

非饱和带轻非水相液体污染研究进展

李永涛^{1,2}, 王文科¹, 王丽¹, 王晓丹¹

(1. 长安大学 环境科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 西南石油大学 化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要: 通过对近年来轻非水相液体在非饱和带的污染机理、毛细压力—饱和度—相对渗透系数关系以及数学模拟的分析, 总结了在三相流模拟过程中主要参数及物理过程的研究方法以及近年来研究非饱和带轻非水相液体污染的各种数学模型, 论述了各种方法的优点和不足, 提出需进一步研究解决滞后现象对油分布的影响; 三相同步流动时气相对其他两相的影响; 非等温条件下轻非水相液体进入包气带的污染迁移机理; 开展原位实验研究复杂条件下的轻非水相液体污染迁移问题。

关键词: 轻非水相液体; 非饱和带; 多相流; 污染

中图分类号: X53 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)03-0326-05

Advances in Pollution Study of Light Non-Aqueous Phase Liquids in Unsaturated Zone

LI Yong-tao^{1,2}, WANG Wen-ke¹, WANG Li¹, WANG Xiao-dan¹

(1. School of Environmental Sciences and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710054, Shaanxi, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, Sichuan, China)

Abstract Through analyzing the pollution mechanism, the capillary pressure-saturation, the relative penetration coefficient relationship, the mathematical simulation situation of light non-aqueous phase liquids in unsaturated zone in recent years, this paper summarizes the research methods of main parameters, the physical process and each mathematical model in recent studies on multiphase flow and pollution in the unsaturated zone by light non-aqueous phase liquids, and points out the merit and deficiency of every method. It is thought that further study should be focused on the influence of lag phenomenon to the oil distribution, the influence of gas phase towards oil and water phase, the migration mechanism of light non-aqueous phase liquids under the non-uniform temperature condition, and the migration mechanism of light non-aqueous phase liquids under complex conditions using field test.

Key words: light non-aqueous phase liquids; unsaturated zone; multiphase flow; pollution

0 引言

近10多年来,工业有机化合物泄露对土壤、地下水的污染研究及治理受到越来越多地重视,已成为当前发达国家地下水环境保护的重点课题之一。有机污染质进入地下环境后,大多以非水相液体NAPL(Non-Aqueous Phase Liquids)形式污染土

壤和地下水。NAPL为与水、气不相混溶的流体,按与水密度大小的区别可分为LNAPL(Light Non-Aqueous Phase Liquids)和DNAPL(Dense Non-Aqueous Phase Liquids)。LNAPL污染质可以来自石油、石油化工、农药、洗涤剂等,范围非常广泛。在中国,由加油站或地下储油设施等造成的油料泄露可使LNAPL进入包气带土壤中,在特定

收稿日期: 2006-10-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(40472131)

作者简介: 李永涛(1977-),男,陕西凤翔人,讲师,博士,从事环境工程研究。E-mail: atao0596@sohu.com

条件下, LNAPL 可成为某些地方地下水持续性的污染源。尽管这方面的研究工作已成为国际环境、水资源领域的前沿课题, 但中国在此方面的研究工作还显得相当薄弱, 这与世界范围内 LNAPL 污染日益加重的形势很不适应。笔者简要分析了 LNAPL 在非饱和带的污染机理、毛细压力—饱和度—相对渗透系数($k-s-p$)关系以及数学模型的研究现状与成果, 重点介绍了近年国内外对 LNAPL 在非饱和带污染的研究进展, 提出了需要进一步探讨的问题, 为环境中 LNAPL 的污染评价、治理和控制提供科学依据。

1 国外研究现状

LNAPL 泄露进入地下后, 为 LNAPL—水—气共存的状态, 属于多孔介质中的多相流问题, 国外很早就开始了土壤油类污染问题的多相流研究。对三相流的早期研究主要在石油工程和土壤科学领域。随着轻油污染日趋严重, 近年来, 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液体在地下运移的研究。

1.1 机理研究

非水相液体在地下环境系统的运移过程为多组分多相流问题, 污染物进入包气带后, 其运移是重力和毛细压力之间的一个平衡过程。在低渗透率地层上易发生侧向扩散, 而在高渗透率地层中的重力作用下会垂直向下运移至毛细带边缘。到达毛细带的油在毛细力、重力作用下发生侧向及垂向运移, 在毛细带区形成一个污染界面, 此界面被称为毛细障碍栅。LNAPL 由于其密度较小, 当污染量较少时, 重力小于毛细压力, 此时以侧向运移为主, 当蓄积量足够时, 重力大于毛细压力, 即克服了进气压力时, 发生侧向及垂向运移, 部分有机污染物滞留在毛细带附近, 部分漂浮在饱水带之上形成污染透镜体^[1-5]。关于 LNAPL 污染机理的研究, 早期主要集中在轻油泄漏后的运移趋势及其物理机制, 这类研究多在均质多孔介质中进行。Abdul^[6]利用实验室柱体实验来研究石油产品通过砂质多孔介质的迁移特征, 实验中采用饱和气压来测量油水压力, 并根据垂向压力分布情况分析石油产品在土壤和地下水中的迁移特征和分布状况。考虑地下环境的复杂性, 研究集中在非均质环境中轻油泄漏后的污染规律, 以反映真实环境中的污染规律及机制。Schroth^[7]等通过在细砂中铺一层粗

砂构成类似毛细障碍栅的斜面, 研究了 LNAPL 在非均质包气带环境中的运移, 结果表明, 斜面上细砂层中水的饱和度对 LNAPL 在斜面附近的运移和分布有一定影响。Wipfler^[8]为观察 LNAPL 在层状多孔介质中的重分布, 在实验室中用二维实验槽可视化观测 LNAPL 的分布曲线。介质层放在靠近地下水面的非饱和带, 通过考查油入渗到细砂—粗砂、粗砂—细砂两种不同岩性组合中, 观察毛细压力和相对渗透率的不连续性效果, 并利用 STOMP 模型来拟合数据, 结果数据吻合较好, 得出不同岩性的毛细压力不同是影响 LNAPL 重分布的主要敏感因子。

1.2 毛细压力—饱和度—相对渗透系数关系

毛细压力—饱和度—相对渗透系数关系($k-s-p$)是多相流研究中最基本和最复杂的参数, 研究者在深入研究轻油运移和分布规律的同时, 也将实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^[9-10]。国内外目前对 $k-s-p$ 关系的确定一般采用实验数据结合数学模型的方法来获取三相各自的相对渗透系数。关于求相对渗透系数的数学模型共有 8 种 (Stone I、Stone II、Baker、Hustad-Hansen、Delshad-Pope、VGM、BCB、Dicarlo-Sahni-Blunt), 不同模型对同样系统提供不同的预测, 精度各异, 其优劣并不决定于实测数据的多少。众多模型中, VGM 模型被优先采用, 和 BCB 模型一样, 均建立在三相系统中毛细压力—饱和度曲线的基础上, 而且不用任何两相的相对渗透率数据, 其余 6 种模型建立在两相非饱和渗透系数之上, 仅需要知道饱和度, 在饱和度大时结果较好而在饱和度小时差^[11]。

尽管对模型存在分歧, 但多数学者认为, 水—气两相的相对渗透系数仅决定其自身的饱和度, 而且三相系统中的相对渗透系数数据和两相系统中的非饱和渗透系数相等, 油相的相对渗透系数以复杂的方式变化, 依赖于水—气两相的饱和度^[12]。为此, 将重点放在获取油相相对渗透系数上。Parker 等^[13]利用两相界面张力比(如气—水两相和油—水两相)得到用于 NAPL 在饱和带运移的三相毛细压力—饱和度关系。Lenhard 等^[14]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, 实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, 实验中用双伽马仪测流体的饱和度, 用连有压力传感器的亲水和

疏水陶土压力计测液体压强,并将得出的饱和度和压力与用 Parker 的 $k-s-p$ 模型得出的数值模拟比较。Kechavaarzi C 等^[15]作了 LNAPL 在包气带中的入渗和重分布的二维实验室模拟,用多谱段影象分析技术来确定均质条件下 LNAPL 的二维重分布以及水—气在 LNAPL 入渗后的重分布,实验用微小的电阻率探针测定含水率的变化,用亲水和疏水的表面张力计测量 LNAPL 和水的表面张力。

考虑滞后效应对流体流动的影响,在研究多相流体运移特征与性质过程中,滞后效应研究也成为研究的重点。Lenhard 和 Parker 对多相流基本关系的滞后现象,提出了一种包含滞后效应和非浸润流体包裹现象的模型。Lenhard^[13]对三相饱和度—压力滞后现象进行测量与建模,提出一种修正模型,并将模型预测结果与三相(气—NAPL—水)的饱和度—压力测量值相比较,得出忽略滞后现象可能导致地下流体运动的错误预测结论,并证明了标记流体在孔隙中的界面位置对正确预测饱和度—压力关系的重要性。Van Geel 等^[16]研究了流体包裹、饱和度滞后现象和参与饱和度在可变动的饱和砂介质中对 LNAPL 分布的重要性,并将滞后模型和非滞后模型进行比较,结果表明,滞后模型比非滞后模型模拟的数据结果更具代表性,非滞后模型在很大程度上过高估计了实测的 LNAPL 压力,并指出流体包裹会减少非饱和带中可流动的 LNAPL 体积,并影响饱和带内污染物的传输。

描述 $k-s-p$ 关系的一个主要困难是 LNAPL 残余饱和度的获取,多相流模型中如忽略 LNAPL 的残余饱和度,可引起模型高估到达毛细带边缘的 LNAPL 体积和低估滞留在非饱和毛细带以上的 LNAPL 体积。Van Geel 等^[17]通过一系列两相和三相试验数据来预测 LNAPL 的残余饱和度,并讨论其对 $k-s-p$ 关系的影响。结果显示, LNAPL 的残余饱和度是流体所能达到的最大总流体饱和度和水饱和度的函数。Lenhard R J 等^[18]假定 LNAPL 的残余饱和度为在小孔隙和楔形孔隙中不动的和在水面上为膜或透镜体的那部分 LNAPL 决定,从毛细压力和水、总流体饱和度历史来预测水和 LNAPL 的饱和度,用类似模拟残余含水率的方法来模拟 LNAPL 的残余饱和度,为准确计算提供了定量数据。

1.3 数学模型研究

为了对发生 LNAPL 泄露污染土壤和地下水

实施合理治理和修复方案,有必要评估被污染区的污染程度,建立相关的数学模型,可以提高对污染情况的了解并预测、评价治理方案的效果。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为 3 类:

第 1 类是 20 世纪 70 年代在欧洲建立的解析和半解析模型,是最早开始形成的一类模型。所有这些模型都沿用 Buckley-Leverff 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处理^[19]。多相流的同时流动被概化为单相流体的流动,没有考虑各相之间的影响,没有引入毛细压力和饱和度之间的函数关系^[20]。

第 2 类是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。Faust^[21]在考虑不混溶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领域。随后的数值模拟研究中,均考虑气相影响,但方程求解时,假定研究区内气体的压强等于大气压强,在三相流动方程中略去气相方程。同时, $k-s-p$ 关系客观存在滞后现象,但很少有模型在 $k-s-p$ 关系中考虑滞后作用和残留饱和度的影响。

第 3 类是由考虑油的成分在各相间的传输和分配的模型组成。这类模型一般很复杂并且含有大量的参数,计算工作量很大。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。Kim^[22]建立一个数学模型来描述 LNAPL 在地下迁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 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 的挥发和包气带厚度明显影响由于挥发引起的质量损失。

在现有的关于非水相有机污染物在地下运移的多相流模型中,美国能源部西北实验室开发的“多相流地下运移”大型模拟模型(Subsurface Transport Over Muti Phases,简称 STOMP 模型)得到广泛应用。模型具有 9 个亚模型,每个亚模型都可以独立使用,模型间也可共用一些模块,根据具体问题的不同,模型可以模拟一维、二维、三维流情形。它几乎涉及了饱和、非饱和、多相流等地下溶质运移和作用的全部过程。White M D^[23]使用 STOMP 模型研究了非挥发性的有机污染物在不

同饱和介质中多相水流和水质模型。Schroth M H 等^[7]用 STOMP 模型作了分层介质中多相流的数值模拟,实验值和预测值吻合较好。Wipfler^[8]研究了油入渗后 LNAPL 在层状多孔介质中的重分布,并用 STOMP 模型拟合数据。目前,这一模型得到国内外研究者的优先采用。

2 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。在轻油污染土壤和地下水问题的研究上,国内从近 10 年才开始。武晓峰^[20]通过在有机玻璃槽中进行模拟实验,选用煤油和溶剂汽油代表 LNAPL,后对其染色,用彩色摄影的办法,记录 LNAPL 在地下非饱和区和饱和区锋面的运移,首次研究了轻质非水相流体在非饱和区和饱和区的运移规律。郑西来^[24]利用渗流槽,以柴油代表 LNAPL,研究石油类污染物在包气带中运移规律,并用一维模型模拟污染物的迁移。赵勇胜^[25]利用 STOMP 模型模拟了 NAPL 在地下的运移,得出在运移模型中主要敏感因子为水力传导率和孔隙度,水力梯度为不敏感因子,水位变化则对模型结果影响很小。郑德凤等^[26]进行了 LNAPL 在地下环境中的运移特征和模拟预测研究。

在 $k-s-p$ 关系研究和数值模拟方面,国内也处于起步阶段。武晓峰^[27]根据前人研究,利用多孔介质毛细管模型,得到了利用水—气两相的毛细压力—饱和度关系式推求气-NAPL、水-NAPL 两相的毛细压力—饱和度关系的毛细压力折算系数,从而得出对于同一介质中任意两相流动,只要某两相的毛细压力—饱和度关系(一般选水—气两相)已知,其他任意两相的关系可以通过所得出的折算系数而得到。陈家军^[28]对非饱和带水—气二相流动中气相参数确定的实验方法进行了探索,建立气压自动采集系统,得出了相应的参数结果。关于数学模型,大多是采用简化的方法处理,把油在土层中的渗透系数用水渗系数的 $1/100 \sim 1/50$ 代替^[29],或者把溶解、挥发、吸附统一用质量传输数据表示纳入源汇项^[30],三相流的角度研究鲜有报道。

3 结语

综上所述,在与土壤 LNAPL 污染有关的研究领域,前人通过理论分析和实验研究已取得了很多

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、化学特征,当前对水、气、油三相的理解和认识尚待深入研究。国内在包气带土壤轻油污染和治理问题上的研究还处于起步阶段,尽管研究取得了较大进展,通过研究分析认为有些问题仍尚待探讨:

(1)由于 LNAPL 在包气带中的入渗存在着滞后现象,这种现象对油驱替水后油的重分布有着重要影响。以往研究中,多数研究都是针对湿润被单调驱替进行,为此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)以往研究中,通常假定包气带中的气相为标准大气压,这样可以在三相流动方程中略去气相方程,简化计算,这显然是不科学的。为此应该着手研究三相同时流动时气相对其他两相的影响,进一步探索研究实验测定三相同时流动时各相关键参数的有效方法,尤其是气相压强和各相相对渗透系数的测定方法。

(3)由于油类物质挥发性较强,当 LNAPL 泄露后在包气带中运移时,温度变化使得 LNAPL 的蒸气压也不一样,挥发的 LNAPL 和原有的气相共同影响了 LNAPL 在非饱和带的饱和度、毛细压力等,以往研究中经常假定为等温条件。为此需要研究非等温条件下 LNAPL 进入包气带的污染迁移机理,在数学模型研究中,就如何考虑热动力学效应, LNAPL 的挥发对三相流的影响考虑等尚待解决。

(4)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与作用,并加强实验机理的理论研究和定量分析,逐步开展野外原位实验,研究复杂条件下的 LNAPL 污染迁移问题,以提高土壤污染治理预测评价的准确性。

成文中得到吉林大学曹玉清教授的悉心指导,谨致谢忱。

参考文献:

- [1] Corapcioglu M Y, Baehr A L. A Compositional Multiphase Model for Groundwater Contamination by Petroleum Products Theoretical Considerations[J]. Water Resources Research, 1987, 23(1): 191-200.
- [2] 郑冰,陈家军,李玮,等.非饱和土壤轻油污染多相流研究进展[J].环境污染治理技术与设备,2004,5(4):13-17.
- [3] Wan J, Wilson J L. Visualization of the Role of the Gas-Water Interface on the Fate and Transport of Colloids in Porous

- Media[J]. Water Resources Research, 1994, 30(1): 11-23.
- [4] Lenhard R J, Parker J C. A Model for Hysteretic Constitutive Relations Governing Multiphase Flow Permeability Saturation Relations. [J] Water Resources Research, 1987, 23(12): 2197-2206.
- [5] 郑西来, 刘孝义. 土壤中油—水驱替机理研究[J]. 环境科学学报, 1999, 19(2): 218-221.
- [6] Abdul A S. Migration of Petroleum Products Through Sandy Hydrogeologic Systems[J]. Groundwater Monitoring Review, 1988, 8(4): 73-81.
- [7] Schroth Martin. Three Phase Immiscible Fluid Movement in the Vicinity of Textural Interface[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1998, 32: 1-23.
- [8] Wipfler E L, Ness M, Breedveld G D, et al. Infiltration and redistribution of LNAPL into Unsaturated Layered Porous Media [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, 71: 47-66.
- [9] Van Geel P J, Sykes J F. Laboratory and Model Simulations of a LNAPL Spill in a Variably-Saturated Sand: 1. Laboratory Experiment and Image Analysis Techniques[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1994, 17: 1-2.
- [10] Kaluarachchi J J, Parker J C. Modeling Multicomponent Organic Chemical Transport in Three-Fluid Phase Porous Media[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1990, 5: 349-374.
- [11] Leonardo I, Avery H D. Estimation of Drainage Three-Phase Relative Permeability for Organic Liquid Transport in the Vadose Zone[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2003, 66: 261-285.
- [12] Oak M J, Baker L E, Thomas D, et al. Three-Phase Relative Permeability of Berea Sandstone[J]. Journal of Petroleum Technology, 1990, 42(8): 1054-1061.
- [13] Parker J C, Lenhard R J, Kuppasamy T. A Parametric Model for Constitutive Properties Governing Multiphase Flow in Porous Media[J]. Water Resources Research, 1987, 23(4): 618-624.
- [14] Lenhard R J, Parker J C. Experimental Validation of the Theory of Extending Two-Phase Saturation-Pressure Relations to Three-Fluid Phase Systems for Monotonic Drainage Paths[J]. Water Resources Research, 1988, 24(3): 373-380.
- [15] Kechavarzia C, Soga K, Illangasekare T H. Two-Dimensional Laboratory Simulation of LNAPL Infiltration and Distribution in the Vadose Zone[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2005, 76: 211-233.
- [16] Van Geel P J, Sykes J F. The Importance of Fluid Entrapment Saturation Hysteresis and Residual Saturations on the Distribution of A LNAPL in A Variably-Saturated Sand[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 1997, 25: 249-270.
- [17] Van Geel P J, Roy S D. A Proposed Model to Include A Residual NAPL Saturation in A Hysteretic Capillary Pressure Saturation Relationship[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2002, 58: 79-110.
- [18] Lenhard R J, Oostrom M. A Constitutive Model for Air-NAPL-Water Flow in the Vadose Zone Accounting for Immobile Non-Occcluded(Residual) NAPL in the Strongly Water-Wet Porous Media[J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2004, 71: 261-282.
- [19] Abriola L M, Rathfelder K. Mass Balance Errors in Modeling Two-Phase Immiscible Flow: Causes and Remedies[J]. Advances Water Resources, 1993, 16: 223-239.
- [20] 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[D]. 北京: 清华大学, 1996.
- [21] Faust C R. Transport of Immiscible Fluids Within and Below the Unsaturated Zone: A Numerical Model[J]. Water Resources Research, 1985, 21(3): 587-596.
- [22] Kim Jeongkon. Modeling Dissolution and Volatilization of LNAPL Sources Migrating on the Groundwater Table[D]. Texas University, 1998.
- [23] White M D, Oostrom M, Lenhard R J. Modeling Fluid and Transport in Variably Saturated Porous Media with the STOMP Simulator 1. Nonvolatile Three-Phase Model Description[J]. Advances in Water Resources, 1995, 18(6): 353-364.
- [24] 郑西来, 王秉忱, 余宗莲. 土壤—地下水系统石油污染原理与应用研究[M]. 北京: 地质出版社, 2004.
- [25] Zhao Yongsheng, Zheng Defeng. The Moving Mechanisms of LNAPL in Unsaturated Zone and Aquifer[C] // 2nd International Conference on Future Groundwater at Risk. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 1998.
- [26] 郑德凤, 赵勇胜, 王本德. 轻非水相液体在地下环境的运移特征与研究[J]. 水科学进展, 2002, 13(3): 321-325.
- [27] 武晓峰, 唐杰, 藤间幸久. 多孔介质两相流的统一毛细压力饱和度关系曲线[J]. 灌溉排水, 1999, 7(5): 68-73.
- [28] 陈家军, 彭胜, 王金生, 等. 非饱和带水气二相流动参数确定实验研究[J]. 水科学进展, 2001, 12(4): 467-472.
- [29] 王洪涛, 罗剑. 石油污染物在土壤中运移的数值模拟初探[J]. 环境科学学报, 2000, 20(6): 755-760.
- [30] 薛强, 马士进, 王惠芸. 非水相液体传输的耦合动力学模型及数值解[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2005, 24(4): 524-526.