

多孔介质溶质运移动力学

张永祥 陈鸿汉 著

地震出版社

035
173

多孔介质溶质运移动力学

张永祥 陈鸿汉 著

地震出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

多孔介质溶质运移动力学/张永祥, 陈鸿汉著. 北京: 地震出版社, 2000. 11

ISBN 7-5028-1840-5

I. 多... II. ①张...②陈... III. 多孔介质-流体动力学 IV. 0573. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 54698 号

内 容 提 要

本书系统地介绍了多孔介质中溶质运移的基本理论和最新研究成果, 着重阐述多孔介质中流体运动的物理基础和化学基础, 特别是突出了化学动力学过程对溶质运移的影响, 并确定了非标准态 Darcy 定律和 Fick 定律形式。

全书共分十章。前四章阐述流体运动的基本概念, 讨论流体运动的物理特性、化学作用及基本方程的一般形式。第五章~第六章利用平均化理论, 确定多相体系中流体运动方程, 多孔介质中的物质运动方程。后四章针对地下水中非标准态水流和溶质运动问题, 提出了考虑化学反应的数学模型和数值方法, 并给出研究实例。

本书可供地下水文学、环境工程、石油开发等方面的大学生、研究生、工程技术人员和科学研究人员参考。

多孔介质溶质运移动力学

张永祥 陈鸿汉 著

责任编辑: 曹可珍

*

地震出版社 发行

北京民族学院南路 9 号

北京地大彩印厂印刷

全国各地新华书店经售

*

787×1092 1/16 11.5 印张 295 千字

2000 年 11 月第一版 2000 年 11 月第一次印刷

印数 001—300

ISBN 7-5028-1840-5 / P·1065

(2376) 定价: 26.00 元

前 言

二十一世纪，人口、资源与环境是世界各国始终面临的重大问题。其中，水资源与水环境问题尤为突出。在我国，随着工农业的发展和人民生活水平的提高，工业废水和城市污水的大量排放、农药和化肥的广泛施用，致使水质污染和水资源短缺，同时引起一系列生态环境问题。因此，研究多孔介质溶质运移动力学具有理论意义和实际意义。

多孔介质溶质运移动力学是渗流力学的一门分支学科。它研究多孔介质中溶质运输的物理过程和化学变化，定量确定溶质随时间和空间的变化规律。该学科与人类的生产活动与日常生活密切相关，广泛应用于流体工程、水利、环境、地质、煤炭、石油、化工等领域。

近年来，随着渗流力学的迅速发展，多孔介质溶质运移动力学的研究范围不断扩大，主要发展方向有以下几个方面。(1) 物理化学渗流，由于土壤盐碱化、农药污染、咸水入侵、铀矿地下沥取、三次采油和盐水淡化等问题研究而产生的，它研究含有复杂物理变化和化学反应过程的渗流。这些过程包括对流、扩散、弥散、吸附、解吸、浓缩、分离、互溶、相变、多组分以及氧化、乳化、泡沫化等等。(2) 非等温渗流，由于地下热水开发、地下储能等问题研究而产生的，它研究温度场变化条件下的渗流。(3) 流体-固体耦合渗流力学，由于城市地面沉降和恢复、水库诱发地震、煤层中气渗流等问题的研究而产生的，它将岩石力学和渗流力学相互结合。(4) 非线性渗流力学，由于许多流体运动问题本构关系的非线性研究而产生的。显然，多孔介质中溶质运移研究成为渗流力学发展的重要方面。

多孔介质溶质运输过程研究必须考虑流体运动、组分运动及其物理化学作用等因素的影响。现有研究主要采用经典流体运动的Darcy定律、溶质运输的Fick定律，忽略了温度的变化、流体浓度对流体运动的影响，不考虑温度和压强的变化对组分运输的影响，也就是忽略了Soret效应和Dufour效应。考虑多孔介质中物理化学反应的化学渗流力学研究较早，经历了从二十世纪八十年代以前单纯考虑溶解、沉淀、氧化、还原、吸附、解吸和络合等化学行为，到八十年代以后的注重溶质运移过程中的化学反应行为研究的发展过程，这些研究的共同特点是以等温状态、溶质浓度较低、不考虑化学反应与扩散的耦合作用为前提，存在一定的局限性。

本书的最大特点在于通过流体力学与多孔介质理论、岩石力学、表面物理和物理化学的相互交叉研究，确定复杂和高阶理论的基本框架。作者力求在前人研究的基础上，总结多年的研究成果，从基本理论和基本方法出发，强调数学推导严密、物理描述清晰，给出比较全面的多孔介质中流体运动、物质输送

和能量输送的数学方程及其数值计算方法。

本书第一章和第二章介绍了渗流力学的某些基本概念。第三章和第四章给出质量守恒方程、运动方程、能量守恒方程和熵平衡方程等流体力学守恒方程以及本构方程，阐述了流体运动过程中的化学反应、热扩散、热传导和交叉效应的具体描述方程。第五章详细介绍多相体系的空间平均方法，并进行了一般平衡方程的平均化，推导了宏观质量、动量、能量和熵守恒方程。第六章详细推导多孔介质中的物质运动的平衡方程和本构方程，特别是给出了不同条件下Darcy方程、Fick方程的表现形式。第七章和第八章详细介绍含水层中水流及溶质运移数学模型，特别是给出了考虑化学反应的溶质运移数学方程的表现形式，提出了地下水水流和溶质运移数学模型及数值方法。第九章和第十章介绍了数值模拟实例，进行了含水层中典型的组分运移行为的数值模拟，以及莱州湾咸水入侵实际问题的数值模拟。

本书内容主要是作者博士和博士后的研究成果，这些成果是在吉林大学博士后专家组林学钰院士、南京大学博士生导师薛禹群院士严格指导下完成的。研究工作中得到了数学系扬天行教授，水文学和水资源系廖资生教授、环境工程系曹玉清教授，化学系张兰英教授和姜桂兰教授的热心指导。本书应用研究内容是与地质大学陈鸿汉教授合作完成的。研究过程中还得到许多朋友和同事的帮助，在此表示衷心的感谢。

全书共分十章，各章节的编写分工如下：绪论、第一章、第三章、第四章、第五章、第六章、第八章、第九章和附录由张永祥编写；前言、第二章、第七章由张永祥、陈鸿汉编写；第十章由陈鸿汉、张永祥编写，全书由张永祥统稿。

限于作者水平有限，加之编写时间仓促，对于本书中的疏漏和不当之处，望读者批评指正。

张永祥

2000年3月于长春

绪论

0.1 多孔介质中溶质运移研究的内容

多孔介质溶质运移动力学是渗流力学的主要研究内容。它作为渗流力学研究的一个独立分支，是研究溶质在多孔介质中运动规律的学科，是流体力学与多孔介质理论、岩石力学、表面物理和物理化学交叉渗透而形成的。

1856年，法国水力学家Darcy在解决法国Dijon市的城市给水问题中，通过实验总结出线性渗透定律，就是著名的Darcy公式，它标志着渗流力学的诞生。随后，1899年俄国数学家N. E. 儒可夫斯基导出了渗流微分方程。

二十世纪，渗流力学研究迅速发展，到四十年代，解决了单相不可压缩和微可压缩流体在多孔介质中的渗流问题。三十年代开始，由于油气开发促进了多相渗流研究的发展，Buckley(1942)等提出了多相渗流方程及有关解析解。六十年代，随着碳酸盐岩介质中油气开发、基岩中核废物储存问题的研究，开始了双重介质中流体运移的研究，陈钟祥、刘慈群等(1980)提出了双重孔隙介质中的二相理论。

近年来，渗流力学研究范围迅速扩展，主要有以下几个发展方向(孔祥言，1999)。

(1) 物理化学渗流，由于土壤盐碱化、农药污染、咸水入侵、铀矿地下沥取、三次采油和盐水淡化等问题研究而产生的，它研究含有复杂物理变化和化学反应过程的渗流。这些过程包括对流、扩散、弥散、吸附、解吸、浓缩、分离、互溶、相变、多组分以及氧化、乳化和泡沫化等等。(2) 非等温渗流，由于地下热水开发、地下储能等问题研究而产生的，它研究温度场变化条件下的渗流。(3) 流体-固体耦合渗流力学，由于城市地面沉降和恢复、水库诱发地震、煤层中气渗流等问题的研究而产生的，它将岩石力学和渗流力学相互结合。(4) 非线性渗流力学，由于许多流体运动的本构关系的非线性研究而产生的。显然，渗流中的溶质运移研究成为渗流力学发展的重要方面。

上述研究中的显著特点是，突破了传统的压力场和速度场对水流和溶质运动的控制，考虑温度、密度变化，以及化学反应、地应力变化的影响，流体运移表现为非线性过程，并从流体运动方程、溶质输运机理和溶质运移数学模型及计算等方面进一步完善。

0.2 多孔介质溶质运移研究的进展及问题

0.2.1 流体运动过程的研究

描述多孔介质中水流运动方程的基本方程是线性渗透定律，即Darcy定律，它指出渗透速度与水力梯度成正比。随后，该方程在地下水水文学、地下油气运移等许多领域得到广泛应用。

Darcy定律是常温和常压条件下，不可压缩淡水在均质、各向同性砂柱中的流动过程

实验得到的。随着生产实践的不断深入，人们涉及到大量与Darcy定律条件不同的渗流问题，例如在非均质砂层、黄土中的垂直节理、各向异性的裂隙岩层中的流体运动等。人们从形式上推广Darcy定律到非均质、各向异性和三维运动等形式，并且试图从理论上对Darcy定律进行深入研究。

代表性的研究方法有：(1) 以热力学理论为基础，如Hubbert (1940) 用热力学理论方法，将与温度、压强和浓度有关的流体密度仅仅视为压强的函数，证明三维形式是正确的，但是这种基于微观的流动模式，不能推广到非均质介质。(2) 将多孔介质概化为规则模型并求解，如Scheridegger (1953, 1960) 将孔隙概化成毛细管，考虑稳定控制流动下摩擦力与速度成正比的Hagen-Poiseuille定律，证明三维形式是正确的，实际上Hagen-Poiseuille定律就能够得出Darcy定律形式；Irmay (1955) 将孔隙概化相互交叉的宽度不变的细缝，通过求解粘性不可压缩流体的Navier-Stokes方程，忽略惯性力毛细管，基于稳定控制流动的Hagen-Poiseuille定律，证明三维形式是正确的；此外有Carman (1956) 水力半径模型、Rumer (1969) 流动阻力模型。(3) 利用统计方法，如Bear (1972)、Bear和Bachmat (1967) 采用流体体系的线动量平衡方程，采用对管内和表征体元的两步空间平均方法，忽略对流加速度和局部加速度，并考虑低溶质浓度条件，证明对于非均质、各向异性介质也是正确的。此外有De Josselin de Jong (1969) 方法、Whitaker (1966) 方法和Douglas (1992) 方法。

显然，上述方法得出的Darcy定律的共同特点是，忽略了温度的变化、流体浓度对密度的影响，这里称为Darcy定律的标准形式。

实际上，许多渗流问题都与温度和浓度变化密切相关，如含盐沉积层中放射性废物处置、沿海地区咸水入侵、地下热水利用等等，这时流体运动规律偏离标准Darcy定律形式，为此，许多人从理论上探讨温度和密度影响下的标准Darcy定律的改进形式。

代表性的研究有：(1) M. Hassanizadeh (1979) 根据微观组分质量、动量、能量和墒平衡方程，结合热力学理论和线性化方法，采用多相体系的空间平均化方法提出了Darcy定律的改进形式，并探讨了温度和密度变化对流体运动的影响 (Hassanizadeh, 1986)。

(2) A. W. Herbert (1988) 以微观流体组分运动的动量平衡方程为基础，考虑了组分扩散对流体运动的影响，得到密度影响下的Darcy定律的形式。显然，这两种方法具有一致性，共同特点是考虑了粘滞性对流体运动的影响。

0.2.2 溶质输运过程的研究

描述流体中溶质输运过程的基本方程是Fick定律，它指出扩散通量与浓度梯度成正比。它是常温常压条件下，忽略浓度梯度的高阶项得到的。对于流体中组分输运的扩散通量方程，在有关非平衡态热力学中，指出了它与温度、压强和浓度之间的相互关系 (S. R. 德格鲁脱, 1983)，这里平衡态是指体系中无宏观运动、恒温、恒压及相等的偏化学势。以往溶质运移研究中的组分浓度普遍较低，多数采用理想状态下的Fick方程 (J. J. Fried, 1975)。

多孔介质溶质输运过程必须考虑流速和介质等因素的影响，并出现了多种多孔介质中溶质输运理论的研究方法。代表性的是Bear (1972) 利用流体中组分的线动量平衡方程，

采用表征体元的空间平均方法，得到包含分子扩散和机械弥散的宏观组分动力弥散通量的Fick定律形式。此外，Taylor（1953）采用毛细管模型、Bear（1960）等采用串联通道模型方法，Scheridegger（1960）采用统计方法的随机游动理论对溶质输运过程进行了研究。但是，实际溶质输运问题研究中广泛应用低浓度的Fick定律。

上述方法共同的特点是，不考虑温度和压强的变化对组分运动方程的影响，也就是忽略了Soret效应和Dufour效应，得出的质量弥散通量仍然具有Fick定律的标准形式。

Hassanizadeh（1979）根据微观组分流体热力学理论为基础，采用多相体系的空间平均化方法提出了Fick定律的改进形式，并探讨了温度和压强变化对组分运移的影响（Hassanizadeh，1986）。

在一般情况下，热扩散和压强扩散对组分质量弥散影响较小，所以采用Fick定律的标准形式是可行的。但是，对于高浓度溶质运移问题，不能采用Fick定律的理想形式。

0.2.3 溶质输运过程化学行为的研究

实际上，考虑物理化学反应的物理化学渗流力学研究较早，例如工业燃烧装置、宇宙飞行器运行等过程中高温流体的化学反应，对流体运动产生影响（复旦大学，1960）。S. R. 德格鲁脱（1960）在非平衡态热力学研究中，以熵平衡方程为基础，利用线性理论，讨论纯化学反应过程中反应速率的影响，平衡过程和非平衡过程的偏离程度，以及化学反应过程中的热扩散和热传导。B. Г. 列维奇（1961）研究了电解质溶液中扩散等具体条件下的化学渗流力学问题。

对于多孔介质中的化学反应行为，在二十世纪八十年代以前，人们在地球化学、水化学问题研究中，对其中的溶解、沉淀、氧化、还原、吸附、解吸和络合等许多化学现象进行了深入研究，但是这些都是脱离溶质运移过程进行的研究，Plummer（1983）总结了地下水系统中化学反应机理和化学反应模型。八十年代以后，人们开始了溶质运移过程中的化学反应行为研究，Rubin（1983）论述了考虑化学平衡和非化学平衡过程的对流-弥散方程表达形式。Valocchi（1985）提出了一阶非化学平衡溶质运移模型及其的解析解，探讨了局部化学平衡假设的适用性。

这些模型研究的共同特点是等温状态、溶质浓度较低、不考虑化学反应与扩散的耦合作用等等。显然，对于大多数实际多孔介质中的水化学问题，这种近似是合理的。但是，许多研究没有将物理化学过程与流体运动过程联系起来，例如吸附的处理没有考虑化学过程，显然不能深入了解流体运移过程中化学成分的运移和转化。对此，Hassanizadeh（1979）等利用体系性质微观平衡和微观化学反应，利用平均化方法，建立了包含相变和均质化学反应的溶质运移方程。

0.2.4 多孔介质溶质运移的计算方法

多孔介质中溶质运移研究方法包括理论研究、实验技术和物理模拟研究、以及计算方法研究。计算方法是其中的重要方面。

渗流力学建立初期，主要利用典型模型的解析解来处理实际问题，对于复杂问题，只能概化为简单模型来研究。随着计算机的广泛应用，数值方法迅速发展（马铁犹，1986）。

由于有限差分法的数学原理简单，过去流体运动模拟广泛采用这种方法，但是，有限差分法的缺点是只适合于形状规则的地区。近年来，由于有限单元法具有网格剖分灵活，对于形状不规则和复杂非均质性的地区都很适用，因此得到迅速发展。针对数值方法中巨大的计算量问题，在当前的数值模拟过程中，开始应用并行算法，其中包括从空间角度进行并行化的区域分解法，从时间角度进行并行化的SST (Sequential Staging of Tasks) 方法，大大提高了计算速度。

上述方法在解决实际问题时得到广泛运用。由于考虑温度、密度以及化学反应的的流体运动控制方程的非线性，人们还提出了许多改进的数值方法。

对于密度影响下的水流和溶质运移问题，例如海水入侵问题，Segol, Pinder和Gray (1975)用有限元法求解非稳定条件下二维对流-弥散模型。Huyakorn (1987)等探讨了海水入侵三维模型的有限元法。Andersen 和Huyakorn (1982)等在美国Florida州Northern Pinellas县进行了承压水含水层海水入侵模型研究。Herber (1988)采用压强二次插值和浓度线性插值的混合插值有限单元法。Oldenburg (1995)采用积分有限差分法，进行了剖面二维盐分运移模型的数值模拟。Griggs和Peterson (1993)将密度和浓度近似为线性关系，进行了马绍尔群岛Laura地区的咸水入侵研究。

对于化学反应影响下的溶质运移问题。Jennings (1987)用有限单元法求解一阶非化学平衡溶质运移模型，探讨了化学反应速度对组分运移的影响。Valocchi (1983)等研究了美国Palo Alto湾地区的野外污水注入试验结果后，建立了化学平衡过程阳离子运移模型，并进行了有限单元法模拟。Miller (1983)用有限差分法求解考虑缔合、离子交换和溶解沉淀的多组分运移模型，并完善了Valocchi (1983)等做的野外实例模拟。Applelo (1987)等通过室内实验研究咸水入侵过程的化学行为，建立了考虑阳离子交换化学平衡和碳酸盐溶解沉淀一阶动力学过程的多组分运移模型，提出了模型求解的混合单元技术，并应用于荷兰Groot Mijdrecht地区的咸水入侵研究。吴吉春 (1994)等在海水入侵研究中，建立了考虑密度变化影响和阳离子交换化学平衡的三维溶质运移方程。薛禹群、张永祥 (1996)等在咸水入侵研究中，建立了考虑阳离子交换和溶解沉淀作用的三维溶质运移方程，并采用混合动点特征有限元法求解模型。

在模型计算的软件研究方面，ANSYS等软件，能够进行计算不可压层流和湍流分析、热分析、瞬态分析和可压缩流分析。3DFATMIC和ASM2等软件，能够进行水处理领域考虑微生物、基质、DO、硝化和反硝化等许多化学反应的研究。BIO-F-T 3D等软件，能够进行地下水领域考虑三维溶质对流-弥散、平衡条件下的离子交换、一阶MONOD方程控制下的微生物生长、吸附解析、溶解-沉淀等化学反应的溶质运移研究。

但是，这些模型研究中共同特点是针对特定问题的数值计算方法，大多数没有将水流和溶质运动过程统一考虑。(1)在高浓度溶质运移问题中，通常不考虑化学反应的影响，即使考虑化学反应的研究(吴吉春，1994；薛禹群、张永祥，1996)，也是针对简单的化学反应过程，没有给出实际复杂化学反应情况下的数学模型及求解方法。(2)在化学反应过程中参与反应的量确定问题上，一般采用简单解析解形式来确定化学反应过程中各个量之间的关系，而对于实际中多个复杂化学反应过程中各个量的确定，没有给出完善的数学求解方法。(3)对于上述阐述的多孔介质中包含化学反应的流体、溶质运移过程中存在的

问题，不能给出数学模型和数值方法。

0.3 本书的研究内容

本书将多孔介质、流体力学、热力学和化学动力学等理论相互结合，阐述流体运动过程中温度场的改变和热量的交换，机械运动和热运动的相互制约，以及多种成分之间发生的化学动力学反应，从而形成流体和溶质的机械运动、热运动和化学运动三者的耦合。采用空间平均化方法，推导出一般性的多孔介质中流体和溶质运动的本构方程。在此基础上，给出了Hassanizadeh等提出的Darcy定律和Fick定律的改进形式。

在多孔介质的水流运动方程中，不仅考虑了外部压强差所控制的强迫对流作用，重力所控制的自然对流作用，而且考虑了高浓度流体间切应力所控制的溶质扩散作用。在溶质运动方程中，考虑了组分浓度差异显著时，高浓度和低浓度组分溶质扩散作用的差异。在此基础上，推导了浓度影响下的地下水水流方程和溶质运移对流—弥散方程表现形式，从而全面地考虑了高浓度地下水运动的影响因素。

推导了考虑含水层中均质化学反应和非均质化学反应的溶质运移对流—弥散方程。对于非均质化学反应中的阳离子交换反应采用局部化学平衡为基础的快速反应处理，溶解沉淀反应采用非化学平衡过程为基础的慢速反应处理；均质化学反应采用化学动力学过程处理，从而比较真实地反映了地下水的化学反应过程。对于实际中多个复杂化学反应过程中各个量的确定，采用了非线性方程求解方法，具有广泛的适用性。

建立了水流和溶质运移三维非稳定流数学模型，模型考虑了密度和粘度的影响、均质化学反应、非均质化学反应、潜水面变化、抽水井开采、面状补给排泄等多种因素，可以同时模拟高浓度溶质运移过程及多组分的化学行为。

提出了考虑密度、粘度的影响和化学反应的水流模型、溶质运移模型的水头—组分浓度方程组联合求解方法。从而克服了通常顺序求解水头、组分1、组分2、…、组分 N 等方程组，然后采用反复迭代的计算方法，有效地克服了迭代过程中组分浓度导致的化学反应过程各个量确定的误差。采用了改进的非线性特征有限元法，求解高度非线性的溶质运移三维模型，采用混合动点法模拟峰面变化，并设计了迭代方法，使计算过程数值弥散和数值振荡较小，提高了溶质运移模型的计算精度。

进行了含水层中二元同价、二元异价、三元同价、三元异价离子交换反应控制下的组分运移，溶解沉淀反应控制下的组分运移，均质反应控制下的组分运移，以及海水入侵问题等典型问题的数值模拟。

根据莱州湾南岸地区实际资料，研究咸卤水运移、阳离子交换和溶解沉淀特征，实验确定有关水岩参数，在此基础上，利用所建立的模型进行数值模拟。模拟结果不仅再现了地下水位动态、 Cl^- 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度变化规律，而且还反映了含水层内阳离子交换和溶解沉淀作用对 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 浓度变化的影响，为含水层内物质运输、咸卤水入侵的预测和防治提供了科学依据。

第一章 基本概念

本章系统介绍有关流体和多孔介质中的有关基本概念，这是流体运动基本方程和多孔介质中物质运动基本方程的基础。

1.1 流体和多孔介质

1.1.1 流体

自然界的物质性质是由其微观结构形式所决定的，固体、液体、气体和等离子体是自然界中物质的四种聚集形态。人们一般将气体和液体统称为流体，例如，水、石油、酒精、空气等都是典型的流体。有些物质在高温等特殊条件下也具有流体特征。

更确切地说，流体是一种具有流动性的变形体，“当对它施加外力时，不论该外力如何之小，它总会发生变形，并且将不断地继续变形下去”（庄礼贤，1991）。流体的连续不断变形称为流体的流动。

我们知道，流体本身并非连续体，而是由彼此之间有空隙并进行复杂微观运动的大量分子所组成。它们之间存在相互作用力。液体的宏观形态是处于某种平均能量水平的大量分子，在分子力制约下所采取的排列方式和运动方式的宏观表现。液体分子的排列具有一定的结构，但在整齐排列的每个液体分子群中，分子数相对较少，表现为短程有序的物质结构。大量分子群之间的相互联系非常松散，宏观上表现为流动性。

流体的宏观性质与微观结构是密切相关的（Bear，1983）。如果从分子水平出发，必须了解每个分子的运动情况。对于一个分子的运动，必须采用三个常微分方程才能确定，对于 N 个粒子组成的质点系（ N 是 Avogadro 常数 6.023×10^{23} 的正整数），要解 $3N$ 个常微分方程组成的方程组和初始条件方程组是难以做到的，对于复杂流体运动问题更是难以完成。

分子动力学方法用统计学和质点力学相结合的方法研究宏观物质性质，一般采用近独立子系的 Boltzmann 分布、相互联系子系的 Gibbs 正则分布（陈仁烈，1978；朱文浩，1983），并且取得了很大成就，但是它们只能应用于简单的气体，不能解决复杂的流体运动问题。

连续介质方法从大量分子的平均行为出发研究物质的宏观性质和运动。它假设流体由无数流体微团连续地组成，流体所占有的空间连续而无空隙地充满流体微团。流体微团又称流体质点，它在宏观上足够的小，与实物研究的特征长度相比是微不足道的，从而可以看作为几何上的一个点；但它比起分子自由程长度大得多，并包含足够多的分子，使得在统计平均后得到宏观的特征量，例如压强、密度、宏观速度、温度等等。

连续介质流体团大小和宏观特征量的确定可以采用唯象方法和系综平均方法。前者通过考察给定时间和给定点处物理量随着微元大小的变化情况，确定不随微元体积变化的量作为宏观物理量。如图 1.1 和图 1.2 所示，考察流体中一点处密度 ρ 的变化情况。围绕该

点逐渐增大体积 V_i ，在体积 V_i 的特征长度 D 小于分子的平均自由程 λ 时，密度出现振荡；当特征长度远大于分子的平均自由程时，出现密度不随体积变化过程；当特征长度足够大而达到非均质区 L 时，密度再次发生波动。因此确定特征长度在 λ 和 L 两者之间的 V_0 作为数学点 P 处的流体质点，从而使流体质点在流体空间连续分布。后者是在给定时间和给定地点，物理量视为随机变量，确定随机变量的统计平均值作为宏观物理量。

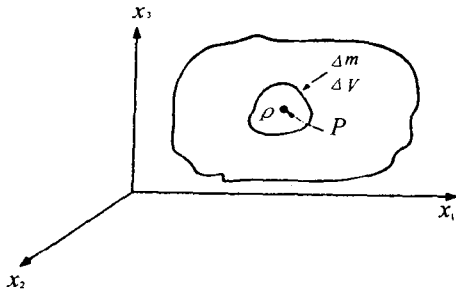


图 1.1 流体密度变化示意图

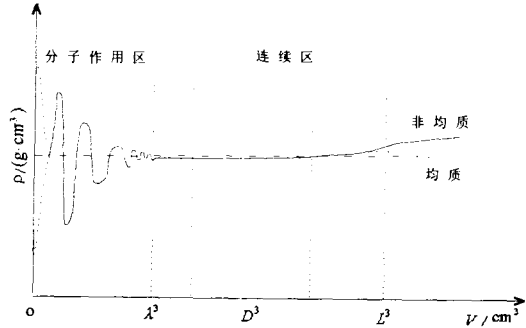


图 1.2 体积尺度与密度的关系

在连续介质假设基础上，进一步假设压强、密度、速度、温度等宏观特征量是质点和时间的连续函数，这样就可以利用偏微分方程等数学工具解决复杂流体运动问题。

在实际问题中，水分子尺寸大约为 10^{-8}cm ，空气分子的平均自由程为 $5 \times 10^{-6}\text{cm}$ ，而在一般的液体水和气流运动问题中，研究尺度远远大于这个范围，因此连续性假设的修匀过程是合理的（冯元桢，1984）。

1.1.2 多孔介质

自然界中许多流体运动问题发生在多孔介质中，例如地下水和油气在岩石空隙中运动，污水在砂过滤器中流动等等。Bear（1972）给出了多孔介质比较完善的定义：多孔介质是含有固相的多相系，其它相可以是液相和（或）气相，固相部分称为固体骨架，其它部分称为空隙；固相遍布整个多孔介质，具有较大的比面；空隙中的许多孔洞相互连通。

多孔介质中的流体运动更加复杂。要描述多孔介质和流体的宏观特征量，必须对流体采用连续性假设，这样成为被多孔介质的固体骨架包围的流体运动问题，见图 1.3。尽管这时固体表面可以作为流体运动的边界，空隙通道中的流体运动可以用流体力学理论来描述，但是，由于固体骨架的复杂的几何形状是难以用任何精确的数学方法加以描述，因此，这种方法是不可行的。可见，只停留在流体连续性假设水平上不能解决多孔介质中的流体运动问题，有必要建立更宏观的水平。

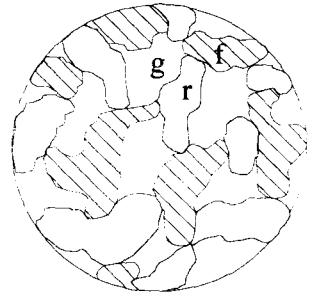


图1.3 三相体系的多孔介质示意图

(r、f、g为三种相)

多孔介质的连续介质假设与流体的连续性假设思想是相同的。在特征长度 D 内，统计平均后得到宏观的特征量，例如空隙度、密度、宏观

速度、温度等等不受平均体积大小的影响。显然

$$l \ll D \ll L \quad (1.1.1)$$

式中, l 是特征长度的下限, 它是微观空隙和骨架影响的微观作用区; L 是特征长度的上限, 它是区域空隙不均匀影响的非均质区。特征长度范围的体积或面积称为表征体元 V_0 (REV, Representative Elementary Volume) 或表征面元 A_0 (RES, Representative Elementary Area)。表征体元或表征面元可以视为多孔介质在数学点处的物质点, 宏观的特征量是空间和时间的连续函数。

在特殊情况下, 多孔介质不存在相应的特征长度, 或者特征长度超出了研究尺度, 这时, 多孔介质的连续介质假设就失去意义了, 而需要采用其它更精确的方法。

1.1.3 渗流

流体在多孔介质中的运动称为渗流, 渗流的区域称为流场。

由于多孔介质广泛存在于自然界、工程材料和动植物体内, 因此渗流研究划分为地下渗流、工程渗流和生物渗流。地下渗流是土壤、岩石中流体的渗流, 例如, 油气、地下水、地热、地下盐水和二氧化碳等。工程渗流是各种人造材料和工程装置中流体的渗流。生物渗流是动植物体内流体的运动。

由于多孔介质和各种流体组分之间存在着物理化学作用, 因此渗流过程的溶质运移涉及到对流、扩散、弥散、吸附、解吸、相变、多组分等多方面的研究。

1.2 流体和多孔介质的性质

从体系的角度出发, 体系的性质是确定体系状态的标量、矢量或张量, 例如温度、体积、质量、压强和内能等。当性质与体系中物质数量成正比, 称为外延性质或容量性质, 相应的量称为外延量, 外延量具有加和性, 例如体积、内能和热容等; 当性质与体系中物质数量无关, 仅由体系中物质的特性所决定, 称为强度性质, 相应的量称为强度量, 例如温度、密度和比热等。任何两个外延性质的比值, 是一个新的强度性质, 例如密度可以表示为质量与体积之比, 也就是说单位数量的外延量转变成成为强度量 (孙作为等, 1979)。

体系的性质彼此相关, 一般将容易测定的性质作为独立变量, 把其它性质表示成这些独立变量的函数, 称为状态函数。当体系的状态确定时, 状态函数必须有固定的值。状态函数的变化只决定于体系的处态和终态, 而与变化的途径无关。

如果体系的某一性质与其所在介质中的空间位置无关, 则称介质对于该性质是均匀的, 反之称介质为非均匀的。如果体系的某一性质与其所在介质中的空间方向无关, 则称介质对于该性质是各向同性的, 反之该介质为各向异性的。

1.2.1 流体的性质

流体有许多复杂的性质, 这里主要考虑流体的两类性质: 一类是热力学性质, 指流体处于平衡时, 温度、压强、体积、组成以及各种热力学函数如内能、焓、热容、熵、自由能等变化规律。另一类是迁移性质, 指扩散、粘滞性、热传导等涉及物质和能量传递过程

的非平衡态特性（胡英，1982）。本节将阐述部分性质，关于热力学函数等以后阐述。

1.2.1.1 质量密度和质量分数

流体的质量密度是单位体积内流体的质量，即

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow \Delta V_0} \frac{\Delta m}{\Delta V} \quad (1.2.1)$$

式中， ρ 是流体在任一点 P 的质量密度，量纲是 ML^{-3} ； ΔV 是以 P 点为中心的流体微元的体积，量纲是 L^3 ； Δm 是流体微元内流体的质量，量纲是 M 。

一般来说，单组分流体的质量密度随压强和温度而变化，它们之间的关系可以用状态方程表示

$$\rho = \rho(p, T) \quad (1.2.2)$$

式中， p 是流体在任一点 P 的压强，量纲是 $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$ ，常用单位是 Pa ； T 是流体在点 P 的温度，量纲是 Θ ，常用单位是 K 和 $^{\circ}\text{C}$ 。

状态方程通常是非常复杂的，在特殊情况下形式比较简单。对于等温条件下的理想气体，由 Boyle-Mariotte 定律给出状态方程为

$$\rho = M \frac{p}{RT} \quad (1.2.3)$$

式中， R 是气体常数，数值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ ，量纲为 MN^{-1} ； M 是气体的摩尔质量，量纲是 MN^{-1} 。

对于实际气体，通过实验确定校正方程为

$$\rho = \frac{M}{Z} \frac{p}{RT} \quad (1.2.4)$$

式中， Z 是校正因子。

如果流体是 N 种组分组成的混合物，组分 k 的质量密度为

$$\rho_k = \lim_{\Delta V \rightarrow \Delta V_0} \frac{\Delta m_k}{\Delta V} \quad (1.2.5)$$

式中， ρ_k 是流体中组分 k 的质量密度，或称为组分 k 的质量浓度； Δm_k 是流体微元内组分 k 的质量。

流体的质量密度是所有组分的质量密度之和，即

$$\rho = \sum_{k=1}^N \rho_k \quad (1.2.6)$$

组分 k 的质量分数（mass fraction）为

$$\omega_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (1.2.7)$$

式中， ω_k 是流体中组分 k 的质量分数，无量纲。显然有

$$\sum_{k=1}^N \omega_k = 1 \quad (1.2.8)$$

在多相体系中，如果某相 a 是多组分混合物，该相中组分 k 的质量密度为

$$\rho_a^k = \lim_{\Delta V \rightarrow \Delta V_0} \frac{\Delta m_a^k}{\Delta V} \quad (1.2.9)$$

式中, ρ_a^k 是相 a 中组分 k 的质量密度; Δm_a^k 是微元内组分 k 的质量。
相 a 的质量密度为

$$\rho^a = \sum_{k=1}^N \rho_a^k \quad (1.2.10)$$

式中, ρ^a 是相 a 的质量密度, 上角标 $a=f, r$ 分别表示固相和液相。采用上角标为避免相的下标与指标表示法的下标混淆, 例如 ρ^f 、 ρ^r , 在不易混淆情况下, 可以采用下角标表示, 例如: ρ_a 、 ρ_f 、 ρ_r 。

相 a 中组分 k 的质量分数为

$$\omega_a^k = \frac{\rho_a^k}{\rho^a} \quad (1.2.11)$$

并且

$$\sum_{k=1}^N \omega_a^k = 1 \quad (1.2.12)$$

理想条件下, 流体混合物的质量密度为

$$\rho = \sum_{k=1}^N n_k M_k / \sum_{k=1}^N n_k M_k \nu_k \quad (1.2.13)$$

式中, M_k 是组分 k 的摩尔质量, 量纲是 MN^{-1} ; n_k 是流体中组分 k 的摩尔数, 量纲是 N ; ν_k 是流体中组分 k 常温常压下的比容, 量纲是 L^3M^{-1} 。这里, 求和符号内的重复指标 k 不采用求和约定。

实际流体混合物的质量密度随压强、温度和组分含量而变化,

$$\rho = \rho(p, T, \rho_k) \quad (1.2.14)$$

对于二元体系, 在等压条件下, 对上式取 Taylor 展开式的一级近似 (Bear, 1983), 状态方程为

$$\rho = \rho_0 - \eta(T - T_0) + \alpha(\rho_k - \rho_{k0}) \quad (1.2.15)$$

式中, ρ_{k0} 、 T_0 为参考值; ρ_0 为参考条件 $\rho = \rho_{k0}$ 、 $T = T_0$ 下的质量密度; η 、 α 是系数。

根据实验获得很多关系式。Weast (1980) 获得等压条件的状态方程为

$$\rho = 1000 - 7.583 \times 10^{-3}(T - 4)^2 + 4.62 \times 10^{-5}(T - 4)^3 \quad (1.2.16)$$

图 1.4 为质量密度与温度的关系曲线。

Weast (1982) 获得等温条件下咸水的状态方程为

$$\rho = \rho_0 \exp[r\omega + \beta(p - p_0)] \quad (1.2.17)$$

式中, p_0 为参考值; ρ_0 为参考条件 $\omega = 0$ 、 $p = p_0$ 下的质量密度; r 为与质量分数有关的系数; β 为体积压缩系数。在 $T = 20^\circ\text{C}$ 条件下, $\beta = 4.55 \times 10^{-10} \text{m} \cdot \text{s}^2 / \text{kg}$, $r = 0.693$ 。当 $\omega = 0$, $p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$ 时, $\rho_0 = 998.23 \text{kg/m}^3$ 。图 1.5 和图 1.6 分别为质量密度与质量分数的关系曲线和质量密度与压强的关系曲线。

流体的容重也是流体的重要性质, 它是单位体积流体的重量。

$$\gamma = \lim_{\Delta V \rightarrow \Delta V_0} \frac{\Delta G}{\Delta V} \quad (1.2.18)$$

式中， γ 是流体的容重，量纲是 $ML^{-2}T^{-2}$ ； ΔG 是流体微元内流体的重量，量纲是 MLT^{-2} 。

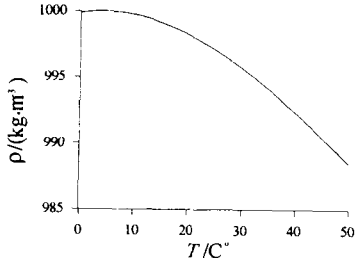


图 1.4 密度与温度关系

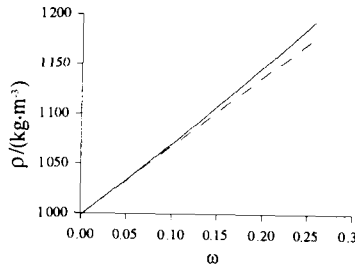


图 1.5 密度与质量分数关系
($p = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$)

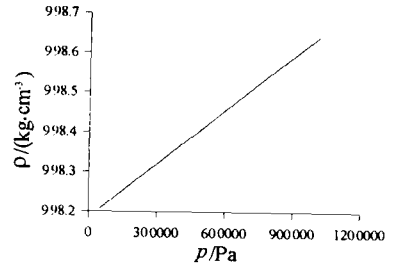


图 1.6 密度与压强关系
($\omega = 0$)

容重和质量密度之间的关系为

$$\gamma = \rho g \quad (1.2.19)$$

式中， g 是重力加速度，量纲是 LT^{-2} ，数值为 9.806 m/s^2 。

1.2.1.2 粘滞性

粘滞性是流体阻止任何变形的性质。它是流体内部各流层分子群的定向运动速度差异而产生的内摩擦力或粘滞力所引起的。

1686 年 Newton 提出 Newton 粘滞定律，即两流层之间单位面积的粘滞力大小与液体的性质有关，与垂直于流动方向的速度梯度成正比，即

$$\tau = \mu \frac{dv}{dn} \quad (1.2.20)$$

式中， τ 是流体在任一点 P 处的切应力，即单位面积的粘滞力，量纲是 $ML^{-1}T^{-2}$ ； v 是 A 处垂直于方向 n 的流体速度，量纲是 LT^{-1} ； μ 是动力粘滞系数，量纲是 $ML^{-1}T^{-1}$ ，常用单位是 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 或 P 。对于任意方向运动的流体，切应力为二秩张量。

流体的粘滞性也可以用运动粘滞系数表示

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (1.2.21)$$

量纲是 L^2T^{-1} ，常用单位是 St 。

粘滞系数随温度和压强而变化。温度对粘滞系数影响非常明显，当压强没有达到相当高程度时对粘滞系数影响很小。

许多实验给出了不同情况下的方程。Weast (1980) 获得等压条件的方程为

$$\mu = 1.787 \exp(-3.288 \times 10^{-2} T + 1.962 \times 10^{-4} T^2) \quad (1.2.22)$$

图 1.7 为粘滞系数与温度的关系曲线。

混合液体的粘滞系数随压强、温度和溶质浓度而变化。根据实验得到许多关系式，如 Bear (1972) 给出

$$\mu = \mu_0 \exp[-\delta_\mu (T - T_0)] + \chi_\mu (\rho_k - \rho_{k0}) \quad (1.2.23)$$

式中, μ_0 是参考条件 $T = T_0$ 、 $\rho_k = \rho_{k0}$ 时流体的粘滞系数; δ_μ 、 χ_μ 是系数。

Weast (1982) 提出等温条件下咸水的粘滞系数与浓度关系为

$$\mu = \mu_0 [1 + m(\omega)] \quad (1.2.24)$$

式中, μ_0 为参考条件 $m(\omega)=0$ 下的粘滞系数, $m(\omega)$ 是与质量分数有关的函数。Levert 和 Jack (1985) 提出其形式为

$$m(\omega) = 1.85\omega - 4.10\omega^2 + 44.5\omega^3 \quad (1.2.25)$$

在 $T = 20^\circ\text{C}$ 条件下, 当 $\omega = 0$ 时, $\mu_0 = 1.002 \times 10^{-3} \text{kg}/(\text{m}\cdot\text{s})$ 。图 1.8 为粘滞系数与浓度的关系曲线。

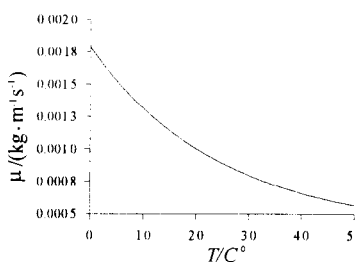


图 1.7 粘滞系数与温度的关系

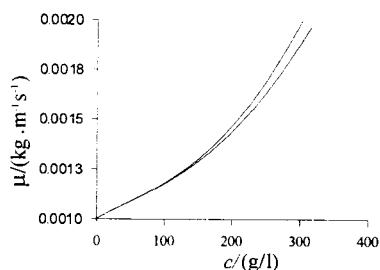


图 1.8 粘滞系数与浓度的关系

性状符合 Newton 粘滞定律的流体称为 Newton 流体, 所有的气体和简单的液体都是 Newton 流体, 切应力和速度梯度成线性关系。在非 Newton 流体中有 Bingham 塑性流体、假塑性流体和胀塑性流体。根据处理问题要求不同, 有时忽略流体的粘滞性, 这时的流体成为理想流体。

1.2.1.3 压缩性

压缩性是流体的体积随着压强的增加而减少的性质, 它是分子间距离的变化而引起的宏观体积变化。例如, 水在温度不变的情况下, 每增加一个大气压, 它的体积比原来减少 0.005% 左右。

在等温条件下, 通常用压缩系数表示流体的压缩性。

$$\beta = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dp} = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dp} \quad (1.2.26)$$

式中, β 是流体的压缩系数, 量纲是 M^{-1}LT^2 。

压缩系数的倒数是流体的体积弹性模量,

$$E = \frac{1}{\beta} = \rho \frac{dp}{d\rho} \quad (1.2.27)$$

式中, E 是流体的体积弹性模量, 量纲是 $\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$ 。

压缩系数是压强、温度和溶质浓度的函数。等温条件下, 忽略溶质浓度的变化时, 由式(1.2.26)得流体的状态方程为

$$\rho = \rho_0 \exp[\beta(p - p_0)] \quad (1.2.28)$$

式中, p_0 为参考值, ρ_0 为参考条件 $p = p_0$ 下的质量密度。将指数项用 Taylor 级数展开, 当压强差不大时, 忽略高次项得