

# 包气带水-气二相流 $\text{CO}_2$ 运移规律

于艳新<sup>1</sup>, 陈家军<sup>1</sup>, 王金生<sup>1</sup>, 云影<sup>1</sup>, 李书绅<sup>2</sup>, 王志明<sup>2</sup> (1. 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; 2. 中国辐射防护研究院, 太原 030006)

摘要: 利用土柱实验装置模拟  $\text{CO}_2$  在土壤中的迁移转化规律, 重点研究湿润峰处水-气二相间污染物转化。实验土柱长 1 m, 过饱和  $\text{CO}_2$  溶液浓度为 748 mg/L。分析表明水相运移受对流、弥散、反应及水-气质量传输机制控制, 气相运移受对流、扩散和水-气质量传输机制控制。对土柱中水气二相动态条件下的取样方法进行了探索, 确定了  $\text{CO}_2$  在渗透湿润峰水-气二相间分配系数为 0.00061, 表明水相向气相有一定传输, 但不显著。可进一步为低中水平放射性废物地质处置安全评价及固体废物填埋处置环境影响评价提供定量科学依据。

关键词: 水-气二相流;  $\text{CO}_2$  运移; 包气带

中图分类号: X143 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2003)04-05-0117

## Characteristics of Water-gas Two-phase $\text{CO}_2$ Transport in Unsaturated Zone

Yu Yanxin<sup>1</sup>, Chen Jiajun<sup>1</sup>, Wang Jinsheng<sup>1</sup>, Yun Ying<sup>1</sup>, Li Shushen<sup>2</sup>, Wang Zhiming<sup>2</sup> (1. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, Institute of Environmental Science, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 2. China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

**Abstract:** The migration of  $\text{CO}_2$  in soil was simulated through use of soil column, especially the transformation of  $\text{CO}_2$  between water and gas phases at wetting front was studied. The soil column in the test was 1 m long and the concentration of  $\text{CO}_2$  solution was 748 mg/L. Through analysis, it was shown that  $\text{CO}_2$  migration in water phase was governed by advection, dispersion, reaction and mass transfer between water and gas phases, that in gas phase by advection, dispersion, mass transfer between two phases. Sampling method under dynamic condition of two phase flow in soil column was approached and mass transfer coefficient from water phase to gas phase was determined as 0.00061. This showed that there was certain mass transformation of  $\text{CO}_2$  from water phase to gas phase and yet it was not so significant. This study can provide the quantitative scientific bases for safety assessment of geological disposal of low and intermediate level radioactive waste and environmental impact assessment of solid waste disposal by landfilling.

**Keywords:** water-gas two phase flow;  $\text{CO}_2$  migration; unsaturated zone

包气带是由气-液-固三相构成的一个土壤系统, 上连土壤表层, 下接地下水。污染物进入包气带后, 将进行一系列复杂的物理、化学及生物转化, 对环境产生潜在的危害。近些年, 国外从物理和数值模拟等方面对包气带水-气二相流污染物运移开展了一些研究工作<sup>[1~10]</sup>。物理模拟多采用黑箱模型, 这是一种简化的研究方法, 根据系统的输入、输出数据建立各个变量之间的关系。在实际应用中, 人们更关心的往往是污染物从源头到归宿这一整个过程中其变化情况及其转化规律, 获得水、气相污染物浓度沿程分布就显得尤为重要和必要。沿程取样最大的难点在于既要采集适量的样品, 满足监测精

度的要求, 又不能破坏流体的流动状态, 保持这种统一性一直是深入研究二相流污染物运移面临的挑战。

$\text{CO}_2$  是低中放废物处置场和城市垃圾填埋场的主要释放气体且  $\text{CO}_2$  可部分溶于水随水运动而迁移, 也可以气态随气体运动而迁移。国外的现场监测<sup>[11]</sup>揭示低水平放射性废物处置场

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金项目 (1998002712); 国家自然科学基金项目 (40272107); 中国辐射防护研究院国际合作项目 (CJ2-A-7)

作者简介: 于艳新(1972~), 女, 吉林榆树人, 硕士研究生, 研究方向为环境模拟与污染治理。现在大连理工大学环境工程系任教。

收稿日期: 2002-06-14; 修订日期: 2002-08-01

的释放气体  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  含有放射性同位素  $^{14}\text{C}$ , 这说明  $^{14}\text{C}$  既在水中迁移也随气体迁移。

本实验采用研究放射性核素的载体气体或放射性核素的稳定同位素的迁移转化规律来反映放射性核素的迁移转化规律, 所选载体也取其稳定同位素, 因此本研究选取  $\text{CO}_2$  作为研究对象具有一定的代表性。

## 1 装置、材料和方法

### 1.1 装置

实验装置结构简图见图 1, 主要有 3 部分:

①生成过饱和  $\text{CO}_2$  水溶液装置, 钢瓶气态  $\text{CO}_2$  在常温  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  下溶解于蒸馏水, 稳定后形成一定浓度的  $\text{CO}_2$  水溶液, 为保证溶液瓶  $\text{CO}_2$  浓度不变, 供水瓶向溶液瓶连续不断地供入蒸馏水, 供水速度与溶液瓶出液速度一致; ②二相污染物运移模拟主装置, 为内装受试土样的有机玻璃柱; ③取样装置, 土柱两侧各设 6 个取样孔, 一侧取水样, 一侧取气样, 取气样装置为两端塞有橡胶塞子的铜阀门, 塞子上开设小孔, 利于气体导出, 阀门一端与土柱相连, 另一端供取样用, 取水样装置为 2 个锥形瓶, 一个为取样主瓶, 通过套有软管的塑料管与土柱相连, 软管的作用是用来控制各取样孔开关, 一个为

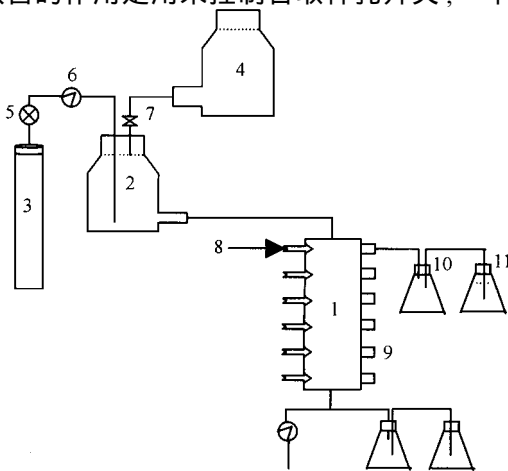
取样辅助瓶, 内装水, 通过导管与取样主瓶相连, 其作用是排出取样主瓶空气, 保证在密封环境下取得水样, 各个装置之间通过直径为 1.5 cm 的硬橡胶管、直径为 1 cm 的软橡胶管、阀门、三通、流量计、减压器等连接。

### 1.2 材料

主柱中土样为扰动土样, 取自中国辐射防护研究院(CIRP)试验场 2.5 ~ 3.0 m 处, 粒度成分以粉粒为主, 粘粒含量次之, 砂粒含量较少, 属于粉质亚粘土或轻粘土, 土样 pH 值 8.7 ~ 9.2, 属碱性, 游离氧化物含量较少, 约占 1.9 % ~ 3.2 %, 其中游离氧化铝的含量最低, 游离氧化硅的含量最高不超过 1.5 %, 游离氧化铁的含量高于其它 2 种游离氧化物的含量, 但与一般粉性土相比仍较低, 它只占全铁含量的 20 % 以下, 可溶性盐含量较高, 但其中易溶性盐含量极少, 而难溶性盐含量较多, 可达 14 %。全土的阳离子交换容量较小, 最大不超过 15 meq/100g, 而小于  $2\mu\text{m}$  粘粒土中阳离子交换容量则很大, 最大可达 52 meq/100g, 其中以  $\text{Ca}^{2+}$  离子为主, 占 95 % 以上,  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  离子的含量较少。其它辅助材料还包括有机玻璃柱, 其规格为长 100 cm, 柱外径 16.4 cm, 柱内径 15.4 cm, 法兰盘宽度 23.0 cm, 柱壁厚 5 mm, 柱承压约为  $2 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 盖子和法兰盘的厚度为 5 mm, 柱子的有效容积为 18626.5 mL; 溶液瓶为无色透明的 10 L 下口瓶, 转子流量计量程 0 ~ 250 mL/min; 减压器带浮子流量计, 高压端压力范围 0 ~ 25 MPa, 流量计量程 0 ~ 25 L/min。水样检测为常规化学仪器, 气样分析仪器为气相色谱仪。

### 1.3 方法

采集的扰动土风干后在 200 目筛子上筛分, 得到粒径均匀的土样, 每 2 cm 一层装填入柱, 土柱两端各装厚约 4 cm 的沙子并铺设 100 目铜网, 以防土被水流冲走, 土柱两侧各设 5 个取样孔, 分别安装取气样和水样装置, 孔径为  $\phi 6 \text{ mm}$ , 距土柱顶端分别为 7.5 cm, 22.8 cm, 37.0 cm, 53.0 cm, 68.0 cm。取气样装置为铜阀门, 两端连接橡胶塞, 一端插入取样孔, 一端接注射器, 取样前阀门关闭, 取水样装置包括取样



1. 土柱 2.  $\text{CO}_2$  溶液瓶 3.  $\text{CO}_2$  钢瓶 4. 供液瓶 5. 减压器 6. 流量计 7. 三通 8. 注射器 9. 铜阀 10. 取样主瓶 11. 取样辅助瓶

图 1 实验装置结构简图

Fig. 1 Diagram of the experimental devices

主瓶和取样辅瓶,主瓶与辅瓶及主瓶与土柱之间用  $\phi 1\text{ mm}$  导管相连,导管事先连接橡胶塞插入土柱,辅助瓶内装满水,其作用是密封取样,为减少取样滞后时间,连接管尽可能短,取样前,用止血钳夹住各取样孔软管,取样时松开止血钳,取样完毕再夹上.样品的采集量分别为水样  $1\sim 2\text{ mL}$ ,气样  $5\text{ mL}$ ,取样量很小,加上微小的取样孔,可确保不破坏流体的流动状态.土柱末端的水、气样采集装置与上述相同,为检验装置的气密性,在尾端气体取样管上安装流量计,量程为  $0\sim 250\text{ mL/min}$ .过饱和  $\text{CO}_2$  水溶液由高压钢瓶的气体  $\text{CO}_2$  在常温、 $101\ 300\text{ Pa}$  下溶解于水配制而成,浓度为  $748\text{ mg/L}$ ,时间需  $7\sim 10\text{ h}$ .

气体取样和监测方法,开始在第一个取样孔取个气样,取样前,所有的阀门均关闭,取样时,先将  $10\text{ mL}$  注射器插到阀门尾端的塞子,然后开启阀门,取样完毕,先关闭阀门,再拔出注射器.其它孔取样方法与此相同.在湿润峰到达第 1 个取样孔瞬间,在第 1 个取样孔取气样,同时也在第 2 个取样孔取气样.在湿润峰到达第 2 个取样孔瞬间,在第 2 个取样孔取气样,同时也在第 3、4 个取样孔取样.依此类推,在湿润峰到达第 3、4、5 个取样孔瞬间,除了在相应的取样孔取样外,向下顺推 2 个取样孔取样,其中第 6 个取样孔和尾端同时取样.取得的气样密封好后,送到气相色谱室分析其浓度.水样的采集和监测方法为在湿润峰到达第 1 个取样孔后,立刻松开止血钳,让水自由流到锥形瓶,取样完毕,取下锥形瓶,立刻分析水样  $\text{CO}_2$  浓度,同时夹住软管,在湿润峰到达第 2 个取样孔后,松开第 2 个取样孔的止血钳,采集水样,取完后立刻采集第 1 个取样孔处的水样,采好的水样及时分析,采样完毕重新夹上止血钳.依此类推,在湿润峰到达第 3、4、5、6 个取样孔时,除了采集相应孔处的水样外,还要采集前几个孔的水样.渗透到末端后,定时采集和监测尾端水样  $\text{CO}_2$  浓度,水样的监测方法采用酚酞指示剂法.

2 结果与讨论

2.1  $\text{CO}_2$  在水相的运移规律

水相  $\text{CO}_2$  浓度沿程变化见图 2.第一个取样孔  $\text{CO}_2$  浓度随时间变化见图 3.其它取样孔  $\text{CO}_2$  浓度随时间变化与图 3 类似,此处不再列出.需要指明的是,水相浓度是滞后的浓度,与平衡时水相浓度有一定差别,但反应的趋势是一样的,因此,用滞后的浓度代表实际平衡浓度,不影响分析结果.从图 2 可知,随着距离延伸,浓度逐渐降低,曲线向下倾斜,68 cm 处从最初  $748\text{ mg/L}$  降为  $256.7\text{ mg/L}$ ,说明运移过程损失很大,可能原因包括挥发到气相、土壤截留、反应等方面.参照气相  $\text{CO}_2$  浓度沿程变化图 4 及第 1 个取样点  $\text{CO}_2$  浓度随时间变化图 5,发现  $7.5\text{ cm}$  处湿润峰到达前后气相  $\text{CO}_2$  浓度分别为  $0.36\text{ mg/L}$  和  $0.96\text{ mg/L}$ ,说明确实有  $\text{CO}_2$  从水相释放到气相,其它取样点处浓度随时间的变化也呈现出相同的规律,只不过随着距离增大,气相浓度逐渐降低,这和水相浓度降低的趋势是一致的,实测气相浓度为叠加了本底值的数值,但在本底值一致的情况下,用实测浓度和去除本底值后的平衡浓度分析结果一致.

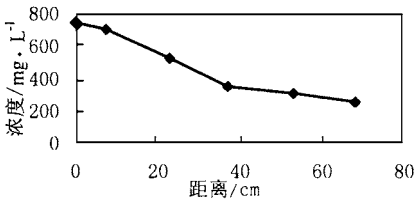


图 2 水相  $\text{CO}_2$  浓度沿程变化

Fig. 2  $\text{CO}_2$  concentration variation in water phase

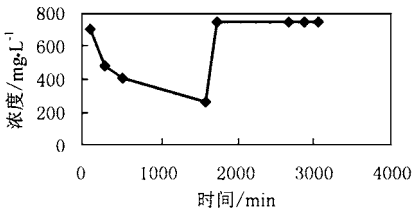


图 3  $7.5\text{ cm}$  处水相  $\text{CO}_2$  浓度随时间变化

Fig. 3  $\text{CO}_2$  in water phase versus time at  $7.5\text{ cm}$

另据土壤成分分析,初步认为  $\text{CO}_2$  浓度减少的另一个原因是反应造成的.本实验采用中间取样,对各个取样点处  $\text{CO}_2$  浓度升高前及升高后的水样进行监测.在升高前的水样中,应有

$\text{CaCO}_3$  沉淀,而在升高后的水样中, $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  共存.首先检验  $\text{CO}_2$  浓度上升后的水溶液,目测无浑浊,没有沉淀.用玫棕酸钠和碱金属氢氧化钠法检验,定量滤纸上有紫色沉淀,证明溶液中有  $\text{Ca}^{2+}$  存在.向溶液中加入稀氨,有浑浊出现,说明有  $\text{HCO}_3^-$  存在.然后检验  $\text{CO}_2$  浓度上升前的水溶液,验证是否有  $\text{CaCO}_3$  沉淀产生.通过观察有白色沉淀,将该沉淀转移到试管,放到酒精灯上加热,产生使石灰水变浑浊的气体,向该沉淀加稀盐酸,沉淀溶解.据此系列现象可确定沉淀为  $\text{CaCO}_3$ .这样,依据上述现象可以确定  $\text{CO}_2$  在水相中有反应发生.以上分析表明, $\text{CO}_2$  在水相中的运移除受对流、弥散和反应机制控制外,还在水气两相间有质量传递.

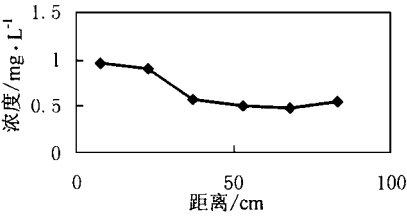


图 4 气相  $\text{CO}_2$  浓度沿程变化

Fig. 4  $\text{CO}_2$  concentration variation in gas phase

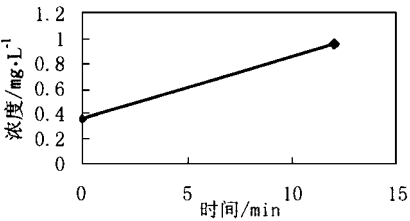


图 5 7.5cm 处气相  $\text{CO}_2$  浓度随时间变化

Fig. 5  $\text{CO}_2$  in gas phase versus time at 7.5cm

2.2 气相  $\text{CO}_2$  运移规律

如图 5 所示,每一个取样点处湿润峰到达时  $\text{CO}_2$  浓度是不一样的,其趋势为逐渐降低,这与水相浓度降低不无关系.此外,对确定的取样点,浓度变化为升高的,说明  $\text{CO}_2$  的确在水气两相间发生了转化,这与 2.1 所得出的结论一致.

2.3  $\text{CO}_2$  在渗透峰水-气两相间的转化规律

当水、气相对静止时,污染物在两相分配符合亨利定律:

$$c_g = Hc_w \tag{1}$$

式中, $c_g$  为气相污染物浓度, $c_w$  为水相污染物浓度, $H$  为水气两相分配系数,即通常所说的亨利系数.由于实验得到的是滞后的水相  $\text{CO}_2$  浓度,并不是渗透湿润峰到达取样点处与渗透峰前端气相  $\text{CO}_2$  浓度相平衡的浓度,必须换算成平衡浓度.同样,实测气相浓度必须去除气相  $\text{CO}_2$  浓度本底值,才是与水相平衡的气相  $\text{CO}_2$  浓度.对于平衡水相  $\text{CO}_2$  浓度,根据取样点的一系列实测数据,用统计回归的方法确定.根据样品浓度散点分布情况,可采用多项式方程进行回归分析.依据回归分析原理,得多项式回归方程:

$$\hat{c}_w = 361.783 - 6.894t + 0.191t^2 \tag{2}$$

其中, $t$  为运移时间( min ), $\hat{c}_w$  为水相平衡浓度( mg/ L ).

根据所确定的回归方程,代入平衡时间,即可得到对应的水相平衡浓度.由于各个取样点水相  $\text{CO}_2$  浓度变化趋势一致,为简便起见,此处以第 3 个取样点为例绘制浓度回归曲线,见图 6.

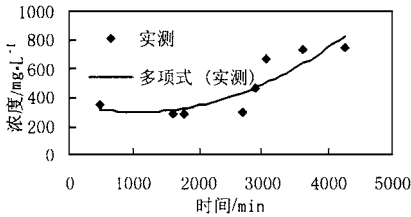


图 6 水相  $\text{CO}_2$  回归曲线

Fig. 6 Regression line of  $\text{CO}_2$  in water phase

将  $t = 5.5h$  (相当于运移时间 330 min) 代入公式( 2 ),得距离为 37cm 处水相平衡浓度为 329.64 mg/ L.其余平衡浓度同此.气相  $\text{CO}_2$  平衡浓度为实测浓度减去本底浓度数值,本底值为 0.36 mg/ L,由此确定气相平衡浓度见表 1.

根据表 1 ,计算各个取样点处的分配系数,分别为  $H_{7.5} = 0.0008$  ,  $H_{22.8} = 0.00074$  ,  $H_{37} = 0.00064$  ,  $H_{53} = 0.00061$  ,  $H_{68} = 0.00061$  ,取典型数值  $H = 0.00061$  ,作为包气带水气二相  $\text{CO}_2$  运移相间转化系数.说明  $\text{CO}_2$  经二相流动动态

条件下存在一定相间转化,但不显著.观察  $H$  数值,虽相差不大,但有减小的趋势. $H$  的数值主要受温度和压力的控制.实验过程用温度计监测土柱温度,各取样点基本一致.因此,影响  $H$  这种微小变化的是包气带内的气压, $H$  逐渐减小是压力减小的体现.

表 1 水气相  $\text{CO}_2$  平衡浓度

Table 1 $\text{CO}_2$ concentration in water and gas phases under equilibrium condition						
距离/cm	7.5	22.8	37	53	68	
水相浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	742.4	725.26	329.64	228.6	196.3	
气相浓度/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.6	0.54	0.21	0.14	0.12	

2.4 潜在污染途径的预测

为了确定水气污染的潜在趋势,绘制两相平衡浓度对比图,见图 7.从图 7 可知,对入口浓度为  $748\text{ mg/L}$  的  $\text{CO}_2$  水溶液,渗透湿润峰处水气两相浓度比例范围为  $1237.33 \sim 1635.83$ ,两者相差  $10^3$  个数量级,与水相浓度相比,气相浓度小得多.特别是随着运移进行,水相浓度不断降低,气相浓度随之降低,最低浓度甚至低于土壤本底值  $0.36\text{ mg/L}$ .这说明在没有人工防护措施和逸出通道的情况下,以  $\text{CO}_2$  为载体的污染物对水的潜在污染更大.

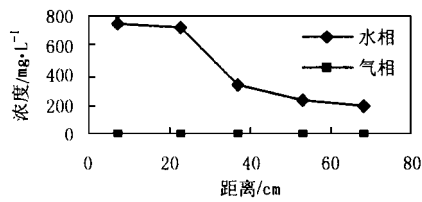


图 7 渗透湿润峰处水气两相浓度对比

Fig.7 Comparison of  $\text{CO}_2$  concentration in water and gas phase at the wetting front

3 结语

本研究通过实验模拟取得了一些经验性的数据和结论,对包气带污染影响评价、污染预测和治理及非饱和土壤污染物运移转化理论的完善,都具有一定的意义,可进一步为低中水平放射性废物地质处置安全评价及固体废物填埋处置环境影响评价提供定量科学依据.通过沿程动态监测并分析水和气两相中的  $\text{CO}_2$  浓度,确定水相运移控制机制有对流、弥散和反应以及

水和气相间质量传输.气相运移机制为对流、扩散和与水相间质量传输.尤其是本研究通过实验方法确定了水气二相运动动态条件下两相间质量转化的定量关系,表明水相  $\text{CO}_2$  向气相中存在一定的传输,但不显著.根据水气两相浓度对比,认为在无人工防护和逸出通道的情况下,水相污染趋势大.

实验弥补单一尾端取样的不足,摸索了一套简单、适用的沿程动态取样方法,对于类似实验分析奠定了基础,对深入了解  $\text{CO}_2$  在包气带内部的运移转化规律有重要作用.在监测方法上,采用双瓶密封取样法,保证了监测数据的可靠性.

参考文献:

- 1 Haga D, Niibori Y, Chida T. Hydrodynamic dispersion and transfer in unsaturated flow. *Water Resource Research*, 1999, **35**(4): 1065 ~ 1077.
- 2 Popovicova J et al. Contaminant mass transfer during gas-phase transport in unsaturated porous media. *Water Resource Research*, 1998, **34**(1): 83 ~ 92.
- 3 Cho H J, Jaffe P J. The volatilization of organic compounds in unsaturated porous media during infiltration. *J. Contam. Hydro.*, 1990, **6**(4): 387 ~ 410.
- 4 John S G, Neil J H, John C C. Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil. *Water Resource Research*, 1990, **26**(7): 1529 ~ 1547.
- 5 Cho H J et al. Simulating the volatilization of solvents in unsaturated soils during laboratory and field infiltration experiments. *Water Resource Research*, 1993, **29**(10): 3329 ~ 3342.
- 6 John S G et al. Vapor transport in unsaturated soil columns: implication for vapor extraction. *Water Resource Research*, 1992, **28**(2): 323 ~ 335.
- 7 Arands R et al. Modeling and experimental validation of volatile organic contaminant diffusion through an unsaturated soil. *Water Resource Research*, 1997, **33**(4): 599 ~ 609.
- 8 Ingrid Y P et al. The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resource Research*, 1999, **35**(11): 3303 ~ 3313.
- 9 Dennis E et al. A mathematical model for removing volatile subsurface hydrocarbons by miscible displacement. *Water Air and Soil Pollution*, 1987, **33**: 231 ~ 3255.
- 10 Smedt F D et al. Solute transfer through columns of glass beads. *Water Resource Research*, 1984, **20**(2): 225 ~ 232.
- 11 Kunz C O. Radioactive gas production and venting at a low level radioactive burial site. *Nuclear and Chemical Waste Management*, 1982, **3**: 185 ~ 190.