(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103852425 A
(43)申请公布日 2014.06.11

(21)申请号 201410108042.7

(22)申请日 2014.03.21

(71)申请人 南京大学
地址 210000 江苏省南京市栖霞区仙林大道163号南大环境学院

(72)发明人 叶淑君 吴吉春 郭健

(74)专利代理机构 江苏圣典律师事务所 32237
代理人 贺翔

(51)Int.Cl.
G01N 21/17(2006.01)
G01N 27/04(2006.01)

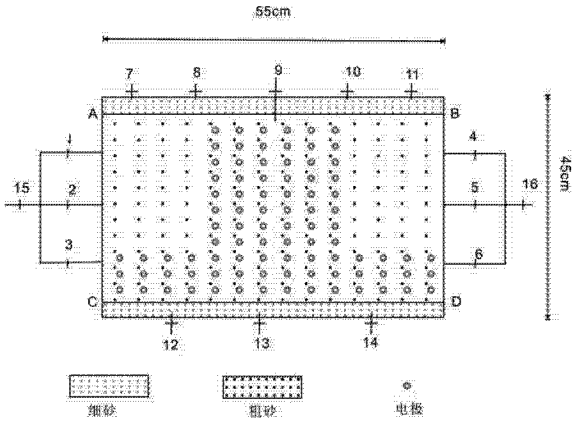
权利要求书2页 说明书5页 附图5页

(54)发明名称

一种定量监测DNAPL运移过程与饱和度的方法

(57)摘要

本发明公开了一种定量监测DNAPL运移过程与饱和度的方法。在二维砂箱中进行DNAPL的入渗试验，应用光透法与高密度电阻率法进行动态监测，分别利用CCD相机、LCR数字电桥采集数据。采用“水-DNAPL”两相中DNAPL饱和度的计算公式对光透法的数据进行处理。高密度电阻率法的数据处理是将获得的电阻值数据转化为电阻率值，然后利用Archie公式获得重非水相液体的饱和度空间分布。Archie公式中参数β值采用与光透法相结合的新方法来获取，根据不同时刻的饱和度空间分布可以估算注入砂箱内的DNAPL总量，并将其与实测的入渗量进行对比。结果表明，本发明能定量监测饱和孔隙介质中DNAPL的入渗过程，且估算的DNAPL入渗量与实测值比较吻合。



CN 103852425 A

1. 一种定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法，其特征在于，包括以下步骤：

（1）利用光透系统中 CCD 相机拍照记录砂箱内饱水时的光强值 I_s 以及 DNAPL 入渗过程中多孔介质内的光强值 I，

（2）采用高密度电阻率法测量砂箱内饱水以及 DNAPL 入渗过程中的电阻值；

（3）采用“水 -DNAPL”两相中 DNAPL 饱和度的计算公式对光透法的数据进行处理，水 / NAPL 二相流中 DNAPL 饱和度计算公式为：

$$S_o=\frac{\ln I_s-\ln I}{\ln I_s-\ln I_{oil}}=\frac{\ln I/I_s}{\ln I_{oil}/I_s}$$

其中，S_o 为 DNAPL 相饱和度；I_{oil} 为砂箱完全饱 DNAPL 时 CCD 相机记录的光强值；I_s 为饱水时光强值；I 为 CCD 相机实时拍摄记录的光强值。

（4）将电阻值换算为电阻率，电阻率计算公式如下：

$$\rho=K_{AB}^{MN}R$$

$$K_{AB}^{MN}=8\pi\left[\sum_{k=-g}^{g}\sum_{j=-g}^{g}\sum_{i=-g}^{g}\left(\frac{1}{R_{ijk}^{AM}}-\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}-\frac{1}{R_{ijk}^{AN}}+\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}\right)+\sum_{k=-g-1}^{g+1}\sum_{j=-g-1}^{g+1}\sum_{i=-g-1}^{g+1}\left(\frac{1}{R_{ijk}^{AM}}-\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}-\frac{1}{R_{ijk}^{AN}}+\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}\right)\right]^{-1}$$

上式中：R 为测得的电阻，ρ 为电阻率值，K_{AB}^{MN} 为电极装置系数，R_{ijk}^{ab} 为电流电极 a 的第 (i, j, k) 个镜像电流源距离电位电极 b 之间的距离。

（5）根据光透法计算出的二维砂箱内孔隙介质不同时刻的 DNAPL 饱和度空间分布，以及应用高密度电阻率法测量出的砂箱内不同位置、不同时刻的电阻值，选出某一时刻部分观测点处电阻值与水的饱和度值拟合出 Archie 公式中的参数 β 值；

（6）用高密度电阻率法确定 DNAPL 饱和度过程中，水的饱和度 S_w 可由 Archie 公式求得，该公式为：

$$S_w=(\rho_0/\rho_t)^{1/\beta}$$

式中：β 为与砂样特性如颗粒粒径、密度等相关的参数；ρ_0 为孔隙介质完全饱水时的电阻率；ρ_t 为 t 时刻介质中同时含有水与 DNAPL 相时的电阻率；

（7）利用以上公式获得的不同时刻 DNAPL 饱和度空间分布图再估算不同时刻注入砂箱内的 DNAPL 总量，计算公式如下：

$$V=\sum_{j=1}^{n1}\sum_{i=1}^{n2}S_{o(i,j)}\times\phi\times A\times H$$

式中：V 为估算的介质中 DNAPL 总体积，单位 ml；$S_{o(i,j)}$ 为空间某一单元 (i, j) 处的 DNAPL 饱和度；A 和 H 分别为单元面积与厚度；Φ 为孔隙介质的孔隙度。

2. 根据权利要求 1 的定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法，其特征在于：步骤（1）中，所述的光强值是基于像素点的光强资料，其空间分辨可达 1mm 以下。

3. 根据权利要求 1 的定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法，其特征在于：步骤（2）中测量电阻值为 CCD 相机两次拍照间隙之间，做到两种方法同时监测。

4. 根据权利要求 1 的定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法，其特征在于：步骤（3）中 I_{oil}/I_s 是利用实验过程中的 DNAPL 饱和区域光强值和初始时刻饱水区域光强值计算得到。

5. 根据权利要求 1 的定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法，其特征在于：步骤（5）中计算出的参数 β 值为整个砂箱介质内的平均值。

一种定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及污染环境学领域，具体涉及一种定量监测 DNAPL 污染物运移过程以及饱和度的方法。

背景技术

[0002] 土壤和地下水环境中不混溶有机化合物污染是环境污染领域研究的热点方向之一。这类不混溶有机化合物通常称为非水相液体 (Non-Aqueous Phase Liquid-NAPL)，其中比重大于水的称为重非水相液体(DNAPL-Dense NAPL)，比重小于水的则称为轻非水相液体(LNAPL-Light NAPL)。近年来国内外许多学者致力于 NAPL 运移规律及其饱和度的研究(O'Carroll et al.,2007;Chambers et al.,2004; 徐炎兵等,2009)，但目前国内的研究主要集中于 LNAPL(武晓峰等,2000 ;李国山等,2008)，对 DNAPL 研究相对较少。对孔隙介质中 DNAPL 运移规律的室内试验研究，可采用一些非破坏性、非侵入性的技术手段，如 γ - 射线衰减法(Gardner,1986)、X- 射线透射法(Liu et al.,1993)、光透法(Hoa,1981;Tidwell et al.,1994;Bob et al.,2008)等。在上述这些技术中，光透法所需的专业设备费用最低，且对人体没有危害。国外利用光透法对于“水 - 汽”两相中水饱和度的研究较多。如 Tidwell 和 Glass[Tidwell et al.,1994] 利用光透法提出了一个包含简单经验参数的计算介质水饱和度的数学模型 ;Niemet 和 Selker (Niemet et al.,2001) 则在二维透明多孔介质中利用光透法建立了 5 个数学模型估算介质的水饱和度。在这些研究基础上，Bob 和 Brooks (Bob et al.,2008) 将一种修正后的光透法引入到“水 -DNAPL”两相中 DNAPL 饱和度的研究中。光透法的优点是监测的结果分辨率高并可进行连续自动监测，既可以定性分析多孔介质中 DNAPL 的运移规律，还能定量计算 DNAPL 的分布和入渗量。虽然光透法有诸多优点，但也有其局限性。如只适用于室内实验，不能应用于野外 ;只适用于二维条件，不能应用于三维情况。

[0003] 采用光透法中时，通常会涉及阿尔奇公式，阿尔奇公式准确性关键在于其中参数 β 值测定。β 值的确定以往都是通过另外配备砂样进行试验测定。通过配备不同 DNAPL 饱和度的砂样，测定每个砂样的电阻率值，做出一条 DNAPL 饱和度值与电阻率值之间关系的标准曲线，对曲线进行拟合便可得 β 值。但这种做法存在二个难点 :一是很难保证配备的砂样与实际的实验装置中充填的砂样在密实度等方面完全一致，二是很难实现 DNAPL(尤其是具有挥发性的 DNAPL) 以某一特定饱和度均匀分布在配备的砂样中。

[0004] 高密度电阻率成像法 (Electrical Resistivity Tomography-ERT) 是广泛应用于地下水研究领域的一种监测方法(Zhou et al.,2001;Singha et al.,2005;Michot et al.,2003)。它的优点包括 :非破坏性的监测介质中流体的运动以及物质的迁移，不仅可以应用于室内不同维度试验(刘汉乐等,2008)，而且还适用于野外不同的空间尺度。但目前利用该方法获取介质内 DNAPL 饱和度并量化污染物分布的研究少见报道。主要是因为该方法目前尚存在一些难解问题，其中一个就是介质真实电阻率与污染物含量之间的量化关系。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种利用光透法与高密度电阻率法相结合，定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法，采用该方法得到的 DNAPL 入渗量与实测值比较吻合。

[0006] 本发明所述的一种定量监测 DNAPL 运移过程与饱和度的方法，包括以下步骤：

[0007] (1)利用光透系统中 CCD 相机拍照记录砂箱内饱水时的光强值 I_s 以及 DNAPL 入渗过程中多孔介质内的光强值 I，

[0008] (2)采用高密度电阻率法测量砂箱内饱水以及 DNAPL 入渗过程中的电阻值；

[0009] (3)采用“水 -DNAPL”两相中 DNAPL 饱和度的计算公式对光透法的数据进行处理，水 /NAPL 二相流中 DNAPL 饱和度计算公式为：

[0010] $$S_o=\frac{\ln I_s-\ln I}{\ln I_s-\ln I_{oil}}=\frac{\ln I/I_s}{\ln I_{oil}/I_s}$$

[0011] 其中，S_o 为 DNAPL 相饱和度；I_{oil} 为砂箱完全饱 DNAPL 时 CCD 相机记录的光强值；I_s 为饱水时光强值；I 为 CCD 相机实时拍摄记录的光强值。

[0012] (4)将电阻值换算为电阻率，电阻率计算公式如下：

[0013] $$\rho=K_{AB}^{MN}R$$

[0014] $$K_{AB}^{MN}=8\pi\left[\sum_{k=-g}^{g}\sum_{j=-g}^{g}\sum_{i=-g}^{g}\left(\frac{1}{R_{ijk}^{AM}}-\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}-\frac{1}{R_{ijk}^{AN}}+\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}\right)+\sum_{k=-g-1}^{g+1}\sum_{j=-g-1}^{g+1}\sum_{i=-g-1}^{g+1}\left(\frac{1}{R_{ijk}^{AM}}-\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}-\frac{1}{R_{ijk}^{AN}}+\frac{1}{R_{ijk}^{BN}}\right)\right]^{-1}$$

[0015] 上式中：R 为测得的电阻，ρ 为电阻率值，K_{AB}^{MN} 为电极装置系数，R_{ijk}^{ab} 为电流电极 a 的第 (i,j,k) 个镜像电流源距离电位电极 b 之间的距离。

[0016] (5)根据光透法计算出的二维砂箱内孔隙介质不同时刻的 DNAPL 饱和度空间分布，以及应用高密度电阻率法测量出的砂箱内不同位置、不同时刻的电阻值，选出某一时刻部分观测点处电阻值与水的饱和度值拟合出 Archie 公式中的参数 β 值；

[0017] (6)用高密度电阻率法确定 DNAPL 饱和度过程中，水的饱和度 S_w 可由 Archie 公式求得，该公式为：

[0018] $S_w=(\rho_0/\rho_t)^{1/\beta}$

[0019] 式中：β 为与砂样特性如颗粒粒径、密度等相关的参数；ρ_0 为孔隙介质完全饱水时的电阻率；ρ_t 为 t 时刻介质中同时含有水与 DNAPL 相时的电阻率；

[0020] (7)利用以上公式获得的不同时刻 DNAPL 饱和度空间分布图再估算不同时刻注入砂箱内的 DNAPL 总量，计算公式如下：

[0021] $$V=\sum_{j=1}^{n1}\sum_{i=1}^{n2}S_{o(i,j)}\times\phi\times A\times H$$

[0022] 式中：V 为估算的介质中 DNAPL 总体积，单位 ml；$S_{o(i,j)}$ 为空间某一单元 (i,j) 处的 DNAPL 饱和度；A 和 H 分别为单元面积与厚度；Φ 为孔隙介质的孔隙度。

[0023] 步骤(1)中，所述的光强值是基于像素点的光强资料，其空间分辨可达 1mm 以下。

[0024] 步骤(2)中测量电阻值为 CCD 相机两次拍照间隙之间，做到两种方法同时监测。

[0025] 步骤(3)中 I_{oil}/I_s 是利用实验过程中的 DNAPL 饱和区域光强值和初始时刻饱水区

域光强值计算得到。

[0026] 步骤(5)中计算出的参数 β 值为整个砂箱介质内的平均值。

[0027] 有益效果:本发明将光透法与高密度电阻率法相结合,利用光透法得到的结果来计算阿尔奇公式中的参数值,从而实现高密度电阻率法对孔隙介质中 DNAPL 的量化测量。一方面通过光透法在不破坏介质条件下定量监测二维砂箱内孔隙介质不同时刻的 DNAPL 饱和度空间分布,另一方面同时应用高密度电阻率法测量砂箱内不同位置,不同时刻的电阻值,根据选出的部分观测点处电阻值与水的饱和度值拟合出 Archie 公式中的参数 β 值。这种方法可以克服传统方法获取 β 值时的两个难点。结果表明,与光透法结合后的高密度电阻率成像法能定量监测饱和孔隙介质中 DNAPL 的入渗过程,且估算的 DNAPL 入渗量与实测值比较吻合,提出的基于光透法计算 β 值的新方法是有效且可行的。

附图说明

[0028] 图 1 是实验砂箱示意图。

[0029] 图 2 是光透法得到的不同时刻 DNAPL 饱和度空间分布图。

[0030] 图 3 是光透法 DNAPL 入渗估算值与实测值关系曲线。

[0031] 图 4 是电阻 - 水饱和度关系曲线。

[0032] 图 5 是高密度电阻率法得到的不同时刻 DNAPL 饱和度空间分布图。

[0033] 图 6 是高密度电阻率法 DNAPL 入渗估算值与实测值关系曲线。

具体实施方式

[0034] 实验开始前,先用灭菌后的自来水注入砂箱,将砂箱内残留的气泡冲走或溶解,使其成为饱和孔隙介质。饱水完成后,让砂箱静置 24h,使其成为静水状态。往砂箱中注入 DNAPL 前,应先用 CCD 相机拍摄饱水砂箱记录其光强值作为背景值,还应用 LCR 数字电桥测量砂箱饱水时的电阻值作为背景值。

[0035] 将染色后的 TCE 用注射泵从图 1 中的 9 号孔注入。记录注入开始时间、结束时间、总共注入 TCE 量。在整个注入过程中,蠕动泵高度、砂箱静置时的玻璃管内的水位高度以及出水口的高度三者基本处于同一水平线上。实验过程中,需用烧杯放置于出水口下接收砂箱中排出的液体,并实时称量记录。停止注入 DNAPL 且出水口再无水排出时,关闭 9 号孔与出水口。注入实验结束后让砂箱静置 2 天。

[0036] 在 DNAPL 注入过程中,CCD 相机每隔 1min 拍照一次,记录光强变化,对 DNAPL 的入渗过程进行动态监测。在两次拍照间歇期间,利用 LCR 数字电桥测量污染区域内的电极,记录因 DNAPL 渗入引起的电阻值变化,从而动态监测 DNAPL 入渗过程。DNAPL 注入停止后,1h 内 CCD 相机改为每隔 5min 拍照一次,LCR 也每隔 5min 测量一遍。此后,每隔 1hCCD 拍摄一次,LCR 测量一遍。连续记录 2 天,2 天后停止拍照、测量,实验结束。

[0037] 实验结束后采用上述介绍方法对获取数据进行处理。

[0038] 实施例 1

[0039] 以下结合具体实施例验证本发明的效果

[0040] 本次实验中设定 LCR 测量电压为 1V,测量频率为 1KHZ。将染色后的 TCE 用注射泵从图 1 中的 9 号孔注入,速率为 0.5ml/min。注入开始时间为 16 :50,结束时间为 18:25,共

耗时 95min，共注入 TCE42.5ml。实验过程共排出水量 41.8ml。

[0041] 对获取数据进行处理可得出如下结果：

[0042] (1)从图 2 中不同时刻饱和度分布图可以清晰地再现 DNAPL 的运移规律。DNAPL 入渗区域内，下部的 DNAPL 饱和度高于上部，中间部分高于两侧，说明 DNAPL 主要是纵向运移。在底部隔水边界上方 10cm 与 38cm 处横向运移比较明显，说明此处砂子较密实。DNAPL 在遇到底部隔水边界后开始向两侧扩散，形成 DNAPL 池。通过模型计算得到的 DNAPL 饱和度的空间分布轮廓与实际肉眼所能看到的 DNAPL 污染形状相同。

[0043] (2)图 3 为 DNAPL 估算值与实际注入值之间的关系曲线，两者之间的线性相关性达到 0.983，与理想的拟合曲线 y=x 非常接近。计算结果与实测结果的总体标准偏差值 (RMSE) 为 3.22ml (相对偏差为 7.6%)。总体来说，利用光透法估算得到的 DNAPL 入渗量与实际入渗量吻合好，说明光透法估算 DNAPL 饱和度有效且精度好。

[0044] (3)为了确定 Archie 公式中与孔隙介质特性相关的参数 β 值，从由光透法得到的不同时刻 DNAPL 饱和度空间分布结果中选取 14 个不同 DNAPL 饱和度值(图 4)，然后给出由 ERT 方法测出的与之对应时刻，对应位置处的电阻值。利用 Archie 公式对选择的水饱和度 Sw 与 R 值进行拟合，拟合曲线如图 4 所示。结果表明，拟合结果较好，相关性达到 0.960，所得参数 β 值为 2.17。

[0045] (4)从图 5 中不同时刻饱和度空间分布图也可以清晰的再现 DNAPL 运移过程，与光透法监测的 DNAPL 运移过程基本相同，但分辨率没有光透法那么高。入渗区域内 DNAPL 主要是纵向运移。砂箱孔隙介质在底部隔水边界上方 10cm 与 38cm 处可能砂粒充填较密实，出现局部横向扩散。DNAPL 在遇到底部隔水边界之后沿水平方向运移，形成 DNAPL 池。两种方法计算得到的 DNAPL 饱和度的空间分布轮廓相似。

[0046] (5)图 6 为 DNAPL 估算值与实际注入值之间的关系曲线，两者之间的线性相关性达到 0.984，与理想的拟合曲线 y=x 非常接近。计算结果与实测结果的总体标准偏差值 (RMSE) 为 3.56ml (相对偏差为 8.4%)。总体来说，利用高密度电阻率法估算得到的 DNAPL 入渗量与实际入渗量吻合好，说明本发明提出的与光透法相结合的高密度电阻率法估算 DNAPL 的饱和度是有效并可行的，且有较好的精度。

[0047] 结论

[0048] (1)利用光透法的结果获取 Archie 公式中参数 β 值的新方法是有效且可行的。实验结果表明光透法与高密度电阻率法相结合的技术可以用于二维均质饱和孔隙介质中 DNAPL 运移过程与饱和度的定量监测与分析。

[0049] (2)光透法与高密度电阻率法均可以实现二维均质饱和孔隙介质中 DNAPL 的运移过程和饱和度分布的定量监测。本次实验中光透法与高密度电阻率法计算 DNAPL 量与实测 DNAPL 量的总体标准偏差值 (RMSE) 分别为 3.22ml，3.56ml (相对偏差分别为 7.6%，8.4%)。光透法虽然获得的结果更加精确，但只适于实验室内应用，不能用于野外。高密度电阻率法获得的结果虽然精确度不如光透法，但可在野外广泛应用。因此未来可以在实验室内利用光透法对 DNAPL 的运移机理及饱和度进行研究，将研究成果与高密度电阻率法融合，促进高密度电阻率法在野外场地定量监测 NAPL 污染物分布技术的进步。

[0050] 本发明具体应用途径很多，以上所述仅是本发明的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以作出若干改进，这

些改进也应视为本发明的保护范围。

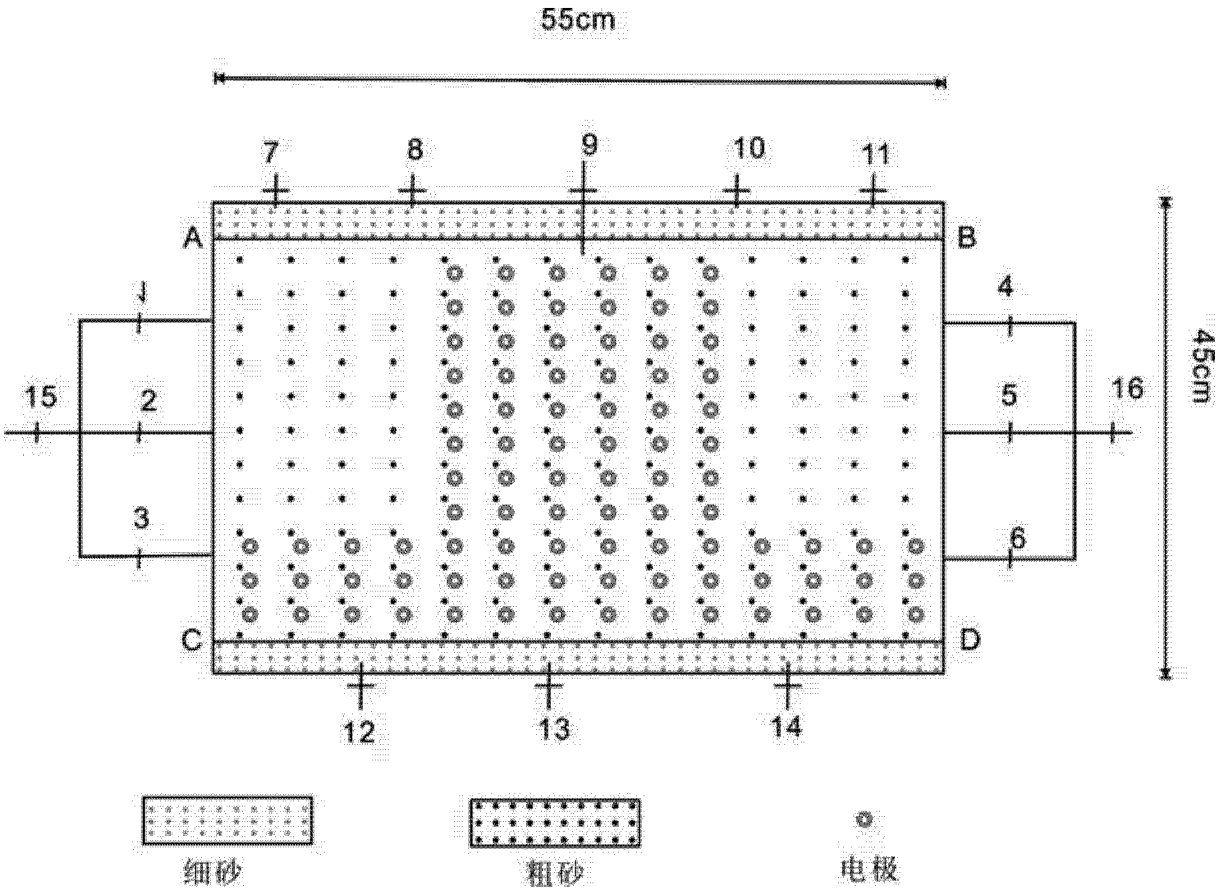


图 1

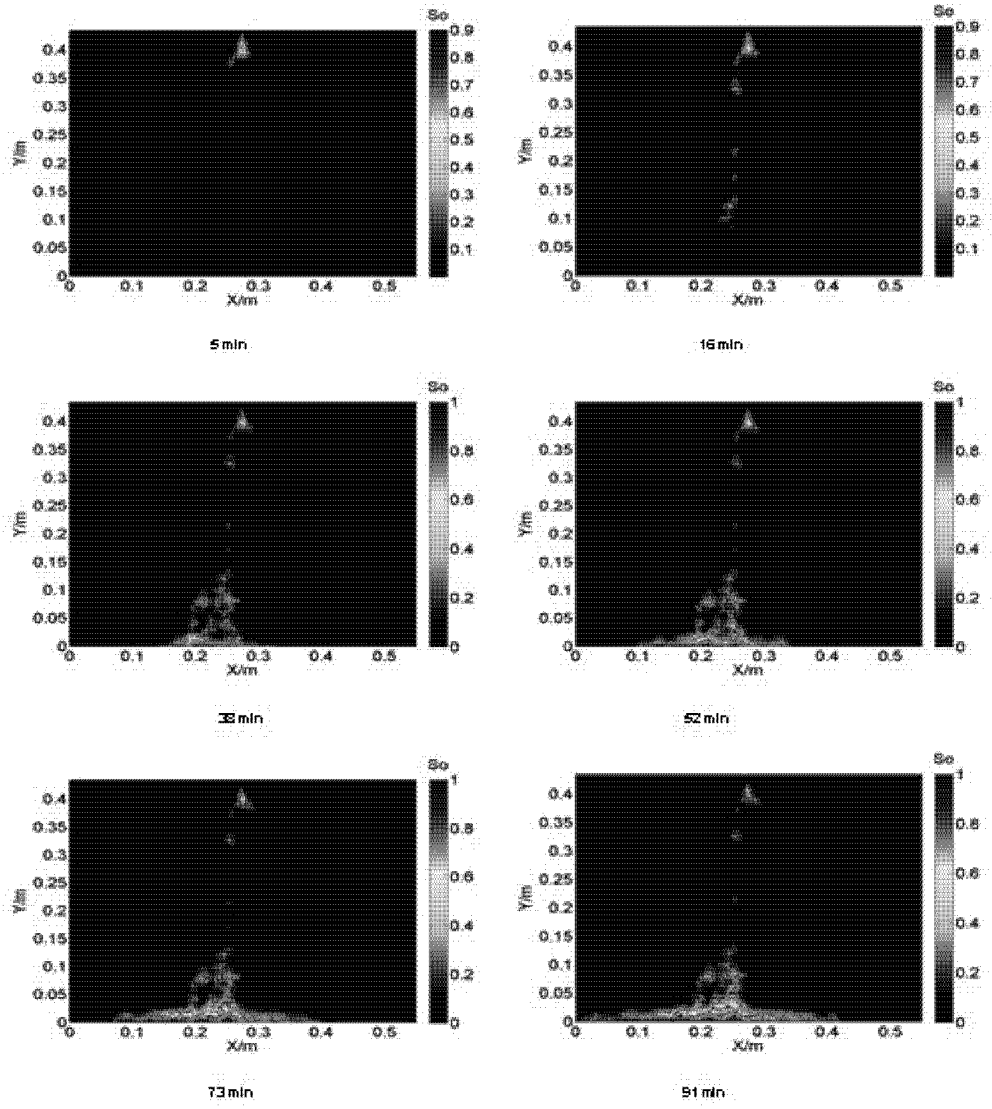


图 2

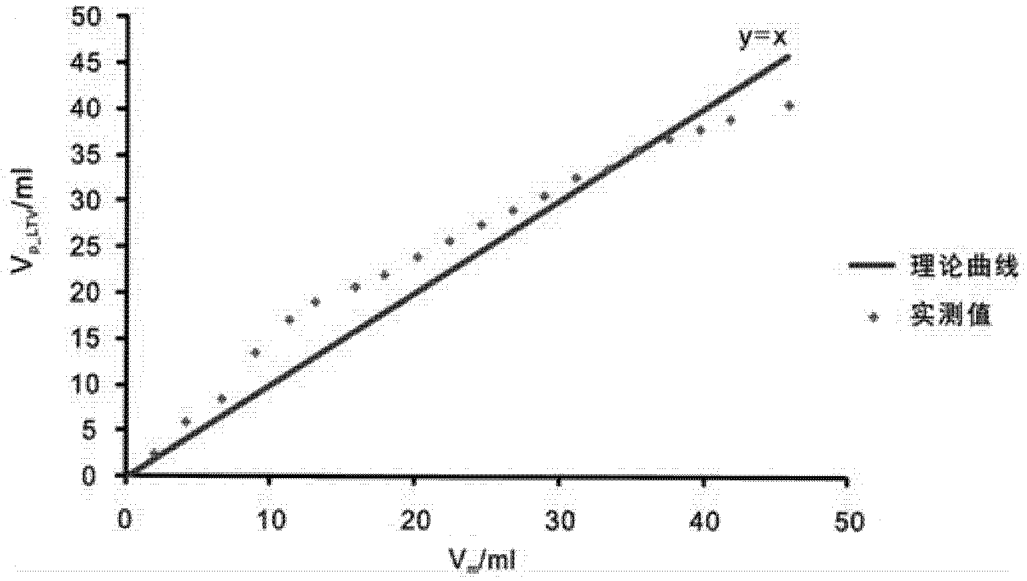

y=x
理论曲线
实测值
V_{P_LTY}/ml
$V_{滴}$/ml
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
0
10
20
30
40
50

图 3

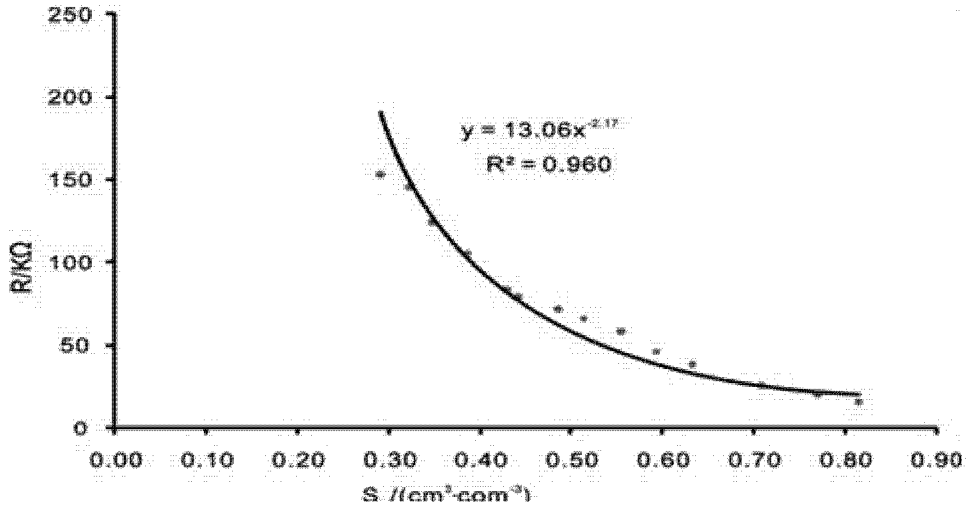

y = 13.06x^-2.17
R² = 0.960
R/KΩ
S /(cm²·gom⁻³)
0
50
100
150
200
250
0.00
0.10
0.20
0.30
0.40
0.50
0.60
0.70
0.80
0.90

图 4

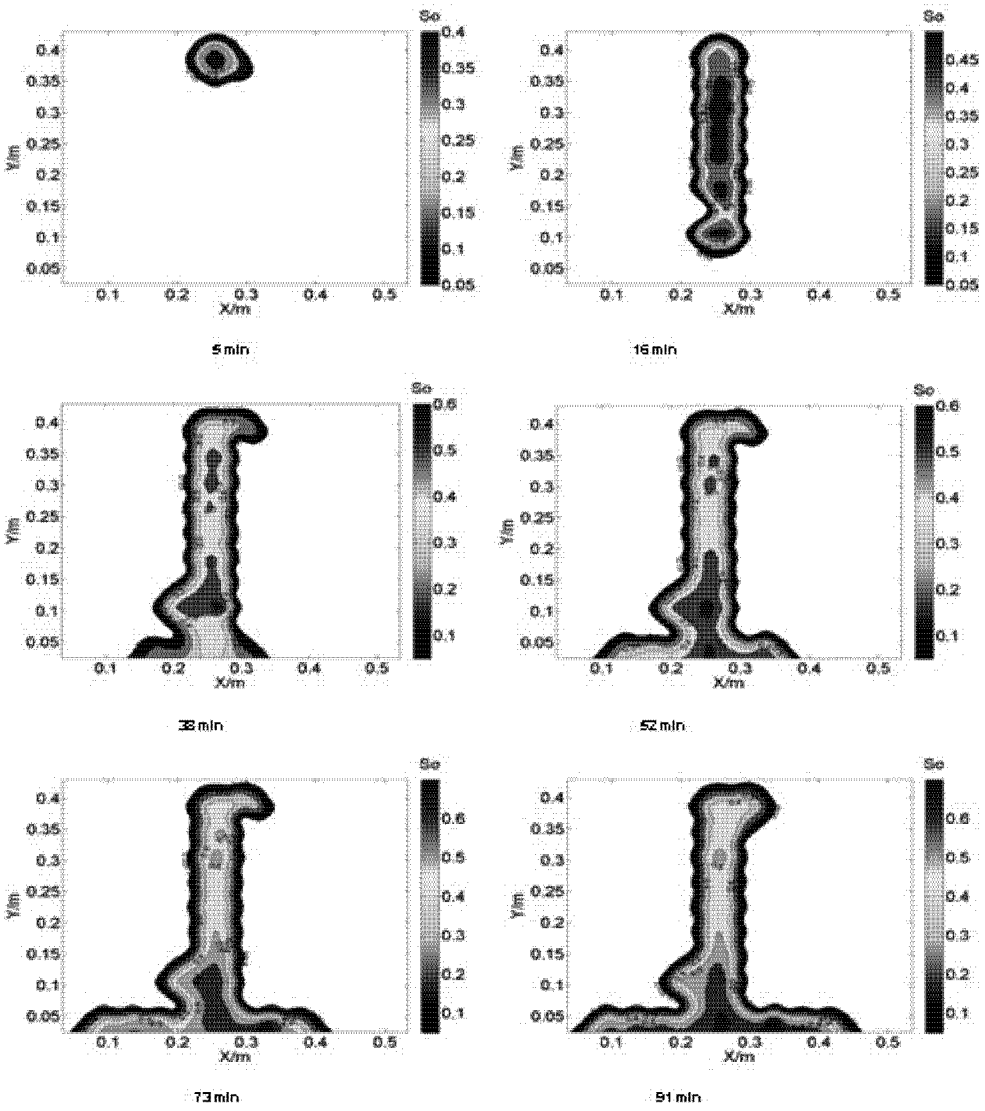


图 5

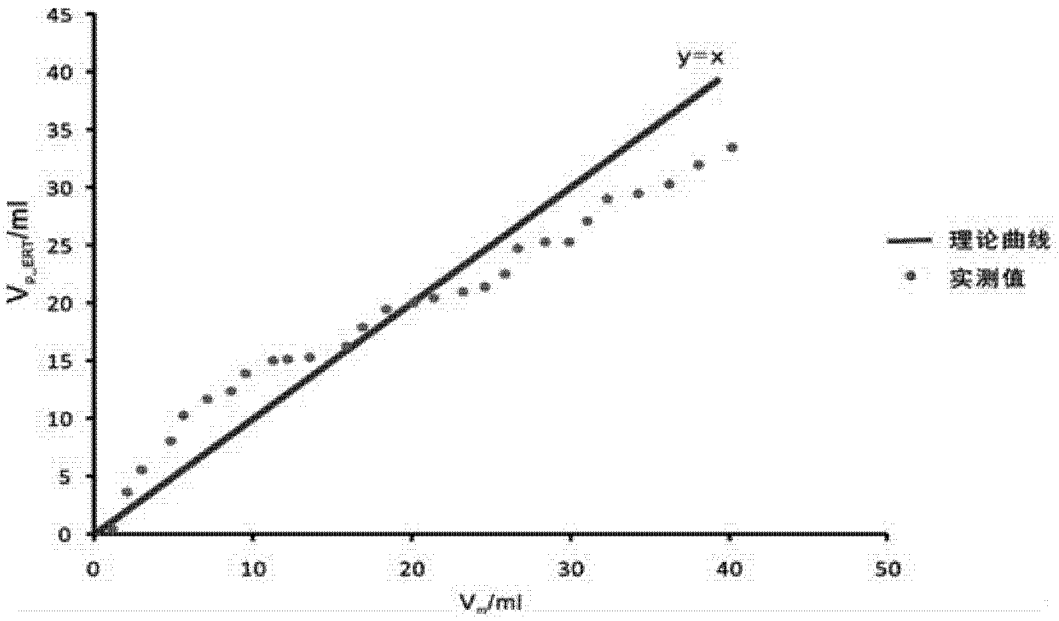

45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
0
10
20
30
40
50
y=x
理论曲线
实测值
V_{P_ERT}/ml
V_{in}/ml

图 6