多孔介质中溶质有效扩散系数预测的分形模型

刘建国,王洪涛,聂永丰

(清华大学环境科学与工程系,北京 100084)

摘要:依据分形理论和方法,探索溶质在多孔介质中的有效扩散系数的替代预测方法。在多孔介质溶质扩散的弯曲 毛细管束模型的基础上,以分形维数作为介质的基本几何特性参数,建立了多孔介质中溶质扩散的分形毛细管束 模型,推导出了溶质有效扩散系数与介质孔隙度之间的幂定律关系式,幂指数是介质孔隙分维和表面分维的函数, 反映了介质孔隙体积的层次分布与孔隙通道曲折程度对扩散的影响。对粘性土的分形维数测定数据和有效扩散系 数试验测定数据的分析表明,利用该关系式预测多孔介质中溶质的有效扩散系数是较为准确可靠的。

关 键 词:多孔介质;溶质;扩散;有效扩散系数;分形;幂定律 **中图分类号**:X705;TU411.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1001-6791(2004)04-0458-05

固体废物填埋场防渗衬层和地下水污染防治工程屏障一般以低渗透性介质为材料。在低渗透性多孔介质 中,水流运动速度很慢,对流和弥散作用微乎其微,扩散成为污染物传输的主要机制;在污染物进入地下水的 毛细作用带内,污染物主要以分子扩散方式迁移;污染物在废物固化体的浸出过程主要是分子扩散作用的结 果;污染物在废物处置的各种屏障中因发生吸附而被滞留,其吸附/解吸的动力学过程主要受扩散作用控制。 有效扩散系数是描述污染物在多孔介质中扩散特征的参数,但其传统测定方法存在成本高,周期长,误差大的 问题。研究表明土壤等多孔介质的微观几何结构在一定的尺度范围内均具有统计意义上的分形特征^[1],而溶质 在多孔介质中的扩散迁移过程受介质微观几何结构影响很大,适合采用分形几何方法进行研究。本文将以分形 理论为指导,研究溶质在多孔介质中的扩散作用,进而找到一种有效扩散系数的替代预测方法。

1 有效扩散系数的定义

在稳态条件下,溶质在重力水中的扩散作用常用 Fick 第一定律来描述:

$$J_d = -D_{aq} \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \tag{1}$$

式中 J_d 为扩散通量,指单位时间通过单位横截面积的溶质质量; D_{aq} 为溶质在重力水中的扩散系数; dC/dx为浓度梯度。

在多孔介质中,液相中溶质的扩散作用也可用 Fick 第一定律来描述:

$$J_d = -D_e \frac{\mathrm{d}C}{\mathrm{d}x} \tag{2}$$

式中 D_e 为溶质在多孔介质中的有效扩散系数; dC/dx 为孔隙水中溶质的浓度梯度。溶质在多孔介质中的有效扩散系数 D_e 一般远远小于其在重力水中的扩散系数 D_{aa} 。

考虑孔隙度和孔隙曲折度的影响,溶质在饱和多孔介质中的有效扩散系数 D_e 与其在重力水中的扩散系数 D_{aq} 之间存在如下关系^[2]: $D_e = D_{aq} / f$ (3)

式中 为介质孔隙度; _f为曲折因子, 定义为介质曲折度 , 即溶质在孔隙中迁移的实际距离 l_e 与其直线

作者简介:刘建国(1972-),男,甘肃古浪人,清华大学讲师,博士,主要从事固体废物处理处置与资源化、土壤与地下水 污染控制等研究。E-mail: jgliu @tsinghua.edu.cn

收稿日期: 2003-04-02; 修订日期: 2003-07-20

基金项目:清华大学 "985" 资助项目

距离1之比的平方:

$$f = {}^{2} = (l_{e'} l)^{2}$$
(4)

由于曲折因子_f是一个依赖于模型的参数,无法进行实测,所以式(3)应用起来并不方便。介质特性参数 中,孔隙度 是比较容易测量的,所以工程实践中常用如下的经验公式来确定有效扩散系数 D_e^[3]:

$$D_e = D_{aq}^{m} \tag{5}$$

式中 *m* 为经验参数。

对比式(3)和式(5),可以得到 f的另一种表达形式: f = 1 m (6)

对非保守性有机污染物,试验测得的表观扩散系数 *D_a* 一般远小于其有效扩散系数 *D_e*,主要原因是非保守性污染物离子或分子吸附于介质颗粒骨架上而减缓甚至停止运移。这种效应可用污染物滞留因子 *R_d* 来描述:

$$D_a = D_{aq} \stackrel{m-1}{\nearrow} R_d \tag{7}$$

2 有效扩散系数预测的分形模型

多孔介质中溶质扩散的模型是在水体中溶质扩散的稳态模型(图1(a))的基础上考虑多孔介质孔隙特征的 影响而逐步建立起来的。多孔介质平直毛细管束模型(图1(b))考虑了孔隙度的影响,多孔介质弯曲毛细管束模 型(图1(c))进一步考虑了孔隙曲折度的影响。本文建立的多孔介质分形毛细管束模型(图1(d))则是在弯曲毛 细管束模型的基础上提出以下两个假设后得到:



图 1 多孔介质溶质扩散模型

Fig. 1 Models of solute diffusion in porous media

(1) 多孔介质孔隙体积分布在一定的尺度范围内具有分形特征;

(2) 多孔介质弯曲毛细管束模型中的毛细管束如此"弯曲",以至于其失去特征尺度,成为类似于 Von Koch 曲线的分形曲线(通道)。

设多孔介质具有分形特征的下限和上限范围值分别为 l_1 和 l_2 ,则在三维欧氏空间中,以 l_1 为度量单位的 介质孔隙体积 V_k 和介质总体积 V_T 分别为 147

$$V_{\nu} = (l_2/l_1)^{D_{\nu}} \tag{8}$$

$$V_T = (l_2/l_1)^3$$
(9)

式中 D_v为孔隙分形维数,在三维欧氏空间中,2 D_v 3。

介质孔隙度 = V_{ν}/V_T , 根据式(8)、式(9)可得

$$= (l_1/l_2)^{3-D_{\nu}} \tag{10}$$

溶质在多孔介质的扩散迁移主要沿孔隙通道进行。对于分形孔隙通道,溶质迁移的实际"距离" l_e 和直线 "距离"l分别表示为(以介质分形区间的下限值 l_1 为度量单位): $l_e = (l_2/l_1)^{D_s}$ (11)

$$l = (l_2/l_1)^2 \tag{12}$$

根据式(4)、式(11)和式(12),多孔介质的曲折因子 _f 可表示为

$$u = (l_{e}/l)^{2} = (l_{1}/l_{2})^{4 \cdot 2D_{s}}$$
(13)

式中 D_s 为表面分形维数,在三维欧氏空间中,2 D_s 3。 将式(10)、式(13)代入式(3),得 $D_e = D_{aq}(l_1/l_2)^{2D_s - D_v - 1}$ (14) 水科学进展

1+2(D-2)/(3-D)

式(14) 等价于

$$D_e = D_{aq} \frac{1}{12} \frac{1}{2} \frac{1}{2$$

$$f = \frac{2(2 - D_s)^{\gamma} (3 - D_y)}{(16)}$$

$$m = 1 + 2(D_s - 2)/(3 - D_v)$$
(17)

对非保守性有机污染物,通过实验测定的表观扩散系数 D_a 相应为

1

$$D_a = \frac{D_e}{R_d} \frac{2(D_s - 2)/(3 - D_y)}{(3 - D_y)}$$
(18)

式(15)与式(5)具有一致的幂定律形式,为经验性的式(5)提供了物理和数学依据。幂指数 m 是介质孔隙分 维和表面分维的函数,反映了介质孔隙体积的层次分布与孔隙通道曲折程度(或孔隙表面粗糙程度)对介质中溶 质扩散迁移的影响。

在三维欧氏空间中, 2 D_v 3, 2 D_s 3。因此, 由式(15)可知: m 1, 并且 m 随 D_v 和 D_s 的增大而增大, 其含义分析如下:

(1) *D*, 越大, 介质孔隙体积分布的层次性越差, 细微孔隙占据的空间越多, 对溶质扩散的阻碍作用越强。 当 *D*, 3 时, *m* , 此时介质中布满均匀分布但互不连通的细微孔隙, 因而溶质不可能在其中发生扩散。反 过来, *D*, 越小, 介质孔隙体积分布的层次性越好, 大孔隙占据的空间越多, 就会因优势流的发生而加快溶质 的扩散。

(2) D_s 越大, 孔隙表面越粗糙, 孔隙通道越曲折, 溶质的扩散越慢; 反过来, D_s 越小, 孔隙表面越光
 滑, 孔隙通道越平直, 溶质的扩散越快。当 D_s = 2 时, m = 1, 此时介质孔隙通道为平直管束, 因此式(15)退
 化到多孔介质平直毛细管束模型中的相应形式为

$$D_e = D_{aq}$$

(3) *D_v* 和 *D_s* 两个分形维数中,幂指数 *m* 随 *D_s* 的增大呈直线型增大,但随 *D_v* 的增大呈渐进线型增大,因此 *m* 对 *D_v* 的变化较 *D_s* 更为敏感,说明介质孔隙体积分布的层次性对溶质的扩散速度具有控制作用,而孔隙 通道曲折度的影响则是其次的。

由上述分析可以看出,式(15)所揭示的多孔介质中溶质的有效扩散系数与介质分形维数之间的关系是符合 介质中溶质扩散速度随介质结构而变化的实际情况的。同时,本文提出的多孔介质分形毛细管束模型较经典的 多孔介质弯曲毛细管束模型更具一般性。同时,由于幂指数 *m* 为可以直接测量的介质结构分维的函数,因此 本文提出的模型更具可操作性。

3 模型适用性验证与评价

式(15)和式(18)可用于溶质有效扩散系数的预测。式中溶质在重力水中的扩散系数 *D_{aq}*在文献中即可查到, 介质孔隙度 比较容易测定,因此,预测的关键是要测得介质孔隙分形维数 *D_v*和表面分形维数 *D_s*。测定这两 个分形维数的方法主要有以下几种:扫描电镜成像法⁽⁵⁾、薄片成像法⁽⁶⁾、颗粒尺寸分布分析法⁽⁷⁾、压汞法⁽⁸⁾、 水蒸气吸附法等⁽⁹⁾。

目前,同时对多孔介质的孔隙分维和表面分维进行测定的试验数据还不多见。此处利用 Anderson 等^[10]报道的

表1 几种粘性土的幂指数 m 取值

Table 1 Power law exponent of clayey soils 介质类型 D. D_s m 壤十/粉壤十 2.81 ~ 2.82 2.20~2.25 3.43 壤土/ 粉粘壤土 2.72~2.79 2.20~2.22 2.71 粉质粘壤土 2.70 \sim 2.78 2.232.77 粘土 2.78~2.79 2.15 ~ 2.24 2.81 粘土 2.85 2.16~2.19 3.33 几种典型的粘性土的分形维数数据,根据式(17)计 算出相应的幂指数 m 值(平均值)见表 1。

文献报道中,关于多孔介质表面分维的测量数 据较多,而孔隙分维的测量数据较少。表1中列出 的多孔介质孔隙分维 *D*,和表面分维 *D*,之间存在较 好的负相关关系:

 $D_{v} = -2D_{s} + 7.1875$ $R^{2} = 0.9123$ (19)

/ **-** \

在仅测得介质表面分维的情况下,将 式(19)代入式(17)中,得到幂指数 *m* 的近似表 达式为

m = 2 + 0.1875/(2D_s - 4.1875) (20)
文献中现有的表面分维测定数据表明,一
般情况下, D_s 2.1,所以 m > 2。在 D_s较大时, m 2;在 D_s=2时, m=1仍然成立。

现对文献中报道的部分分形区间尺度范围 较大(主要体现粒间扩散)的土壤根据式(20)计 算出其幂指数 m(表 2)。

表 3 给出了文献中报道的在各种低渗透性

多孔介质中利用延时法测定溶质有效扩散系数的大量试验数据,以及利用这些试验数据根据式(20)计算得到的 幂指数 *m* 的值。表 3 中,除Johnson 等^[1]进行的晚第四系粘土现场试验采用 CI⁻ 作为示踪污染物以外,其余试验 数据均源自 Grathwohl^[4]的文献,试验中均以三氯乙烯(TCE)作为示踪污染物。

表 3 溶质有效扩散系数测定结果及相应幂指数 m 取值

fable 3	Exponent	of s	oils	determined	through	the	po wer	la w of	effective	diff usion	coefficient	of	solutes	
---------	----------	------	------	------------	---------	-----	--------	---------	-----------	------------	-------------	----	---------	--

	D_{ad} (cm ² ·s ⁻¹)	$D_{e'}$ (cm ² ·s ⁻¹)	R_d		f	т
晚第四系粘土	2×10^{-5}	1.9 ×10 ⁻⁶	1	0.37	2.0	2.39
粉质粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	1.25 ×10 ⁻⁶	1.325	0.332	2.4	1.85
粉质粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	1.25 ×10 ⁻⁶	0.997	0.351	2.3	1.95
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	1.12 ×10 ⁻⁶	3.086	0.486	3.7	2.98
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	7.54 ×10 ⁻⁶	3.140	0.414	4.6	2.88
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	7.94 ×10 ⁻⁶	3.778	0.450	4.8	3.12
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	9.07 ×10 ⁻⁷	0.990	0.495	4.6	3.31
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	9.82 ×10 ⁻⁷	1.171	0.461	4.0	2.94
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	4.10 ×10 ⁻⁷	0.917	0.436	9.0	3.80
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	5.79 ×10 ⁻⁷	1.048	0.439	6.4	3.41
粘土	9.6 ×10 ⁻⁶	1.37 ×10 ⁻⁶	5.770	0.409	2.5	2.18
膨润土	9.6 ×10 ⁻⁶	2.06 ×10 ⁻⁷	0.397	0.554	22.6	6.50
活性膨润土	9.6 ×10 ⁻⁶	2.12 ×10 ⁻⁸	2.171	0.562	22.4	6.40
活性膨润土	9.6 ×10 ⁻⁶	4.05 ×10 ⁻⁷	5.174	0.518	10.8	4.62

分析表 3 中给出的 m 值,可以得出如下基本结论:

(1) 表 3 中粘土的 m 值的平均值为 3.08, 与表 2 中给出的粘土的两个 m 值的平均值 3.07 十分接近, 说明 利用式(18)和式(20)的预测结果是较为准确可靠的。

(2) 各种不同的粘性土类的 m 值(平均值)大小具有的规律:粉质粘土(1.90) < 原状粘土(2.39) < 扰动粘
 土(3.08) < 膨润土(5.84),反映了粘性土类防渗性能的相对优劣, m 值越大,土的防渗性能越好,与实际情况一致。

4 结 语

根据文献中报道的土壤和岩石的孔隙分维和表面分维测定的大量数据,利用本研究推导的关系式计算得到 的幂指数 *m* 的统计值为: 2.44 ±0.432;根据文献中报道的各种多孔介质中溶质有效扩散系数的大量试验数据 计算得到的幂指数 *m* 的统计值为: 2.41 ±0.618,两者非常接近^[18]。因此,从统计意义上讲,本文推导的幂定 律关系式用于预测溶质在多孔介质中迁移的有效扩散系数是较为准确可靠的。

参考文献:

[1] Gimenez D, Perfect E, Rawls WJ, et al. Fractal models for predicting soil hydraulic properties: a review[J]. Engineering Geology, 1997,

表 2 土壤的幂指数 m 值 Table 2 Power law exponent of various soils from relevant literatures D<u>。来源文献</u> 介质类型 D_s т Bartoli 等^[11] 砂土 2.75 2.14 Sokolowska^[12] 砂壤土 2.28~2.32 2.45 砂壤土 2.37 2.34 Borkovec 等^[13] Sokolowska^[12] 壤十 2.31~2.40 2.35 Borkovec 等^[13] 壤十 2.402.31 Bartoli 等^[11] 粉土 $2.69 \sim 2.90$ 2.13粉质壤土 Young 和 Crawford^[14] 2.10~2.31 2.81 Sokolowska^[12] 粘壤土 2.44 2.27Borkovec 等^[13] 粉质粘土 2.38 2.33 Bartoli 等^[15] 2.49~2.62 粘土 2.20Hubbard (1986),见 Avnir 等^[16] 高岭土 2.92 2.11 壤土 2.292.48 Hubbard (1986) . 见 Avnir 等^[16]

- [2] Epstein N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media[J]. Chem Eng Sci , 1989, 44(3) : 777 779.
- [3] Grathwohl P. Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption, and Dissolution Kinetics[M]. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1997.
- [4] Katz A J , Thompson A H. Fractal sandstone pores: implication for conductivity and pore formation [J]. Phys Rev Lett, 1985, 54(12): 1325
 1328.
- [5] Krohn C E, Thompson A H. Fractal sandstone pores: automated measurements using scaning electron-microscope images [J]. Phys Rev B, 1986, 33(9): 6366 6374.
- [6] Gmenez D, Allmaras R R, Huggins D R, et al. Prediction of the saturated hydraulic conductivity porosity dependence using fractals[J]. Soil Sci Soc Am J, 1997b, 61: 1285 - 1292.
- [7] Kravchenko A, Zhang R. Estimating the soil water retention from particle-size distribution: a fractal approach [J]. Soil Sci, 1998, 163(3): 171 179.
- [8] Neimark A. A new approach to the determination of the surface fractal dimension of porous solid[J]. Physica A, 1992, 191:258 262.
- [9] Sokolowska Z, Sokolowski S. Influence of humic acid on surface fractal dimension of kaolin: analysis of mercury porosimetry and water vapour adsorption data[J]. Geoderma, 1999, 88: 233 - 249.
- [10] Anderson A N, McBratney A B, FitzPatrick E A. Soil mass, surface and spectral fractal dimensions estimated from thin section photographs [J]. Soil Sci Soc Am J, 1996, 60: 962 - 969.
- [11] Bartoli F, Philippy R, Doirisse M, et al. Structure and self-similarity in silty and sandy soils: The fractal approach [J]. J Soil Sci, 1991, 42: 167 185.
- [12] Sokolowska Z. On the role of energetic and geometric heterogeneity in sorption of water vapor by soils: application of a fractal approach[J]. Geoderma, 1989, 45: 251 - 265.
- [13] Borkovec M, Wu Q, Degovics G, et al. Surface area and size distribution of soil particles[J]. Colloid Surf A: Physicochem Eng Aspects, 1993, 73: 65 76.
- [14] Young I M, Crawford J W. The fractal structure of soil aggregates: its measurement and interpretation[J]. J Soil Sci , 1991, 42: 187 192.
- [15] Bartoli F, Philippy R, Burtin G Influence of organic matter on aggragation in Oxisols rich gibbsite or in geothite. I, Structure : the fractal approach[J]. Geoderma, 1992, 56: 67 85.
- [16] Avnir D, Farin D, Pfeifei P. Molecular fractal surfaces[J]. Nature, 1984, 308: 261 263.
- [17] Johnson R L, Cherry J R, Pankow J F. Diffusive contaminant transport in natural clays: a field example and implications for clay-lined waste disposal sites [J]. Environ Sci Tech, 1989, 23: 340 - 349.
- [18] 刘建国. 多孔介质水分运动与污染物迁移的分形几何研究[D]. 北京:清华大学, 2001.

Fractal model for predicting effective diffusion coefficient of solute in porous media

LIU Jian-guo, WANG Hong-tao, NIE Yong-feng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: An alternative method is explored to predict effective diffusion coefficient of solute in porous media by using the fractal approach. A fractal capillary tube model is established to be an improvement of the classical sinuous capillary tube model and a power law equation is derived. The power exponent is a function of pore volume fractal dimension and surface fractal dimension, which respectively characterize the hierarchical structure and the tortuosity of pores. Analytical comparison of the reported experimental data of fractal dimension of clayey soils with the corresponding effective diffusion coefficients indicates that the derived power law equation is valid to predict the effective diffusion coefficient of solute in porous media.

Key words : porous media; solute; diffusion; effective diffusion coefficient; fractal; power law