Res.*, 1984, 20(12): 1891~1897
- [21] Dane, J. H., Hofstee, C., Corey, A. T. Simultaneous measurement of capillary pressure, saturation, and effective permeability of immiscible liquids in porous media. *Water Resour. Res.*, 1998, 34(12): 3687~3692
- [22] Lenhard, R. J., J. C. Parker, J. J. Kaluarachchi. Comparing simulated and experimental hysteresis two-phase transient fluid flow phenomena. *Water Resour. Res.*, 1991, 27(8): 2113~2124
- [23] Lenhard R. J., Johnson T. G., Parker J. C. Experimental observation of nonaqueous phase liquid subsurface movement. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1993, 12: 79~101
- [24] 陈家军, 彭胜, 王金生, 等. 包气带水气二相流动参数确定实验研究. *水科学进展*, 2001, 12(4): 467~472
- [25] 于艳新, 陈家军, 王金生. 包气带水气二相流 CO₂ 运移规律. *环境科学*, 2003, 24(4): 122~126
- [26] 束善治. 有机污染物包气带迁移的离心模型研究. *岩土工程学报*, 2000, 22(5): 595~598
- [27] 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
- [28] 武晓峰, 唐杰, 藤间幸久, 等. 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*, 1999, 7(5): 68~73