arXiv:2601.11721v1 [physics.flu-dyn] 16 Jan 2026

具有角形孔隙的多孔介质中的耦合两相流与表面活性剂/全氟和多氟烷基物质迁移：从孔隙尺度物理到达西尺度建模

Sidian Chen

美国斯坦福大学能源科学与工程系

Bo Guo

美国亚利桑那大学水文学与大气科学系

Tianyuan Zheng

中国，中国海洋大学环境科学与工程学院

摘要

多孔介质中的含表面活性剂两相流及其迁移过程是许多自然和工程应用的核心。表面活性剂通过改变界面张力和润湿性来影响两相流，而两相流则控制表面活性剂的迁移路径和吸附位点。这些耦合过程通常通过结合达西型两相流方程与平流–弥散–吸附输运方程进行建模，并利用Leverett$J$-函数对毛细压力–饱和度关系进行尺度缩放。然而，Leverett J-函数将多孔介质简化为圆柱形管束，并将界面张力与润湿性解耦，因此难以表示角形孔隙几何形状以及界面张力与润湿性的耦合效应。我们提出了一种建模框架，将孔隙棱角度和界面张力–润湿性耦合效应纳入达西尺度的含表面活性剂流动与迁移模型中，

*通讯作者电子邮箱：sidianc@stanford.edu (Sidian Chen)

并在该框架内推导角形孔隙的两相流性质，基于孔径分布对其进行尺度放大，并获得这些尺度放大后的性质的显式表达式和闭式表达式。这些表达式被纳入流动–运移耦合模型，用于模拟瞬态两相流和表面活性剂运移过程。结果表明，两相流性质对孔隙结构（角度特征和尺寸分布）以及界面张力（由表面活性剂类型和浓度控制）的依赖关系呈现非单调性和非线性。水流和 PFAS（类表面活性剂污染物）在非饱和土壤中迁移的示例模拟表明，在典型场地条件下，表面活性剂诱导流对 PFAS 淋滤的影响通常较小，而孔隙棱角度则主导水流、界面面积以及 PFAS滞留。总体而言，该尺度放大框架为模拟多孔介质中的含表面活性剂流体流动和表面活性剂输运提供了一种更加具有物理依据的方法。

1. 引言

含表面活性剂的两相流体流动及表面活性剂在多孔介质中的迁移，在许多自然和工业应用中都发挥着重要作用。表面活性剂可通过界面吸附降低流体间的界面张力，并改变固体表面的润湿性，从而可能改变流体在多孔结构中的流动。反过来，流体流动会控制表面活性剂的平流和扩散，并决定流体–流体及流体–固体界面的形成，而这些界面有助于表面活性剂发生界面吸附。这些机制已被用于去除土壤和

地下水中的污染物（例如非水相液体（NAPL）和全氟和多氟烷基物质（全氟和多氟烷基物质））（例如 Al-Raoush，2009年；Maroli 等人，2024年），提高油气采收率（例如 Pope 和 Nelson，1978；Lake，1989年），提升 CO_2 和氢气储存效率（例如 Føyen 等人，2020年；Chaturvedi 等人，2022年），并优化冷却系统和 CO_2 捕集电解槽等人造多孔材料中的流体行为（例如 Ge 等人，2022年）。因此，深入理解耦合两相流动与表面活性剂迁移的机理并准确预测其行为，对于推动这些环境、能源和气候领域的技术发展至关重要。

在多孔介质中模拟含表面活性剂的流体流动颇具挑战性，这是由于流体流动与表面活性剂输运之间存在非线性耦合。一种常见策略是将达西尺度两相流与表面活性剂输运相耦合（例如 Pope 和 Nelson，1978；Abriola 等人，1993；Smith 和 Gillham，1994），其中流动由两相扩展达西定律（或 Richards方程等简化形式）描述，而输运则由对流–弥散–吸附方程控制。大多数模型未考虑表面活性剂在流体–流体界面上的吸附。表面活性剂效应通常通过利用 Leverett J-函数缩放毛细压力–饱和度关系来体现（即 $J(S) \propto 1/(\gamma \cos\theta)$，其中 S为流体饱和度，θ 为接触角，γ 为流体–流体界面张力），而其他流动性质，如相对渗透率和界面面积–饱和度关系，通常被假定保持不变（例如 Smith 和 Gillham，1994）。

Leverett J 函数最初由 Leverett（1941年）通过半经验方法推导得出，它依赖于两项主要简化。首先，该函数将孔隙空间视为一束圆柱形管，而许多多孔介质具有角状几何形态，这可能显著改变流体构型、毛细压力、相对渗透率和界面面积。其次，该函数假设界面张力与接触角相互独立；当

存在表面活性剂时，这一假设可能不再成立。表面活性剂吸附会改变流体–流体和固体–流体界面张力，进而改变接触角。考虑孔隙棱角度以及界面张力与接触角之间的耦合，对于更准确地预测不同无表面活性剂流体系统的两相流性质至关重要（例如，Tokunaga 等人，2013年；Wang 等人，2016）。

孔隙棱角度对无表面活性剂流体两相流的影响，已通过实验（例如，Dong 和 Chatzis，1995年；Øren 和 Bakke，2003）以及孔隙尺度和尺度放大模拟（例如，Tuller 等人，1999年；Diamantopoulos 和 Durner，2013年、2015年；Jiang 等人，2020a、b；Chen 等人，2021年）得到充分证实。相比之下，含表面活性剂流体在具角度特征的多孔介质中的两相流仍缺乏充分研究（Wijnhorst 等人，2020年）。现有研究主要依赖实验和经验模型（例如，Desai 等人，1991年；Karagunduz等，2001年），难以推广至不同的孔隙结构、润湿性条件、表面活性剂化学组成及浓度。这凸显了开发预测性孔隙尺度模型和尺度放大模型的必要性，以便在多种条件下推导两相流性质，并改进两相流–表面活性剂运移耦合框架。

在各种建模方法中，毛细管束模型提供了一个颇具吸引力的框架。它能够高效地量化代表性基本体积（REV）尺度上的流动和迁移性质（例如，Diamantopoulos 和 Durner，2013年；Chen 等人，2021年），并得出可直接整合到达西尺度模型中的显式表达式和/或闭式表达式（Diamantopoulos 和 Durner，2015年）。此外，该模型能够捕捉孔隙棱角度对无表面活性剂的流体的影响，且与实验观测结果吻合良好（例如，Or 和 Tuller，1999年；Tuller 和 Or，2001年；Diamantopoulos 和 Durner，2013年；Jiang 等人，2020年b）。基于这一基础，

我们将毛细管束概念扩展为一种尺度升级工作流程，用于推导角形多孔介质中含表面活性剂的流体的代表性基本体积尺度两相流性质，并将推导出的性质整合到达西尺度流动与传输耦合模型中。该尺度升级工作流程包括四个关键步骤：（1）计算由角形管表示的单个角形孔隙中的含表面活性剂流体构型；（2）推导孔隙空间由一束管表示的多孔介质的尺度升级两相流性质；（3）为这些新性质建立显式表达式和闭式表达式；（4）将这些表达式整合到达西尺度流动和表面活性剂运移模型中。这是首个将孔隙棱角度以及界面张力—接触角耦合显式纳入达西尺度两相流表面活性剂运移模型的框架。

我们通过将这一工作流程应用于一个具有代表性的案例——非饱和土壤中的全氟和多氟烷基物质迁移——展示其潜力。全氟和多氟烷基物质是一类含氟表面活性剂污染物，因其广泛存在、持久性、生物累积性以及在纳克/升浓度下的毒性，引发了全球健康关注。由于其迁移受界面相互作用、表面张力变化以及不规则且通常带有棱角的孔隙空间内瞬态非饱和流的耦合效应支配，预测其在土壤中的迁移仍颇具挑战（图1）。现有数值模型通常基于Richards 方程，并结合对流–弥散–吸附公式；这些模型仅通过使用标准Leverett J 函数对毛细压力–饱和度曲线进行尺度缩放，来考虑表面张力效应（例如，Guo等人，2020年；Silva等人，2020年；Zeng 和 Guo，2021年）。这些方法本质上忽略了孔隙棱角度的影响，以及界面张力与接触角之间的耦合，而这两者都可能显著影响两相流性质和全氟和多氟烷基物质迁移。我们运用这一框架，定量研究这些因

素如何调控实验室条件下非饱和土柱中的PFAS迁移，为未来的场地尺度建模工作提供参考。

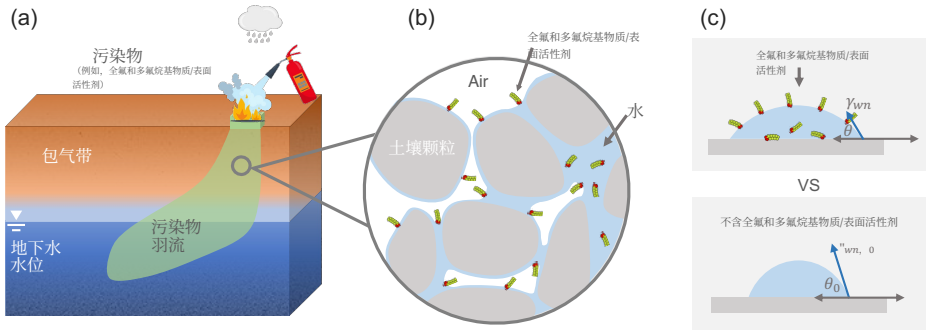

图1：(a) 类表面活性剂化学物质（如全氟和多氟烷基物质（PFAS））造成土壤污染的示意图。(b) PFAS 在非饱和土壤孔隙的气–水界面处的积聚与吸附。(c) 含 PFAS 水与不含 PFAS 的水的表面张力和接触角对比。图(a)和(b)经 Chen 和 Guo (2023) 修订，已获作者和 Wiley 许可。

2. 方法

2.1. 含表面活性剂流体的界面张力和接触角

对于两种不含表面活性剂并静置于固体表面的流体（即润湿相流体和非润湿相流体），三相接触线处的界面力遵循 Young–Dupré 方程（杨，1805年；Dupré和 Dupré，1869）

$$\gamma_{wn,0}\cos\theta_0 = \gamma_{sn,0} - \gamma_{sw,0}, \tag{1}$$

其中$\gamma_{wn,\,0}$、 $\gamma_{sn,\,0}$和$\gamma_{sw,\,0}$ 分别是无表面活性剂流体之间、固体与无表面活性剂非润湿相流体之间，以及固体与无表面活性剂

润湿相流体之间的界面张力； θ_0 是固体与无表面活性剂流体之间的本征接触角。

存在表面活性剂时，它们会吸附在流体–流体和流体–固体界面上，从而改变界面张力。由于三相接触线处的界面力仍保持平衡，我们得到

$$\gamma_{wn}\cos\theta = \gamma_{sn} - \gamma_{sw}, \tag{2}$$

其中， γ_{wn}、 γ_{sn}和 γ_{sw} 分别表示负载表面活性剂的固体与负载表面活性剂的非润湿相流体之间的界面张力、负载表面活性剂的固体与负载表面活性剂的润湿相流体之间的界面张力，以及含表面活性剂流体之间的界面张力； θ表示存在表面活性剂界面吸附时的接触角。请注意，若 $\gamma_{wn} > |\gamma_{sn}-\gamma_{sw}|$，则表面被润湿相流体部分润湿。一旦 γ_{wn} 小于 $|\gamma_{sn}-\gamma_{sw}|$，接触线便会消失，且固体表面被润湿相流体完全润湿。

在方程（2）中， γ_{wn} 可由Szyszkowski方程给出，

$$\gamma_{wn} = \gamma_{wn,0}\left[1 - b_\alpha \ln\left(1 + \frac{C_\alpha}{a_\alpha}\right)\right], \tag{3}$$

其中， C_α 是润湿相流体（$\alpha = w$）或非润湿相流体（$\alpha = nw$）中的表面活性剂浓度， a_α 和 b_α 是通过拟合实测表面张力数据获得的模型参数。因此，我们可以通过 Gibbs 方程（即， $\Gamma_{wn} = -\frac{1}{R_g T}\frac{\partial \gamma_{wn}}{\partial \ln C_\alpha}$，其中 R_g是普适气体常数， T是温度）计算流体–流体界面过量（Γ_{wn}），得到 $\Gamma_{wn} = \gamma_{wn,0} b_\alpha C_\alpha/[R_g T(a_\alpha + C_\alpha)]$。此外，假设固体–流体界面吸附符合 Freundlich 等温线（即， $\Gamma_{s\alpha} = K_{f,\alpha} C^{N_f}{}_{,\alpha}{}^{\alpha}$，其中 $\gamma_{s\alpha}$ 是流体–固体界面处的表面活性剂过量， $K_{f,\alpha}$ 和$N_{f,\alpha}$ 是通过实验测量拟合得到的参数），我们可以推导出适用于

γ_{SN} 和 γ_{SW} 的 Szyszkowski 方程弗伦德利希类比式：将 Freundlich 等温线和 Gibbs 方程代入，并对表面活性剂浓度积分，

$$\gamma_{s\alpha} = \gamma_{s\alpha,0} - \int_0^{C_\alpha} R_g\, T\, \Gamma_{s\alpha}(C)\, \mathrm{d}\ln C = \gamma_{s\alpha,0} - \frac{R_g T K_{f,\alpha}}{N_{f,\alpha}} C_\alpha^{N_{f,\alpha}}, \qquad (4)$$

其中， $\Gamma_{s\alpha}$ 是固体与润湿相流体界面处的表面活性剂过量（$\alpha = w$），或固体与非润湿相流体界面处的表面活性剂过量（$\alpha = nw$）。值得注意的是，方程（3）和（4）预测，随着表面活性剂浓度增加， γ_{wn} 和 $\gamma_{s\alpha}$ 会单调下降。实际上，超过某一特征浓度（例如临界胶束浓度）后，这些界面张力通常会趋于稳定。要捕捉这一行为，需要采用修正后的表达式（例如渐近形式），而本研究未予考虑。

由于 γ_{wn} 和 θ——它们共同控制孔隙空间中的毛细压力和流体构型——是表面活性剂浓度的函数，因此两相流性质（即毛细压力、相对渗透率、流体–流体界面面积与流体饱和度之间的关系）将取决于表面活性剂浓度。我们采用毛细管束模型（图2a–c）推导含表面活性剂流体的两相流性质。具体而言，该模型用一束具有理想化几何形状的毛细管来表示多孔介质中的复杂孔隙结构。基于这一简化表示，我们可以推导多孔介质中单个孔隙内含表面活性剂流体的两相流性质，并将单孔隙关系尺度升级至具有任意孔径分布的多孔介质。具体步骤将在后续章节中说明

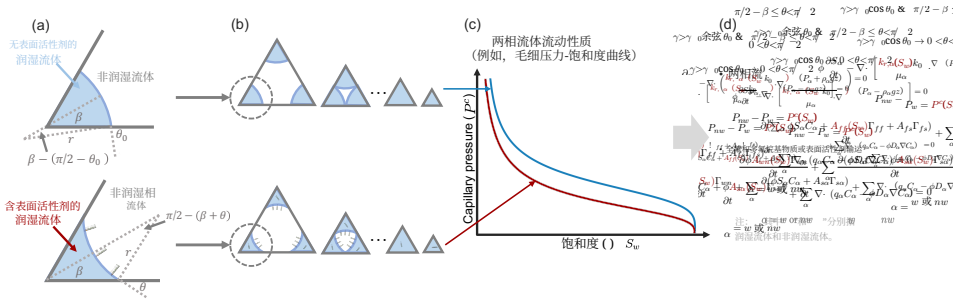

图2：将耦合两相流和表面活性剂/全氟和多氟烷基物质迁移的孔隙尺度物理衔接至达西尺度建模框架的尺度升级工作流程。该工作流程包括四个步骤：(a) 针对给定的毛细压力，计算角隅中润湿流体和非润湿流体的构型，并考虑流体中是否含有表面活性剂/全氟和多氟烷基物质。以等边三角形管为例。(b) 针对给定的毛细压力，计算毛细管束中润湿流体和非润湿流体的构型。(c) 应用毛细管束模型，推导多孔介质的两相流性质（例如，毛细压力、相对渗透率和流体–流体界面面积随流体饱和度变化的曲线）。以毛细压力与润湿相流体饱和度之间的关系曲线为例。(d) 将新的两相流性质耦合至达西尺度瞬态两相流和表面活性剂/全氟和多氟烷基物质运移模型。请注意，纳米尺度的薄润湿相流体膜（称为“前驱膜”）可能形成于部分润湿表面，而宏观尺度的薄润湿相流体膜（厚于前驱膜）则会形成于完全润湿表面。由于薄膜厚度很小，图(a)和(b)中未显示薄膜。

2.2. 不同几何形状孔隙中的两相流特性

我们首先推导含表面活性剂流体在具有理想化几何形状（如圆柱形、正方形和三角形管）的单个孔隙中的两相流性质。

2.2.1. 毛细压力

我们从一个被润湿相流体饱和、并与非润湿相流体储层相连的孔隙开始。当我们提高

储层压力时，当非润湿相流体与润湿相流体之间的压力差（即毛细压力 p^c）超过某个阈值（下文称为“临界毛细压力 p^c_{cr}”）时，非润湿相流体便会侵入该孔隙。在圆柱形孔隙中， p^c_{cr} 由下式给出（Dullien，2012）

$$p^c_{cr} = \frac{\gamma_{wn}\cos\theta}{2R}, \tag{5}$$

其中， R 为圆柱形孔隙的圆形横截面半径。在角形孔隙中，假设p^c_{cr} 等于 p^c，即流体–流体界面在角形孔隙中相交处的值，其表达式为

$$p^c_{cr} = \frac{\gamma_{wn}}{r_c} \tag{6}$$

其中， r_c 为弯月面在孔隙横截面的边缘相交并塌缩时的曲率半径。 r_c 的表达式取决于孔隙几何形状。在方形管孔隙中， r_c 由下式给出（Chen 等人，2020年）

$$r_c = \frac{R\sin(\pi/4)}{|\sin(\pi/4-\theta)|}, \tag{7}$$

其中， R 为方形管孔隙横截面的内切半径。三角形管孔隙中的 r_c 由下式给出

$$r_c = \min_{\substack{i,j\in\{1,2,3\}\\ \&\ i\neq j}} \left(\frac{R(\cot\beta_i + \cot\beta_j)}{|\sin(\pi/2-\beta_i-\theta)|/\sin\beta_i + |\sin(\pi/2-\beta_j-\theta)|/\sin\beta_j} \right), \tag{8}$$

其中， β_i 和 β_j 分别指 i^{th} 和 j^{th} 的半角； R 为三角形管孔隙横截面的内切半径。

当 $p^c \leq p^c_{cr}$ 位于孔隙中时，孔隙被润湿相流体饱和。一旦 p^c 超过 p^c_{cr}，非润湿相流体就会侵入孔隙。润湿相流体要么位于角形孔隙的角隅处（下文称为“角隅”流体），要么在固体表面形成薄流体膜

未被主体流体或角隅流体覆盖。薄流体膜可能有两种类型。在部分润湿孔隙中，由于表面吸附、毛细凝结、表面粗糙度或表面非均质性，润湿相流体可能在表面形成纳米级薄膜（下文称为“前驱”膜）。在完全润湿孔隙中，润湿相流体会在表面铺展并形成宏观薄膜（下文称为“宏观”膜），其厚度大于前驱膜。由于这些膜通常极薄，与流体总体积相比，其体积几乎可以忽略不计（如果确实存在），因此我们忽略其对总体饱和度的贡献。据此，侵入的圆柱形孔隙中的润湿相流体饱和度被假定为零，而侵入的角形孔隙中的润湿相流体饱和度为

$$s_w = \frac{r^2 \tilde{A}_c}{R^2 \sum_{i=1}^{N_\beta} \cot \beta_i}, \tag{9}$$

其中， r 为弯月面曲率半径，由 $r = \gamma_{wn}/p^c$给出； N_β 为角形孔隙横截面的角数（例如，三角形管孔隙中为 $N_\beta = 3$ ，方形管孔隙中为 $N_\beta = 4$ ）； β_i 为半角隅˜角； A_c 为具有 $r = 1$˜的孔隙的无量纲横截面积，且 A_c 由下式给出

$$\tilde{A}_c = \sum_{i=1}^{N_\beta} \left[\frac{\sin(\pi/2 - \beta_i - \theta)}{\sin \beta_i} \cos\theta - (\pi/2 - \beta_i - \theta) \right]. \tag{10}$$

非润湿相流体饱和度为

$$s_{nw} = 1 - s_w. \tag{11}$$

2.2.2. 相对渗透率

如果孔隙被流体饱和，则渗透率为（Patzek，2001年；Patzek和Kristensen，2001年）

$$k_\alpha = \eta G A_\alpha^2, \tag{12}$$

其中， η 是随孔隙几何形状变化的校正因子（圆柱形孔隙、方形管孔隙和等边三角管形孔隙分别为 $\eta = 0.5$，0。5623，或 0。6）， G 是孔隙横截面的形状因子（即面积除以周长的平方）， A_α 是孔隙横截面中流体 α 的面积， α 表示所关注的流体（即， $\alpha = w$ 表示润湿相流体，而 $\alpha = nw$ 表示非润湿相流体）。

如果两种流体共存于一个孔隙中，润湿相流体将在圆柱形孔隙中以薄膜形式存在，或在角形孔隙中以角隅流体和薄膜形式存在。我们假设薄膜的渗透率可忽略不计。在被非润湿相流体侵入的圆柱形孔隙中，润湿相流体的渗透率为 0，而非润湿相流体的渗透率由公式（12）给出。在被非润湿相流体侵入的角形孔隙中，角隅流体会产生不可忽略的渗透率，该渗透率由下式给出（Patzek，2001年）

$$k_w = 2\sum_{i=1}^{N_\beta} k_{w,i} = 2\sum_{i=1}^{N_\beta} \tilde{g}_{w,i} l_{w,i}^4, \tag{13}$$

其中， $k_{w,i}$ 表示角度为 β_i的半个角隅中润湿相流体的渗透率， $l_{w,i}$ 表示沿壁面、位于 i^{th} 角隅处的润湿相弯月面顶点距离（即$l_{w,i} = r|\sin($ $\pi/2 - \beta_i - \theta)|/\sin\beta_i$）， $\tilde{g}_w$ 表示半个角隅处润湿相的无量纲导流能力（β_i），其弯月面顶点距离为单位值（即$l_{w,i} = 1$）。位于孔隙中央的非润湿相流体

由下式给出（Qin and van Brummelen，2019）

$$k_{nw} = \eta G A_{nw}^2 s_{nw}^2. \tag{14}$$

2.2.3. 流体–流体界面面积

在圆柱形孔隙中，流体–流体界面由薄膜形成。假设表面光滑，侵入的圆柱形孔隙中单位长度的流体–流体界面面积 a_{wn} 为

$$a_{wn} = 2\pi R, \tag{15}$$

其中， R 是被非润湿相流体侵入的孔隙半径。在角形孔隙中，流体–流体界面由角隅水和薄膜共同形成。由于薄膜流体–流体界面面积与角隅水相关的界面面积相当，甚至更大，因此在计算 a_{wn}时应将其考虑在内。假设表面光滑，单位长度角形孔隙中的流体–流体界面面积 a_{wn} 为

$$a_{wn} = 2\sum_{i=1}^{N_\beta} \left(r \cdot |\pi/2 - \beta_i - \theta| + R - l_{w,i} \right), \tag{16}$$

其中，$l_{w,\ i}$ 是沿壁面从i^{th} 角隅起算的润湿相弯月面顶点距离，可通过公式（13）计算。

2.3. 多孔介质中的两相流性质

随后，我们通过毛细管束模型对多孔介质中的单孔两相流动特性进行上尺度处理。假设多孔介质中的孔隙具有相同的本征接触角（$\gamma_{wn,\ 0}$），且孔径服从由 $f(R)$ 给出的分布，其中 R 为孔隙横截面的内切半径， f 为孔隙的概率密度

其横截面内切半径等于 R，则可通过对孔径分布进行积分来计算多孔介质的上尺度两相流动特性。

具体而言，对于多孔介质，我们通过对单孔饱和度沿孔隙尺寸分布积分，计算润湿相流体饱和度（S）随毛细压力（P^c）的变化，得到

$$S = \frac{\int f(R) \cdot v(R) \cdot s(R, P^c, \gamma_{wn}) \, \mathrm{d}R}{\int f(R) \cdot v(R) \, \mathrm{d}R}, \tag{17}$$

其中， v 为孔隙体积， s 根据 $p^c = P^c$计算。

类似地，我们通过计算各孔隙中流体的累积渗透率与饱和条件下整个多孔介质的渗透率之比，求得宏观毛细压力 P^c （以及相应的饱和度 S）下的相对渗透率，表达式为

$$k_{r,\alpha} = \frac{\int f(R) \cdot k_\alpha(R, P^c, \gamma_{wn}) \, \mathrm{d}R}{\int f(R) \cdot k_0(R) \, \mathrm{d}R}, \tag{18}$$

其中， s 为所关注流体的饱和度；对于给定的$\gamma_{wn,\ 0}$ 和 θ_0，它是 R、P^c和 γ_{wn} 的函数。最后，我们可以结合方程（17）和（18）计算 k_r-S 曲线。

类似地，我们通过对所有孔隙中的流体–流体界面面积进行积分，计算宏观毛细压力 P^c （以及相应的饱和度S）下单位孔隙体积的流体–流体界面面积，得到

$$A_{wn} = \frac{\int f(R) \cdot a_{wn}(R, P^c, \gamma_{wn}) \, \mathrm{d}R}{\int f(R) \cdot A_0(R) \, \mathrm{d}R}, \tag{19}$$

我们还可以结合公式（17）和（19）来计算 A_{wn}-S 曲线。

虽然方程（17–19）给出了具有任意孔径分布的多孔介质中的上尺度两相流动特性，但仍需要简化的数学表达形式，以便将其耦合到两相流和

迁移模型中。下一节将在理想化条件下介绍这些简化的数学表达形式。

2.4. 两相流性质的简化数学表述

我们考虑一种多孔介质，其本征接触角均匀，孔隙几何形状统一（即具有角角相似性的圆柱体、方形管或三角形管），且孔径服从对数正态分布。因此，我们可以推导出两相流性质的显式表达式和闭式表达式。

2.4.1. 显式表达式

我们推导多孔介质中毛细压力、相对渗透率和流体-流体界面面积的显式函数。

毛细压力-饱和度曲线。我们首先推导孔径服从对数正态分布的多孔介质中的毛细压力尺度缩放函数。假设 $R_{\max}$ 是未被侵入的饱和孔隙的最大尺寸。那么饱和度为

$$S = \frac{\tilde{A}_0 \int_0^{R_{\max}} f(R) R^2 \, \mathrm{d}R + \tilde{A}_c r^2 \int_{R_{\max}}^{\infty} f(R) \, \mathrm{d}R}{\tilde{A}_0 \int_0^{\infty} f(R) R^2 \, \mathrm{d}R} \tag{20}$$

其中，$\tilde{A}_0$ 是具有 $R = 1$ 的孔隙的无量纲横截面积（即，对于圆柱形孔隙为 $A_0 = \pi$，对于方形管孔隙为 $A_0 = 4$，对于三角形管孔隙为 $A_0 = \sum_{i=1}^{3} \cot \beta_i$），$A_c$ 是未饱和角形孔隙角隅中流体的面积；若将孔隙表示为圆柱形管，则为 $A_c = 0$，而 $f(R)$ 是孔隙尺寸的概率密度函数（PDF）。$f(R)$ 由下式给出：

$$f(R) = \frac{1}{R\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln R - \mu)^2}{2\sigma^2}\right), \tag{21}$$

其中， μ 和 σ 分别是孔径 R自然对数的均值和标准差。

为了计算 S，我们需要根据以下公式计算 $\int_0^{R_{\max}} f(R)R^2\,\mathrm{d}R$ 和 $\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)\,\mathrm{d}R$,

$$\begin{aligned}\int_0^{R_{\max}} f(R)R^n\,dR &= e^{n\mu+\frac{1}{2}n^2\sigma^2}\cdot\Phi\left(\frac{\ln R_{\max}-(\mu+n\sigma^2)}{\sigma}\right),\\ \int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R^n\,\mathrm{d}R &= e^{n\mu+\frac{1}{2}n^2\sigma^2}\cdot\left[1-\Phi\left(\frac{\ln R_{\max}-(\mu+n\sigma^2)}{\sigma}\right)\right],\end{aligned} \tag{22}$$

其中， n 表示被积函数中 R 的指数（幂次）， Φ 是标准正态分布的累积分布函数。

相对渗透率-饱和度曲线。 润湿相的相对渗透率为

$$k_{r,w}=\frac{\eta G\tilde{A}_0^2\int_0^{R_{\max}} f(R)R^4\,\mathrm{d}R+\left(2\sum_{i=1}^{N_\beta}\tilde{g}_{1,i}l_{1,i}^4\right)\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)\,\mathrm{d}R}{\eta G\tilde{A}_0^2\int_0^{\infty} f(R)R^4\,\mathrm{d}R}, \tag{23}$$

而非润湿相的相对渗透率为

$$k_{r,nw}=\frac{\tilde{A}_0^2\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R^4\,\mathrm{d}R-2\tilde{A}_0\tilde{A}_c r^2\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R^2\,\mathrm{d}R+\tilde{A}_c^2 r^4\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)\,\mathrm{d}R}{\tilde{A}_0^2\int_0^{\infty} f(R)R^4\,\mathrm{d}R}, \tag{24}$$

其中， $\int_0^{R_{\max}} f(R)R^4\mathrm{d}R$、 $\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)\mathrm{d}R$、 $\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R^2\mathrm{d}R$ 和 $\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R^4\,\mathrm{d}R$由公式（22）给出

流体-流体界面面积-饱和度曲线。 最后，对于圆柱形管，我们可以通过以下方式计算比流体-流体界面面积（即以总孔隙体积归一化的流体-流体界面面积）：

$$A_{wn}=\frac{2\pi\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R\,\mathrm{d}R}{\tilde{A}_0\int_0^{\infty} f(R)R^2\,\mathrm{d}R}, \tag{25}$$

而角形管的情况为

$$A_{wn}=\frac{\left(a_{wn}^c-2\sum_{i=1}^{N_\beta} l_{w,i}\right)\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)\,\mathrm{d}R+2N_\beta\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R\,\mathrm{d}R}{\tilde{A}_0\int_0^{\infty} f(R)R^2\,\mathrm{d}R}, \tag{26}$$

其中，$\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)\,\mathrm{d}R$ 和 $\int_{R_{\max}}^{\infty} f(R)R\,\mathrm{d}R$ 由公式（22）给出。

方程（20）和（23–26）给出了均匀润湿性、均匀孔隙几何结构和对数正态孔径分布的多孔介质中两相流性质的显式表达式。

2.4.2. 闭式表达式

显式表达式以累积正态分布函数的形式给出。我们可以用闭式表达式来近似累积正态分布函数，例如逻辑函数 $\Phi(x) \approx 1/[1+\exp(-1.702x)]$。这种近似使我们能够获得上尺度两相流动特性的闭式表达式，并将其便捷地耦合到瞬态两相流模型中。

2.5. 达西尺度两相流与表面活性剂/全氟和多氟烷基物质迁移模型的耦合

我们介绍耦合了新的两相流性质的瞬态两相流和表面活性剂输运模型，以及用于求解该模型的数值算法。

2.5.1. 两相流模型

我们采用扩展两相达西模型描述两相流，

$$\phi \frac{\partial S_\alpha}{\partial t} + \nabla \cdot q_\alpha = 0 \tag{27}$$

其中，$q_\alpha = -k_{r,\,\alpha} k_0 \mu_\alpha^{-1} \cdot \nabla(P_\alpha - \rho_\alpha g z)$、$k_{r,\,\alpha}$ 由方程（23–24）计算，k_0 为绝对渗透率，P_α 为 α 相的压力，P_α受 $P_n - P_w = P^c$约束，其中 P^c由方程（20）给出，z为空间坐标（假设向下为正）。

2.5.2. 表面活性剂和全氟和多氟烷基物质迁移模型

表面活性剂可溶解于流体中，随流体流动通过平流和弥散迁移，并吸附于或从流体–流体界面及流体–固体界面上解吸。我们考虑单组分表面活性剂体系，并假设界面吸附瞬时完成。随后，表面活性剂输运的控制方程为

$$\frac{\partial \phi A_{wn}\Gamma_{wn}}{\partial t}+\sum_{\alpha}\left[\frac{\partial(\phi S_{\alpha}C_{\alpha}+\phi A_{s\alpha}\Gamma_{s\alpha})}{\partial t}+\nabla\cdot(q_{\alpha}C_{\alpha}-\phi S_{\alpha}D_{\alpha}\nabla C_{\alpha})\right]=0, \tag{28}$$

其中， D_{α} 是 α 中的弥散系数（即$D_{\alpha}=\tau D_{0,\ \alpha}+\mathcal{L}_{\alpha}|q_{\alpha}/\phi/S_{\alpha}|$，其中 τ 是曲折度，可近似为 $\tau=(\phi S_{\alpha})^{7/3}/\phi^{2}$（Millington 和 Quirk，1961年）；$D_{0,\ \alpha}$ 是自由 α 相中的分子扩散系数， $\mathcal{L}_{\alpha}$ 是纵向弥散度， Γ_{wn} 和 $\Gamma_{s\alpha}$ 分别是流体–流体界面和固体–流体界面上的表面活性剂过量吸附量。 Γ_{wn} 和 $\Gamma_{s\alpha}$分别由朗缪尔等温线和 Freundlich 等温线给出，如第 2.1 节所述。

2.5.3. 数值算法

方程（27）和（28）表示两相流和表面活性剂运移模型。该模型有三个主要未知变量： P_{α}、 P^{c}（或 S_{α}）和 C_{α}，其中 $\alpha=w$ 或 nw。在设置合理的初始条件和边界条件后，即可求解这些变量。我们采用后向欧拉有限差分法求解未知变量。在每个时间步，使用牛顿-拉夫森方法迭代求解由此得到的非线性离散方程。当残差的 L_{∞} 范数以及主要变量（如 P_{α}、P^{c} 和 C_{α}）更新量的 L_{∞} 范数均小于指定阈值时，即认为迭代收敛。

3. 结果与分析

我们应用第 2 节中的毛细管束模型，分析流体-流体界面张力和孔隙几何形状对多孔介质中两相流性质的影响（第 3.1 节）。随后，我们以该模型为参照，评估上尺度两相流动特性的显式表达式和闭式表达式的准确性（第 3.2 节）。最后，我们展示一个两相流和表面活性剂运移模型的应用示例，该模型纳入了新推导的两相流性质（第 3.3 节）。

3.1. 界面张力和孔隙几何形状对两相流特性的影响

3.1.1. 数值实验设计

我们采用孔径服从对数正态分布的多孔介质，模拟界面张力和孔隙几何形状对两相流性质的影响，其中平均孔径为 $\mu = 100\,\mu\mathrm{m}$，归一化标准差为 $\sigma = 0.3$ （图 B.1a）。为便于说明，我们考虑近中性润湿表面，其本征接触角为$\theta_0 = 80°$。我们假设表面活性剂的固相吸附以及固体表面化学性质的变化较弱，可忽略不计（即 $\gamma_{sn} = \gamma_{sn,\,0}$且 $\gamma_{sw} = \gamma_{sw,\,0}$，因此 $\gamma_{wn}\theta = \gamma_{wn,\,0}\theta_0$）。这一假设旨在聚焦流体–流体界面张力和孔隙几何形状的影响，而非反映模型的局限性，因为当前模型已考虑固相吸附及其对润湿性的影响（第 2.1 节）。我们针对圆柱形孔隙模拟了六个 γ_{wn} 数值，针对角形孔隙模拟了九个 γ_{wn} 数值，以确保所选数值涵盖接触角的整个范围，即 $0 \le \theta \le \theta_0$ （图 3–5）。请注意， γ_{wn} 也是

表面活性剂效应的一个代理指标，即较小的 γ_{wn} 对应于界面活性更强的表面活性剂和/或较高的表面活性剂浓度。

3.1.2. 具有圆柱形孔隙的多孔介质

我们首先分析 γ_{wn} 对具有圆柱形孔隙的多孔介质中两相流性质的影响。结果表明，毛细压力–饱和度（P^c–S_w）曲线随 γ_{wn}呈分段线性尺度缩放（图3a–b），可分为以下两个不同状态:

- 状态 I: $\gamma_{wn} > \gamma_{wn,\,0}\cos\theta_0$（即 $\theta > 0$），对应于界面活性较弱的表面活性剂和/或较低的表面活性剂浓度。由于在此状态下 $\gamma_{wn}\cos\theta$保持不变，且 P^c 与$\gamma_{wn}\cos\theta$呈线性尺度缩放（方程5），因此即使 γ_{wn} 发生变化， P^c–S_w 曲线仍保持不变（图3a）。

- 状态 II: $\gamma_{wn} \leq \gamma_{wn,\,0}\cos\theta_0$（即 $\theta \equiv 0$），对应于界面活性较强的表面活性剂和/或较高的表面活性剂浓度。由于在此状态下$\cos\theta \equiv 1$，P^c–S_w 曲线随 γ_{wn} 呈线性尺度缩放（图3b）。

相比之下，对于所有 γ_{wn} ，相对渗透率–饱和度（k_r–S_w）曲线和流体–流体界面面积–饱和度（A_{wn}–S_w）曲线都相同（图3c–d 和图 C.2）。在圆柱管束中，由于不存在角隅流体，每根管内都会有一种主体流体，以及另一种流体形成的薄前驱膜。要达到特定的 S_w，各管中的流体分配是唯一的。因此，无论 γ_{wn}如何变化，在相同的 S_w 下， k_r 和 A_{wn} 都保持不变。

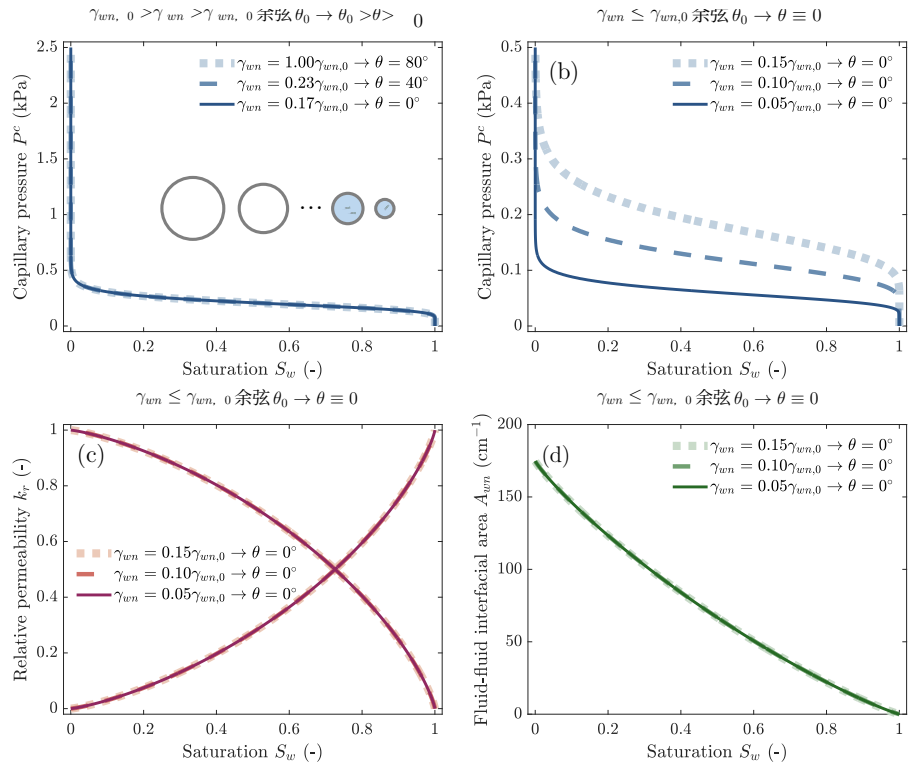

图3：界面张力（γ_{wn}）对圆柱形孔隙多孔介质中（a–b）毛细压力–饱和度曲线、（c）相对渗透率–饱和度曲线以及（d）流体–流体界面面积–饱和度曲线的影响。以近中性润湿条件（例如，本征接触角 θ_0 为 80°）作为示例。模拟了两个 γ_{wn}范围：（1）接触角（θ）大于或接近 0 的范围；（2） $\theta \equiv 0$的范围。由于所有情况下的相对渗透率–饱和度曲线均相同，因此我们仅展示接触角大于 0 时的曲线。图中，$\gamma_{wn,\,0}$ 表示无表面活性剂流体的界面张力。请注意， γ_{wn}是表面活性剂效应的一个替代指标，即 γ_{wn} 越小，表示表面活性剂的界面活性越强和/或表面活性剂浓度越高。

3.1.3. 具有角形孔隙的多孔介质

在含有方形管和等边三角形管的多孔介质中， γ_{wn} 对两相流特性的影响变为非单调且非

线性。具体而言， γ_{wn} 对 P^c–S_w 曲线的影响可由以下三个不同状态来描述:

• 状态 I: $\gamma_{wn} > \gamma_{wn,0}\cos\theta_0/\cos(\pi/2-\beta)$，对应界面活性较低的表面活性剂和/或较低的表面活性剂浓度。在此状态下，流体弯月面呈凸形，弯月面曲率半径（r）随 γ_{wn}减小而增大。由于 P^c 与 γ/r成比例， γ_{wn} 减小且 r 增大，导致 P^c减小。因此，随着γ_{wn}减小，即表面活性剂浓度增加， P^c–S_w 曲线向下方 移动（图 4a 和 5a）。

• 状态 II: $\gamma_{wn,0}\cos\theta_0 < \gamma_{wn} \leq \gamma_{wn,0}\cos\theta_0/\cos(\pi/2-\beta)$，对应中等界面活性表面活性剂和/或中等表面活性剂浓度。在此状态下，弯月面变为凹形，且 r 开始随 γ_{wn} 减小（图 4b 和 5b）。由于$P^c \propto \gamma_{wn}/r$ 和 γ_{wn} 的减小远不及 r显著， γ_{wn} 减小会使相同 S_w 下的 P^c 增大，从而使P^c–S_w 曲线向上 移动（图 4b 和 5b）。

• 状态 III: $\gamma_{wn} \leq \gamma_{wn,\,0}\cos\theta_0$，对应于更多的界面活性表面活性剂和/或更高的表面活性剂浓度。随着 γ_{wn} 进一步降低， P^c–S_w 曲线切换回向下偏移模式，因为 $\theta \equiv 0$ ，因此 P^c–S_w 曲线与 γ_{wn} 呈线性缩放（图 4c 和 5c）。

与 P^c–S_w 曲线相比， k_r–S_w 和 A_{wn}–S_w 曲线随 γ_{wn} 的变化要小得多（图 4d–i）。这是因为 k_r 和 A_{wn} 主要由流体弯月面尺寸（即每个未饱和孔隙横截面中的流体周长和/或面积）控制，而这些尺寸对 P^c依赖的流体弯月面凸形与凹形的敏感程度远低于

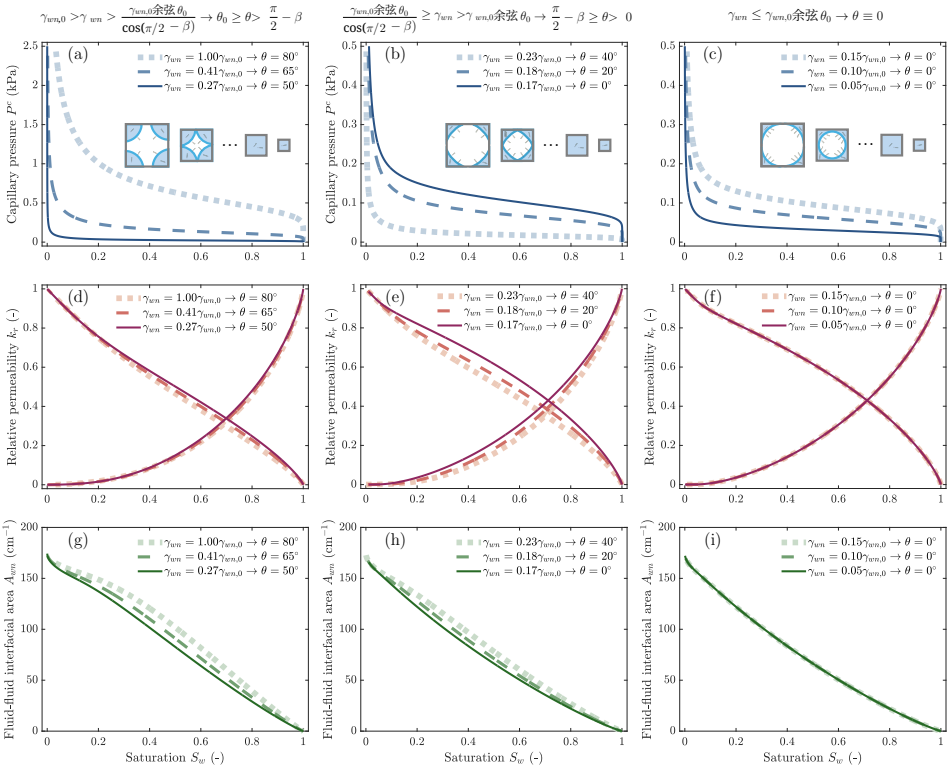

图 4：界面张力（γ_{wn}）对方形管孔隙多孔介质中的（a–c）毛细压力–饱和度曲线、（e–f）相对渗透率–饱和度曲线以及（g–i）流体-流体界面面积–饱和度曲线的影响。以近中性润湿条件（例如，本征接触角 θ_0 为 80°）作为示例。考察了三个γ_{wn} 范围：（1）接触角（θ）大于 0 且等于或大于 $\pi/2-\beta$的范围，其中 β 为半角隅角，$\beta=\pi/4$位于方形管中（左列）；（2） $0<\theta<\pi/2-\beta$ 的范围（中列）；以及（3） $\theta\equiv 0$ 的范围（右列）。图中，$\gamma_{wn,0}$ 表示无表面活性剂流体的界面张力。请注意，γ_{wn} 是表面活性剂效应的替代指标，即 γ_{wn} 越小，表明表面活性剂的界面活性越强和/或表面活性剂浓度越高。

r （公式（13–14）和（16））。

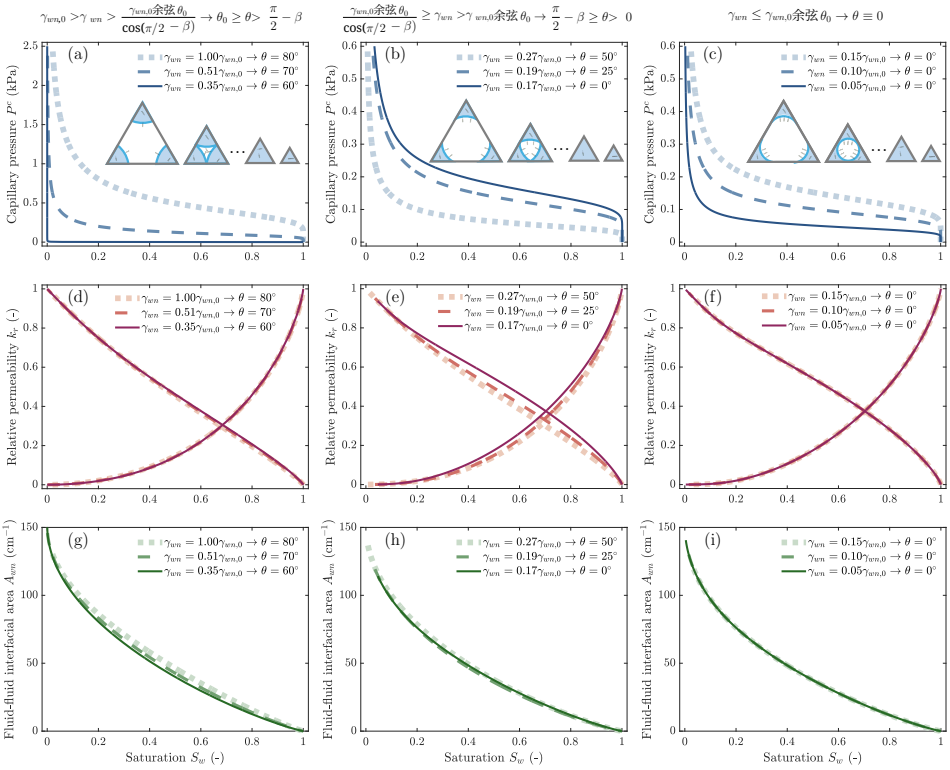

图5：界面张力（γ_{wn}）对三角形管孔隙多孔介质中的（a–c）毛细压力–饱和度曲线、（e–f）相对渗透率–饱和度曲线以及（g–i）流体-流体界面面积–饱和度曲线的影响。以近中性润湿条件（例如，本征接触角 θ_0 为 80°）作为示例。考察三个 γ_{wn} 范围：（1）接触角（θ）大于0且等于或大于 $\pi/2-\beta$的范围，其中 β 是等边三角形管中的半角隅角度，$\beta=\pi/6$ （左列）；（2）$0<\theta<\pi/2-\beta$ 的范围（中列）；以及（3） $\theta\equiv 0$ 的范围（右列）。图中，$\gamma_{wn,\,0}$ 表示无表面活性剂流体的界面张力。注意， γ_{wn} 是表面活性剂效应的替代指标，即 γ_{wn} 越小，表示表面活性剂的界面活性越强和/或表面活性剂浓度越高。

γ_{wn}依赖的两相流性质会显著影响具有不同孔隙几何形状的多孔介质中的两相流和表面活性剂迁移行为。

为定量捕捉这些影响，我们将这些新性质纳入达西尺度瞬态两相流和表面活性剂输运模型（第 2.5 节）。

3.2. 两相流性质显式表达式和闭式表达式的有效性与准确性

3.2.1. 数值实验设计

为将依赖于 γ_{wn}的两相流性质耦合到达西尺度模型中，我们已在第 2.4 节推导出其显式表达式和闭式表达式。本节将评估这些显式表达式和闭式表达式的有效性与准确性，以确保其可靠性。具体做法是将其预测值与毛细管束模型的预测值进行比较。针对三种孔隙几何形状，在三个具有代表性的表面活性剂浓度（即 γ_{wn} 值）下进行比较。同样， γ_{wn} 用作表面活性剂浓度的代理指标—— γ_{wn} 越大，表面活性剂浓度越低。这里选择 γ_{wn} 值，以涵盖前述两种或三种不同情形；在这些情形下，两相流性质对孔隙环度和 γ_{wn} 的依赖呈现出不同的行为（第 3.1 节）。对于圆柱形孔隙，我们采用$\gamma/\gamma_{wn,\ 0} = 0.22$、0.10 和 0.05，分别对应 $\theta = 40°$、 $0°$和 $0°$。对于方形管孔隙，我们采用$\gamma/\gamma_{wn,\ 0} = 0.41$、0.18 和 0.05，分别对应 $\theta = 65°$、 $20°$和$0°$。对于等边三角形孔隙，我们采用$\gamma/\gamma_{wn,\ 0} = 0.51$、0.25 和 0.05，分别对应 $\theta = 70°$、 $45°$和 $0°$ （除非另有说明，以下角度均以度（°）表示）。考察了两种孔径分布：一种是较均匀的孔径分布，其孔隙尺寸的均值和归一化标准差分别为 $100\ \mu$m 和 0.3（即与第 3.1 节相同）；另一种是较宽的孔径分布——

其孔隙尺寸的均值和归一化标准差分别为 $100\ \mu$m 和 0.5（图 B.1b）。

3.2.2. 完整对数正态孔隙尺寸分布

如图6所示，在所有情况下，显式表达式均与毛细管束模型的结果完全重合，验证了显式表达式与毛细管束模型之间的数学一致性。同样，闭式表达式——在显式表达式中使用逻辑斯蒂函数（即 $1/[1+\exp(-1.702x)]$）近似累积正态分布函数（即 $\Phi(x)$）——与毛细管束模型也高度吻合。我们观察到，在 $S_w \to 1$处，流体–流体界面面积–饱和度（A_{wn}–S_w）曲线略有偏差。在 $S_w \to 1$处，大多数孔隙尚未饱和。 A_{wn} 近似与 $1-\Phi(x)$ 成比例，其中 $x = (\ln R_{\max} - \mu)/\sigma$，且 $R_{\max} \to \infty$， $R_{\max}$为最大饱和孔隙尺寸（公式24–26）。由于逻辑斯蒂函数在 $x \to \infty$处的误差较大， $k_{r,\ w}$ 和 A_{wn} 在 $R_{\max} \to \infty$ 处的误差较大（即 $S_w \to 1$）。相比之下， A_{wn} 接近于零，因此相应的表面活性剂流体–流体界面吸附预计较小。

当孔隙尺寸的标准差增至 0.5 时，显式表达式和闭式表达式均明显偏离毛细管束模型（图 D.3）。这种差异是因为显式表达式和闭式表达式涵盖了对数正态孔径分布的完整范围，而毛细管束模型只能通过截断对数正态分布来近似对数正态孔径分布。

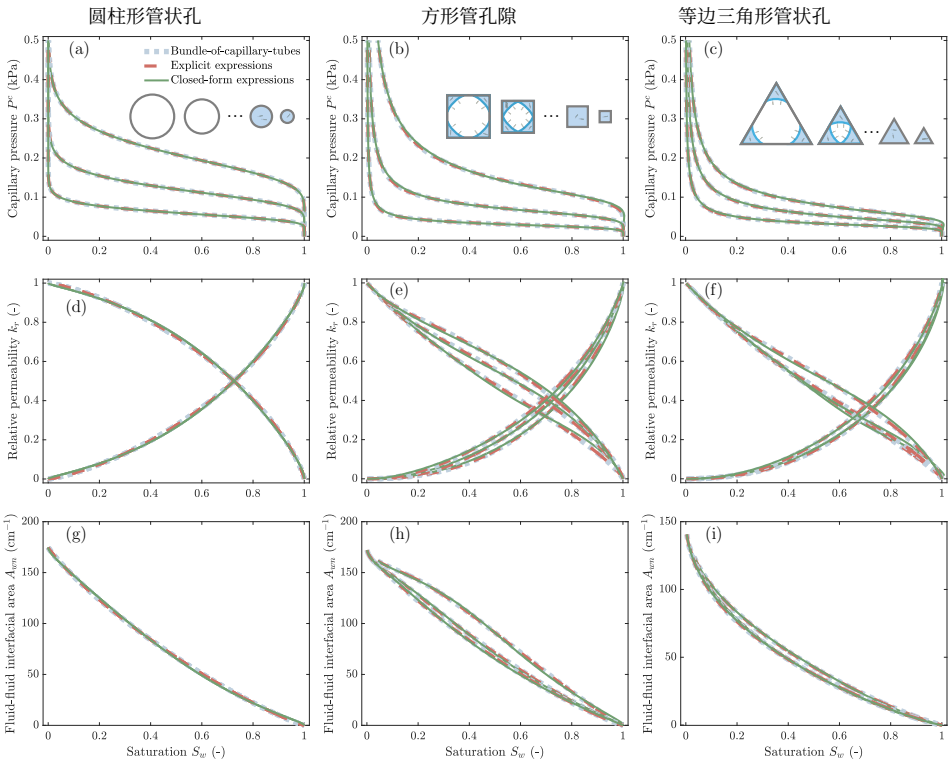

图6：以毛细管束模型为基准，对（a–c）毛细压力–饱和度曲线、（e–f）相对渗透率–饱和度曲线以及（g–h）流体-流体界面面积–饱和度曲线的显式表达式和闭式表达式进行评估。考察了具有圆柱形孔隙、方形管孔隙和等边三角形管状孔的多孔介质。以近中性润湿条件（例如，本征接触角为 80°）为例。对于每种孔隙几何形状，我们给出了三种示例界面张力（γ_{wn}）下的曲线——即圆柱形孔隙对应的$\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\ 0} = 0.22$、0.1和0.05（即 $\theta = 40°$、$0°$ 和 $0°$）；方形管孔隙对应的$\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\ 0} = 0.41$、0.18和0.05（即 $\theta = 65°$、 $20°$ 和 $0°$）；以及等边三角形管状孔对应的$\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\ 0} = 0.51$、0.25和0.05（即 $\theta = 70°$、 $45°$ 和 $0°$）。孔隙尺寸服从完整的对数正态分布。孔隙尺寸的均值和归一化标准差分别为 100 μ米和0.3。

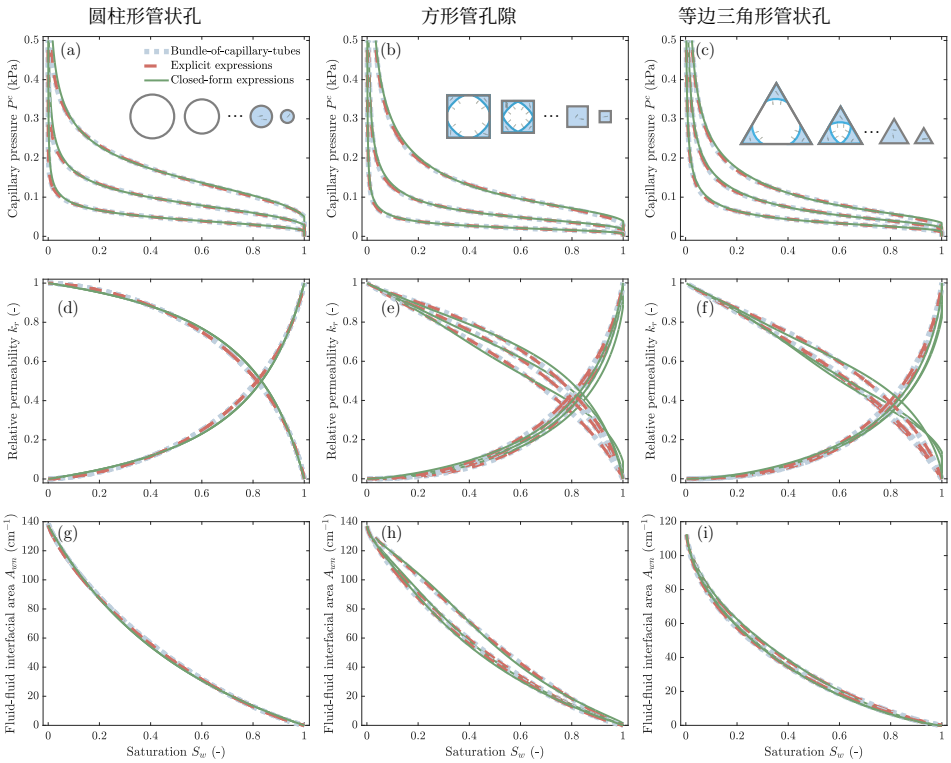

图7：以毛细管束模型为基准，对（a–c）毛细压力–饱和度曲线、（e–f）相对渗透率–饱和度曲线和（g–h）流体-流体界面面积–饱和度曲线的显式表达式和闭式表达式进行评估。考察了具有圆柱形孔隙、方形管孔隙和等边三角形管状孔的多孔介质。以近中性润湿条件（例如，本征接触角为 80°）为例。对于每种孔隙几何形状，我们展示了三种示例界面张力（γ_{wn}）下的曲线，即圆柱形孔隙对应$\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\,0} = 0.22$、0.1和0.05（即 $\theta = 40°$、 $0°$ 和 $0°$）；方形管孔隙对应$\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\,0} = 0.41$、0.18和0.05（即 $\theta = 65°$、 $20°$ 和 $0°$）；等边三角形管状孔对应$\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\,0} = 0.51$、0.25和0.05（即 $\theta = 70°$、 $45°$ 和 $0°$）。孔隙尺寸服从截断的对数正态分布。孔隙尺寸的均值和归一化标准差分别为 100 μm和0.5；最小和最大孔径分别为 5 μm和 500 μm。

3.2.3. 截断对数正态孔径分布

为解决上述差异，我们采用截断对数正态孔径分布（其中最小和最大孔隙尺寸分别为 5 μ米和500 μ米），按照第2.4节中的相同步骤推导显式表达式和闭式表达式。如图7所示，显式表达式与采用相同截断对数正态孔径分布的毛细管束模型相重合，验证了两个模型之间在数学上的一致性和准确性。闭式表达式在计算毛细压力和流体–流体界面面积–饱和度曲线时存在较小误差。然而，计算得到的相对渗透率–饱和度曲线明显偏离参考曲线，尤其是在 $S_w \to 1$ ，此时仅有较少量的大孔隙被非润湿相流体侵入。产生这种偏差的原因如下。在 $\sigma = 0.5$，较大孔隙所占比例高于 $\sigma = 0.3$。被侵入的较大孔隙控制着非润湿相渗透率，并对润湿相渗透率贡献了相当大的部分（$k_{nw} \propto R^4$）。此外，逻辑斯蒂函数（即 $1/[1 + \exp(-1.702x)]$）在较小或较大的 x处会产生更大的误差。总体而言，较大孔隙数量增加以及逻辑斯蒂函数误差增大，共同导致了明显的偏差。

因此，建议在两相流模型中采用闭式函数表示毛细压力–饱和度曲线，而对于相对渗透率–饱和度曲线，则建议采用显式表达式。对于表面活性剂传输模型的界面面积–饱和度曲线，可以采用闭式表达式或显式表达式，因为界面面积仅通过表面活性剂

质量守恒进入传输方程，并不会对模型结构产生关键影响。

3.3. 土壤中非饱和水流与全氟和多氟烷基物质迁移的耦合建模

这些显式表达式和闭式表达式被耦合至达西尺度两相流和表面活性剂输运模型中（第 2.5 节）。此外，本模型还用于考察孔隙棱角度和表面活性剂浓度对耦合瞬态流动与迁移过程的影响，并以土壤中全氟和多氟烷基物质的迁移和淋洗为应用示例。具体而言，我们模拟水和全氟和多氟烷基物质在垂直均质土柱中的迁移，该土柱模拟了可混溶驱替实验室实验（即在恒定入渗条件下，将含有溶解溶质的水注入土柱的实验）。模型采用毛细压力–饱和度（P^c–S_w）曲线的闭式表达式，以及相对渗透率（k_r）和流体–流体界面面积–饱和度（A_{wn}–S_w）曲线的显式表达式。下面将介绍建模设置的详情和模拟结果。

3.3.1. 数值实验设计

我们使用模型的三个版本来模拟土柱中的非饱和水流和全氟和多氟烷基物质迁移行为：(1) 基准情形，关闭全氟和多氟烷基物质的流体–流体界面吸附及其对界面张力的影响（即 $\Gamma_{aw} = 0$和 $\gamma \equiv \gamma_0$，其中 Γ_{aw} 为气–水界面过量， γ 为含PFAS水的表面张力， γ_0 为不含PFAS的水的表面张力）；(2) 中间情形，开启流体–流体界面吸附，同时保持 γ 恒定（即，即 $\Gamma_{aw} = K_{aw}C$ 和 $\gamma \equiv \gamma_0$）；(3) 完整模型，同时考虑这两者

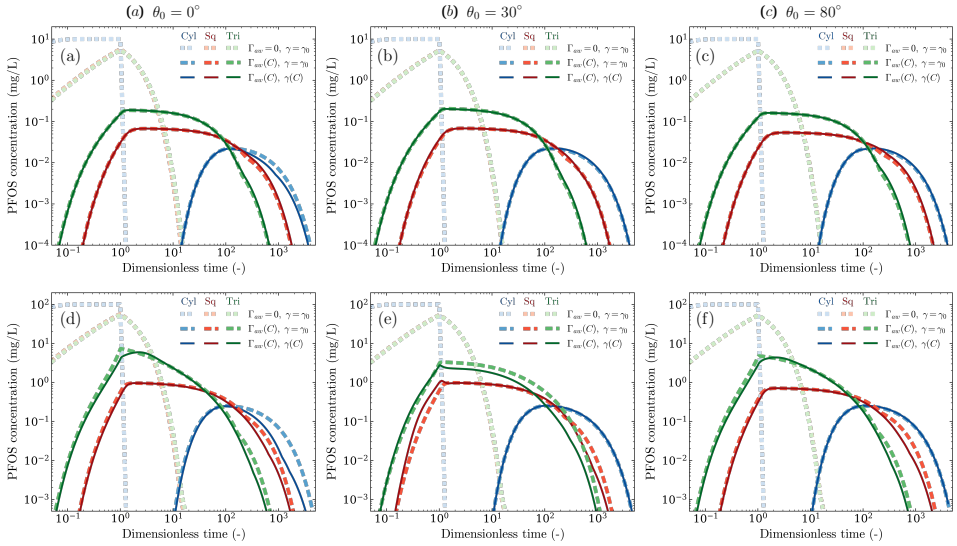

图 8：孔隙环度、全氟辛烷磺酸浓度和固有表面润湿性对非饱和土柱中全氟辛烷磺酸突破曲线的影响。我们考虑两种表面润湿性：(a) 完全亲水（$\theta_0 = 0°$）、(b) 部分亲水（$\theta_0 = 30°$）和 (c) 弱亲水（$\theta_0 = 80°$）。对于每种表面润湿性，我们比较三种孔隙几何形状下的全氟辛烷磺酸穿透曲线：圆柱形管（记为“Cyl”）、方形管（记为“Sq”）和三角形管（记为“Tri”）。穿透曲线在 x轴和 y 轴上均采用对数尺度绘制。在 x轴上，时间以 L/q进行无量纲化，其中 L 为土柱长度， q 为入渗率。

全氟和多氟烷基物质的流体–流体界面吸附及其对 γ 的影响（即，即 $\Gamma_{aw} = K_{aw}C$和 $\gamma = \gamma_0\left[1 - b\ln(1 + C/a)\right]$）。每个模型均应用于具有不同孔隙几何形状（圆柱形、方形管和等边三角形管）及本征接触角（ $\theta_0 = 0°$、 30°和80°）的多孔介质。我们以全氟辛烷磺酸作为全氟和多氟烷基物质的示例，模拟两种具有代表性的水相浓度（10 mg/L和100 mg/L），共进行18次模拟。

所有模拟均从入口（顶部）向一根长 10 cm 的干燥土柱中持续入渗不含全氟辛烷磺酸的水开始，同时出口（底部）保持自由排水。为启动入渗模拟，设置较小的含水饱和度（0.001）。入渗达到稳态后，以相同的入渗率引入一脉冲全氟和多氟烷基物质溶液（两个孔隙体积），并在出口处施加零浓度梯度。水流和全氟辛烷磺酸迁移所采用的参数总结如下：入渗率为 0.42 cm/h，$\phi = 0.395\,\mathrm{cm^3/cm^3}$，$k_0$ =$1.19 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm^2}$，$D_0 = 5.4 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm^2/s}$，$\mathcal{L}_w = 34.96\mathrm{cm}$，$\gamma_0 = 0.072$牛顿每米，$R_g = 8.314\mathrm{J/K/mol}$，$T = 293.15\,\mathrm{K}$，$a = 4{\times}10^{-3}\,\mathrm{mol/m^3}$，$b = 0.107$。

3.3.2. 土壤中的非饱和水流与全氟和多氟烷基物质迁移

对于每次模拟，我们都计算出口处的穿透曲线（图 8）。正如预期，PFOS 由于在气–水界面吸附而表现出显著的滞留。然而，滞留程度随孔隙几何形状而显著变化。阻滞因子（定义为溶质迁移速度与孔隙水流速之比）在圆柱形孔隙、方形管孔隙和三角形管孔隙中分别约为 306.5、6.6 和 3.0。这种差异源于孔隙几何形状会控制相对渗透率，进而影响恒定入渗条件下的含水饱和度。在无表面活性剂水稳定入渗时，仅孔隙棱角度就会造成含水饱和度相差一个数量级。因此，不同几何形状下的气–水界面面积差异显著（圆柱形孔隙为 134.4 $\mathrm{cm^{-1}}$，方形管孔隙为 48.6 $\mathrm{cm^{-1}}$，三角形管孔隙为 24.8 $\mathrm{cm^{-1}}$），这直接导致阻滞因子相差一个数量级。这些结果凸显了孔隙几何形状对两相流性质，尤其是相对渗透率和

气–水界面面积的关键影响，进而决定了表面活性溶质（如全氟和多氟烷基物质）的迁移。

如图 8a–c 所示，在较低浓度（10mg/L）下，考虑和未考虑界面张力变化的模型对三种孔隙几何形状均产生几乎相同的穿透曲线，此时界面张力基本保持不变。在较高浓度（100mg/L）下，界面张力变化会引发轻微的表面活性剂驱动流，并使滞留略微减弱（图 8d–f）。

仔细观察具有圆柱管状孔隙、接触角为 30° 的土柱可发现，界面张力和接触角在时空上均有显著变化。本征接触角为 30°时，模拟结果显示，界面张力最多降低 20%，接触角最多变化 30° （图 9c–d）。这些变化使表层土壤的含水饱和度降低 30%，并使该处的水压力水头偏移 0.7%（图 9a–b）。由于滞留作用较强，PFOS 在土柱中的向下迁移和扩散速度随之减慢，因此波动主要发生在表层土壤。尽管如此，圆柱形孔隙较高的相对渗透率使其在相同入渗率下含水饱和度更低、气–水界面面积更大。增大的界面面积促进了 PFOS 的强烈吸附（图 9e），进而抑制了表面活性剂驱动流引起的含水饱和度和 PFOS 浓度波动。因此，即使在较高浓度下，穿透曲线也仅有轻微差异。

在具有角形孔隙且本征接触角为 30° 的土柱中（图 9h–i、m–n），界面张力（<10%）和接触角（< 15°）的降低幅度要小得多。相应地，含水饱和度的变化低于 12%（图 9f 和 k）。然而，水压力水头的变化

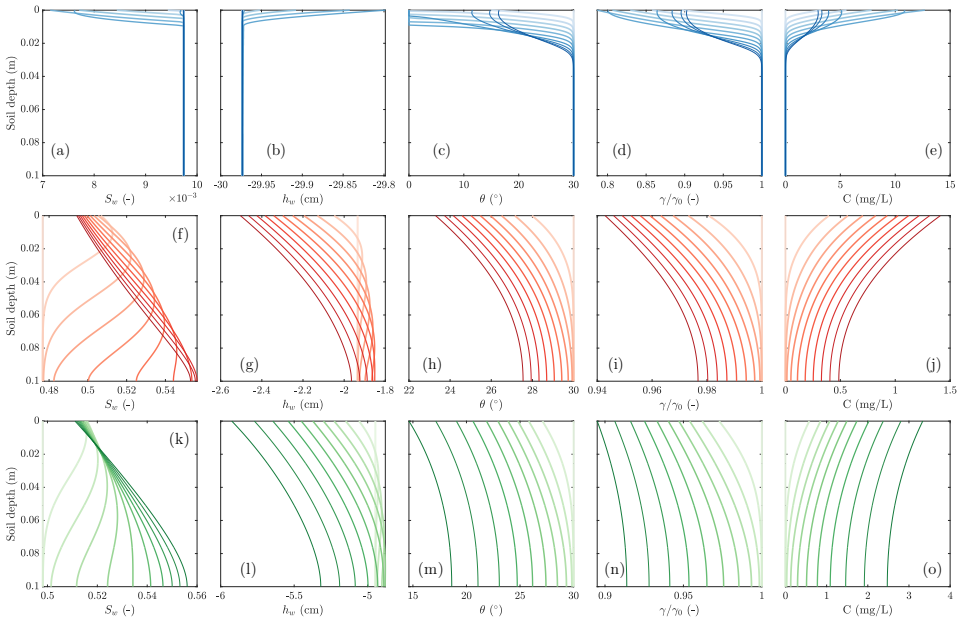

图9：非饱和土柱中含水饱和度（S_w）、水压力水头（h_w）、接触角（θ）、界面张力（γ，以纯水的界面张力 γ_0 归一化）以及水相 PFOS 浓度（C_{aq}）随时间和空间的变化。我们展示了 PFOS 浓度为 100 mg/L、处于部分亲水条件（$\theta_0 = 30°$）下，三种孔隙几何形状的模拟结果，包括圆柱形管（顶行）、方形管（中行）和三角形管（底行）。对于具有圆柱形孔隙的多孔介质，我们展示了 0 至 4 小时、间隔为 0.4 小时的剖面；对于具有角形孔隙的多孔介质，则展示了 0 至 2 小时、间隔为 0.2 小时的剖面。线条颜色逐渐加深，表示模拟时间不断推进。

更为显著（方形管孔隙约为 44%，三角形管孔隙约为 20%），这是由于滞留作用较弱，从而导致 PFOS 在土柱中更快地向下迁移和扩散（图 9g 和 l）。为评估水压力水头变化的作用，我们比较了整个域内的水压头梯度与重力梯度。

计算得到的梯度范围为 0.08 至 0.12，远小于重力梯度（$\partial h/\partial z = 1$，其中 h 为水头）。因此，在这些模拟条件下，全氟辛烷磺酸浓度、界面张力和接触角的空间变化对全氟辛烷磺酸迁移的影响很小（图9j和o）。

在本征接触角为 0° 和 80°的土壤中，由于不同本征接触角下毛细压力–饱和度曲线对界面张力的依赖性不同，含水饱和度、压力水头和接触角的时间与空间变化彼此存在轻微偏差（图E.4和E.5）。然而，由于表面活性剂诱导的流动可以忽略不计且滞留作用较强，全氟辛烷磺酸浓度剖面呈现出与本征接触角为 30° 的土壤中相似的模式（图E.4和E.5）。相应地，即使在较高浓度（100 mg/L）下，不同本征接触角对应的穿透曲线也相似。

4. 讨论

我们提出了一种尺度升级工作流程，用于模拟具有角形孔隙的多孔介质中耦合的两相表面活性剂/PFAS负载流体流动以及表面活性剂/PFAS迁移。该工作流程直接根据孔隙尺度结构信息（包括固有表面润湿性、孔隙几何形状和孔径分布）及表面活性剂化学条件，推导代表性基本体积尺度的两相流性质。随后将这些代表性基本体积尺度性质耦合到瞬态两相流和表面活性剂/PFAS迁移模型中，仅需一组精简的孔隙尺度结构参数，即可预测多种多孔介质中的复杂流动与迁移行为。该方法为污染物

迁移与修复（例如，NAPLandPFAS）在土壤和地下水中的应用提供了实用工具（例如，Al-Raoush，2009年；Guo等人，2020年；Maroli 等人，2024年）。

4.1. 多孔介质中含表面活性剂流体两相流性质的新标度函数

通过建模研究，我们确定了多孔介质中含表面活性剂流体两相流性质的新标度函数，这些函数不同于经典的 Leverett J-函数（Leverett, 1941年）及其修正形式（例如，Rose 和 Bruce，1949；Lan 等人，2025年）。Leverett J 型尺度缩放通过以 $1/(\gamma_{wn,\,0}\cos\,\theta_0)$ 或 $1/(\gamma_{wn,\,0}f(\theta_0))$ 进行归一化，将给定岩石和无表面活性剂流体系统的毛细压力–饱和度（P^c–S_w）曲线外推至其他岩石或流体组合。其中，$\gamma_{wn,\,0}$ 是无表面活性剂流体的界面张力，θ_0 是本征接触角，f 是 θ_0 的函数。对于含表面活性剂流体，一种常见的经验性扩展是将 $\gamma_{wn,\,0}$ 和 θ_0 分别替换为 γ_{wn} 和 θ，并将 γ_{wn} 和 θ视为表面活性剂类型及浓度的独立经验或半经验函数（例如，Bhattacharjee 等人，2025年）。然而，正如 Young–Dupré 方程所示，γ_{wn} 和 θ 彼此耦合。我们的标度函数基于 Young–Dupré 关系和毛细管束模型，通过机理推导得出，并考虑了这种耦合效应。它们给出的两相流性质仅取决于 γ_{wn}（即表面活性剂类型和浓度）以及孔隙结构。

此外，以往大多数研究采用线性 Leverett J 型尺度缩放来描述 P^c–S_w 曲线，并假设 K_r–S_w 曲线和 A_{wn}–S_w 曲线保持不变。相比之下，我们的标度函数预测，在具有圆柱形孔隙的多孔介质中，P^c–S_w 与 γ_{wn} 之间呈分段线性关系；而在具有角形孔隙的多孔介质中，两者呈单调非线性关系。此外，

K_r–S_w相对渗透率–饱和度曲线和 A_{wn}–S_w流体–流体界面面积–饱和度曲线均随 γ_{wn}变化。这些新的标度函数或许能更真实地描述不同几何结构多孔介质中含表面活性剂流体的两相流行为。将这些新特性纳入达西尺度模型，对于准确预测多孔介质中的瞬态两相流和污染物迁移至关重要，尤其是在表面活性剂效应显著的条件下。

4.2. 所提出标度函数的实验验证

为验证所提出的标度函数，我们将模型预测值与实验测得的 F-70渥太华砂中含表面活性剂（Triton X-100）流体的毛细压力–饱和度曲线进行比较（Kara- gunduz 等，2001年）。比较分为两步：（1）我们利用与实验测得的无表面活性剂流体毛细压力–饱和度曲线拟合效果最佳的 van Genuchten（VG）曲线，计算孔径分布。具体而言，可通过 $F_{\mathrm{V}}(R_{\max}) = S_{w,\mathrm{VG}}(P^c) = S_{w,\mathrm{VG}}(P^c(R_{\max}))$ 计算孔隙尺寸的累积分布函数，其中 F_{V} 是尺寸小于 $R_{\max}$ 的孔隙的累积体积，$S_{w,\mathrm{VG}}(P^c)$ 是 VG模型，$P^c(R_{\max})$ 由毛细管束模型（公式（17））或其在 $\gamma = \gamma_0$ 和$\theta = \theta_0$ 条件下的简化表达式给出，而 $R_{\max}$ 是最大孔径，尺寸小于该值的孔隙仍完全被润湿相流体占据。因此，孔隙尺寸的概率密度函数为 $f_{\mathrm{V}}(R_{\max}) = \mathrm{d}F_{\mathrm{V}}(R_{\max})\,\mathrm{d}R_{\max} = \mathrm{d}S_{w,\mathrm{VG}}(P^c)\,\mathrm{d}P^c\,\mathrm{d}P^c(R_{\max})\,\mathrm{d}R_{\max}$，其中 f_{V} 表示半径为$R_{\max}$ 的孔隙体积。我们可以将 f_{V} 除以单个孔隙的体积，从而得到相应的孔隙数量。（2）我们利用推导得到的孔径分布，以及在由与所研究多孔介质相同材料制成的平面薄片上测得的界面性质，并

用它们（γ 和 θ）预测含表面活性剂流体的毛细压力–饱和度曲线，再将预测值与相应的实验测量曲线进行比较。为尽量减少更复杂的两相流动过程（例如捕集和滞后现象）的发生及其影响，验证采用初次排驱阶段的实验测量值进行。具体细节如下。

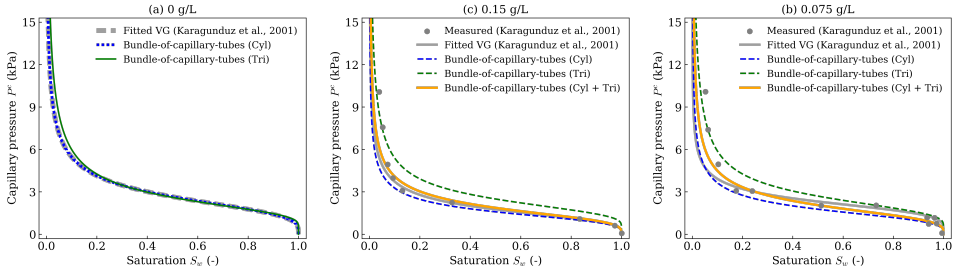

图10：对 F-70 渥太华砂中含表面活性剂（Triton X-100）流体的两相流特性所用新标度函数的实验验证（Karagunduz 等，2001年）。(a) 根据无表面活性剂流体的 van Genuchten（VG）曲线推导孔径分布，并验证采用圆柱形管（标记为“Cyl”）或三角形管（标记为“Tri”）的毛细管束模型。(b–c) 利用推导出的孔径分布，验证 Triton X-100 浓度分别为 0.075 g/L 和 0.15 g/L 时含表面活性剂流体的预测毛细压力–饱和度曲线。预测值由采用三种不同孔隙几何形状的毛细管束模型给出，包括圆柱形管（标记为“Cyl”）、三角形管（标记为“Tri”），以及圆柱形管与三角形管的组合（标记为“Cyl +Tri”）。所有 VG 曲线均通过拟合实验数据获得，VG 参数由 Karagunduz 等人（2001年）报告。

我们使用圆柱形管和三角形管来近似 F-70渥太华砂中从圆润到次棱角状的孔隙空间（例如，Bastidas，2016）。如图10a所示，采用由 VG

曲线推导出的孔径分布和测得的界面性质（γ_0和 θ_0，见表 F.1）的毛细管束模型，能够准确再现由无表面活性剂流体的实验数据拟合得到的 VG 曲线（Karagunduz 等人，2001年），验证了孔径分布理论推导的正确性。我们使用相同模型，结合两种浓度下石英片上测得的界面性质（γ 和 θ，见表 F.1 ），预测含表面活性剂流体的毛细压力 – 饱和度曲线（浓度分别为 0.075 g/L 和 0.15 g/L）。我们发现，使用圆柱形管的模型始终高估表面活性剂对毛细压力的降低作用，而使用三角形管的模型则表现出相反趋势（图 10b–c）。这些偏差可能是由 F-70渥太华砂中圆润和次棱角状孔隙空间并存所导致的。为考虑这一现象，我们进一步通过对两个模型进行加权平均来估算曲线，即 $S_w(P^c) = W \cdot S_{w,\ \mathrm{Cyl}}(P^c) + (1-W) \cdot S_{w,\ \mathrm{Tri}}(P^c)$，其中 W 是圆柱形孔隙的体积分数，下标 “Cyl” 和 “Tri” 分别表示采用圆柱形管和三角形管的模型。有趣的是，在较宽的 W 范围内（即 $W = 0.55 \sim 1.00$），加权平均显著提高了预测精度。例如，当 $W = 0.65$ 时，在 0.075 g/L 浓度下，预测值与测量值之间的均方根误差从 0.128（圆柱形管）和 0.104（三角形管）降至 0.079（加权平均）；在 0.15 g/L 浓度下，则从 0.040（圆柱形管）和 0.126（三角形管）降至 0.028（加权平均）。这些误差也接近与测量值拟合效果最佳的 VG 曲线的误差（0.075 g/L 时为 0.059，0.15 g/L 时为 0.020）。误差的降低和良好的拟合均验证了毛细管束模型的预测能力以及新标度函数的准确性。

更重要的是，上述分析表明，通过适当

地近似孔隙几何形状和孔径分布，简化的毛细管束模型仅需少量实验测量值（即无表面活性剂流体的毛细压力-饱和度曲线，以及含表面活性剂流体在相同固体材料平面薄片上的界面性质），便能对真实多孔介质中含表面活性剂流体的毛细压力-饱和度曲线以及其他两相流性质提供良好预测。

4.3. 将新的两相流性质耦合到瞬态两相流和表面活性剂运移模型中

我们承认，许多既有研究已通过考虑薄流体膜、孔隙几何形状、表面润湿性和表面粗糙度等因素，推导出无表面活性剂流体的两相流性质（例如，Tuller 等人，1999年；Diamantopoulos 和 Durner，2013年；Bhattacharjee 等人，2025年），并提出了这些性质的显式表达式或闭式表达式（例如，Diamantopoulos 和 Durner，2015年）。然而，据我们所知，即使对于无表面活性剂流体系统，这些研究成果也鲜少被应用于瞬态两相流和迁移模型。这一缺口可能源于所推导关系式的分析复杂性、缺乏适用于数值实现的简化形式，和／或将其与非线性两相流和迁移过程耦合所面临的额外挑战。

本文首次展示了将理论推导的含表面活性剂流体性质及其简化表达式耦合至瞬态两相流与迁移框架中的可行性。耦合模型采用全隐式或顺序隐式格式求解，初步测试表明，顺序隐式方

法具有更优的数值稳定性。尽管仍需进一步研究以解决数学复杂性并开发更稳健的数值算法，但我们针对非饱和水流和全氟和多氟烷基物质（类表面活性剂化学物质）迁移开展的示例模拟表明，该模型能够成功捕捉非饱和土壤中的水流波动和全氟和多氟烷基物质迁移动力学。这些发现表明，该方法不仅具有理论合理性，而且具备实际可行性，为其在耦合两相流和表面活性剂输运系统中的更广泛应用铺平了道路

*4.4. PFAS*在包气带土壤中的迁移意义

此外，PFAS迁移模拟表明，非饱和土壤中的PFAS迁移与滞留受孔隙几何形状的强烈控制。在恒定入渗率条件下进行的模拟显示，不同孔隙类型之间存在显著差异：圆柱形孔隙产生的阻滞因子约为300，而方形孔隙和三角形孔隙分别为6.6和3.0。这种差异主要源于模拟入渗条件下含水饱和度和界面面积的不同。圆柱形孔隙保持较低的饱和度和较大的界面面积，有利于发生强烈的PFOS 吸附。相比之下，角形孔隙维持较高的饱和度和较小的界面面积，导致滞留作用较弱。这些发现表明，以类圆柱形孔隙为主的土壤（如果确实存在）可能充当长期的全氟和多氟烷基物质储层，而含有更多角形孔隙的土壤则可能促进污染物更快迁移。这一区别凸显了在预测全氟和多氟烷基物质迁移和设计针对性修复策略时考虑孔隙几何形状的重要性。

与孔隙几何形状不同，模拟表明，表面活性剂

诱导流对全氟和多氟烷基物质（例如全氟辛烷磺酸）的迁移影响较小。这一发现与在相近浓度水平下，分别使用全氟和多氟烷基物质及非全氟和多氟烷基物质表面活性剂开展的混溶驱替实验结果一致（Brusseau 等人，2007，2015；El Ouni 等人，2021年）。然而，在野外尺度上，表面活性剂诱导流的程度及其对全氟和多氟烷基物质迁移的影响仍未有定论。例如，Zeng 和 Guo（2021年）发现，当全氟和多氟烷基物质浓度不超过 1,000 mg/L 时，长期一维和二维模拟所得的垂向浓度剖面相似，因此认为表面活性剂诱导流的影响可以忽略。相比之下，其他研究表明，在高出数个数量级的浓度下，表面活性剂诱导流可能在大量水相消防泡沫的横向扩散中发挥更重要的作用，但未考虑垂向流动和迁移过程（Valvatne 等人，2005）。这些差异似乎强烈取决于全氟和多氟烷基物质的类型和浓度水平、流动与迁移的表征方式（例如垂向、横向或完整的二维/三维表征），以及入渗率和土壤非均质性等场地特定条件。为探究这些因素，可采用本模型的二维/三维形式，或其他现有的二维/三维模型（例如 Zeng 和 Guo，2021年）。

我们认识到，所呈现的模拟聚焦于浅层土柱（$\sim$10cm）中的短期 PFAS 迁移。这些结果旨在阐明基本的孔隙尺度机制，而非直接预测长期野外尺度行为。这些机制与更深层的包气带土壤（$>$1m）及更长时间尺度的相关性——在这些条件下，PFAS 淋滤对地下水构成的风险最大——仍是一个悬而未决的问题。要弥补这一空白，未来研究需要将孔隙尺度滞留和传质参数与深度分辨包气带模型相结合，从而能够评估……条件下累积 PFAS 淋洗和质量通量。

真实的气象和水文强迫。

最后需要指出的是，尽管以往大多数PFAS迁移研究都采用简化的两相流模型（即Richards方程），以聚焦于单一流体（如水）中的迁移（例如，Guo等人，2020年；Silva等人，2020年），但我们的模型是Richards方程的推广形式，能够描述完整的两相流，以及全氟和多氟烷基物质在空气和水中的迁移。当两相中的全氟和多氟烷基物质迁移和质量传递都十分显著时，这一更广泛的框架尤其适用。例如，对于挥发性PFAS化合物，需要对其在空气和水中的迁移进行建模（例如，Brusseau和Guo，2024年）；对于全氟和多氟烷基物质大量分配至两相的水–NAPL系统，也需要考虑类似因素（例如，Liao等人，2022年）。这些进展标志着迈向准确长期淋滤预测、场地特定风险评估，以及在复杂环境条件下设计有效修复策略的重要一步。

4.5. 模型的局限性与扩展

尽管本研究中的模型采用了若干简化假设——理想化孔隙几何形状、对数正态或截断对数正态孔径分布以及均匀润湿性，但仍可将其扩展至更复杂的条件。潜在的扩展方向包括更广泛的角状孔隙几何形态、多峰孔径分布以及混合润湿多孔介质。对于方形管和三角形管之外的其他角状几何形态，可采用第 2 节中的方法推导两相流性质及其简化数学形式。对于多峰孔径分布问题，可将其分解为多个单峰分布的叠加，分别推导各峰的性质后再进行组合。对于混合润湿多孔介质，可通过叠加具有不同固有接触角的孔隙所产生的贡献来获得有效两相特性

。这些扩展将拓宽该框架在各种含表面活性剂流动和多孔介质系统中的适用性，包括生物表面活性剂–水–土壤环境（Yang 等人，2021年；Li 等人，2022年）、油气藏（Lake，1989年）以及地质 CO_2/H_2 储存地层（Føyen 等人，2020年；Chaturvedi 等人，2022年）。

毛细管束模型必然会因忽略空间连通性和排列方式而简化孔隙结构。在某些实验和油田条件下，它可能无法捕捉额外的孔隙尺度现象（例如周期性排驱–吸液实验中的流体滞留和滞后现象）。当这些过程十分重要时，可以采用更为真实的孔隙尺度模型——例如孔隙形态模型（如 Hazlett，1995年；Hilpert 和 Miller，2001年）、孔隙网络模型（如 Fatt，1956；Reeves 和 Celia，1996；Chen 和 Guo，2023年）以及直接数值模拟（如 Martys 和 Chen，1996；Raeini 等人，2012年）——来推导两相性质。然而，这些方法通常无法得到闭式解析表达式，从而给与达西尺度模型的直接耦合带来挑战。在这种情况下，我们可以将先进的孔隙尺度模型（例如孔隙网络）直接嵌入达西尺度模型的每个网格块中，构建多尺度框架（如 Blunt 等人，2002年）。另一种实用且计算高效的方法是采用经验拟合，以获得适用于达西尺度模拟的可处理函数。这些发展有望提高真实条件下油田尺度模拟的预测能力和准确性。

5. 结论

我们提出了一种尺度升级工作流程，用于量化表面活性剂/全氟和多氟烷基物质相关界面性质（即界面张力和接触角）的孔隙尺度变化以及孔隙棱角度如何影响达西尺度两相流和表面活性剂/全氟和多氟烷基物质迁移。该工作流程包括四个关键步骤：(1) 在给定毛细压力和界面张力（即表面活性剂/全氟和多氟烷基物质类型及浓度）的条件下，计算非棱角或棱角孔隙中的流体–流体构型；(2) 确定指定毛细压力下毛细管束中的流体–流体分配；(3) 使用毛细管束模型，推导两相流性质（例如作为饱和度函数的毛细压力、相对渗透率和流体–流体界面面积）；(4) 将这些性质耦合到达西尺度瞬态两相流和表面活性剂/全氟和多氟烷基物质运移模型中。该孔隙尺度至达西尺度的尺度升级工作流程为研究不同多孔介质中瞬态两相流与表面活性剂/全氟和多氟烷基物质迁移过程之间的复杂相互作用提供了一种机制性工具。

我们的建模研究表明，两相流性质与界面张力（或表面活性剂/全氟和多氟烷基物质的类型及浓度）以及孔隙结构（即孔隙几何形状和尺寸分布）之间存在非单调和/或非线性关系。这些新的两相流性质通过模型预测的含表面活性剂流体在真实多孔介质样品（如石英砂）中的毛细压力-饱和度曲线与实验测量结果高度吻合，得到了验证。此外，我们将这些两相流性质耦合到一个通用两相流模型中，用于模拟示例性类表面活性剂污染物（全氟和多氟烷基物质）在非饱和土柱（如包气带浅层土壤）中的迁移。

模型模拟结果表明，在具有圆柱形孔隙的非饱和土壤中，较低的含水饱和度和较大的气–水界面面积会显著延缓全氟和多氟烷基物质向下迁移；而角形孔隙则通过提高含水饱和度并减小气–水界面面积，增强全氟和多氟烷基物质的滞留。这些发现凸显了孔隙棱角度对全氟和多氟烷基物质滞留行为的关键作用。

除已展示的全氟和多氟烷基物质体系外，该框架还提供了一种通用工具，可将孔隙尺度物理与连续尺度建模联系起来，以支持环境和能源领域多相系统的预测与管理，并有望应用于污染物迁移、提高石油采收率、地下 CO_2/H_2 储存及其他相关问题。

6. 致谢

作者感谢亚利桑那大学的 Wenqian Zhang 先生和 Shujie Guo 女士就单个孔隙中的全氟和多氟烷基物质改性的界面张力和接触角问题进行讨论。

附录A. 角形孔隙半个角隅内流体的渗透率

由下式给出 i^{th} 半个角隅$\tilde{g}_{\alpha,\ i}$ 内润湿相的无量纲导流能力

$$\tilde{g}_{\alpha,i} = \exp\left(\frac{m_1\tilde{G}_{\alpha,i}^2 + m_2\tilde{G}_{\alpha,i} + m_3 + 0.02\sin(\beta_i - \pi/6)}{1/4/\pi - \tilde{G}_{\alpha,i}} + 2\ln\tilde{A}_{\alpha,i}\right), \tag{A.1}$$

其中，$m_1 = -18.2066$、$m_2 = 5.88287$和 $m_3 = -0.351809$是拟合˜ ˜参数（Patzek和Kristensen，2001年），$A_{\alpha,\ i}$ 和$G_{\alpha,\ i}$ 分别是面积和

单位弯月面-˜顶点距离下角隅中润湿相区域的形状因子（即$l_{\alpha,\ i}=1$）。$A_{\alpha,\ i}$ 的表达式为

$$\tilde{A}_{\alpha,i}=\left[\frac{\sin\beta_i}{\cos(\theta+\beta_i)}\right]^2\left[\frac{\cos\theta\cos(\theta+\beta_i)}{\sin\beta_i}+\theta+\beta_i-\frac{\pi}{2}\right], \tag{A.2}$$

˜和 $G_{\alpha,\ i}$ 由下式给出

$$\tilde{G}_{\alpha,i}=\frac{\tilde{A}_{\alpha,i}}{4\left[1-(\theta+\beta_i-\pi/2)\sin\beta_i/\cos(\theta_i+\beta)\right]^2}. \tag{A.3}$$

附录 B。孔径分布

图 B.1 展示了第 3.1 节和第 3.2 节中模拟的两种多孔介质的孔径分布。

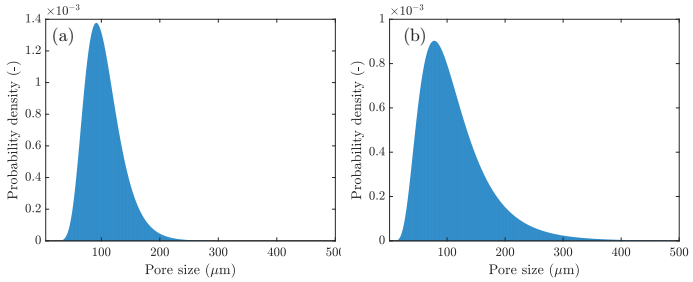

图 B.1：多孔介质的孔径分布，其中（a）的平均孔径为 100μm，归一化标准差为 0.3；（b）的平均孔径为 100μm，归一化标准差为 0.5。

附录 C。圆柱形孔隙多孔介质中相对渗透率和流体–流体界面面积随饱和度的变化

图 C.2 展示了在 3.1 中模拟的具有圆柱形孔隙的多孔介质中，相对渗透率和流体–流体界面面积随饱和度的变化。

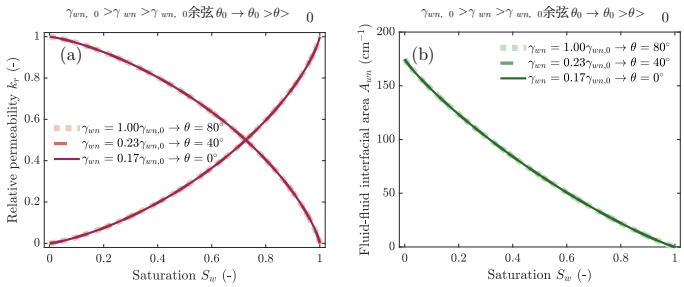

图 C.2：界面张力（γ_{wn}）对多孔介质中圆柱形孔隙内相对渗透率和流体–流体界面面积的影响，这些变量是饱和度的函数。以近中性润湿条件（例如，本征接触角 θ_0 为 80°）作为示例。我们给出了接触角变为 0 并保持不变时的 γ_{nw} 范围内的曲线。请注意， γ_{wn} 是表面活性剂效应的一个指标，即较小的 γ_{wn} 对应于界面活性更强的表面活性剂和/或更高的表面活性剂浓度。

附录D. 显式表达式和闭式表达式的准确性

图 D.3 通过与毛细管束模型进行比较，展示了对两相流性质的显式表达式和闭式表达式的评估结果。

附录E. 流动与传输变量的时间和空间变化

附录F. 实验验证的参数

参考文献

Abriola, L.M., Dekker, T.J., Pennell, K.D., 1993年。表面活性剂强化土柱中残余十二烷的增溶。2. 数学建模。《环境科学与技术》27, 2341–2351。

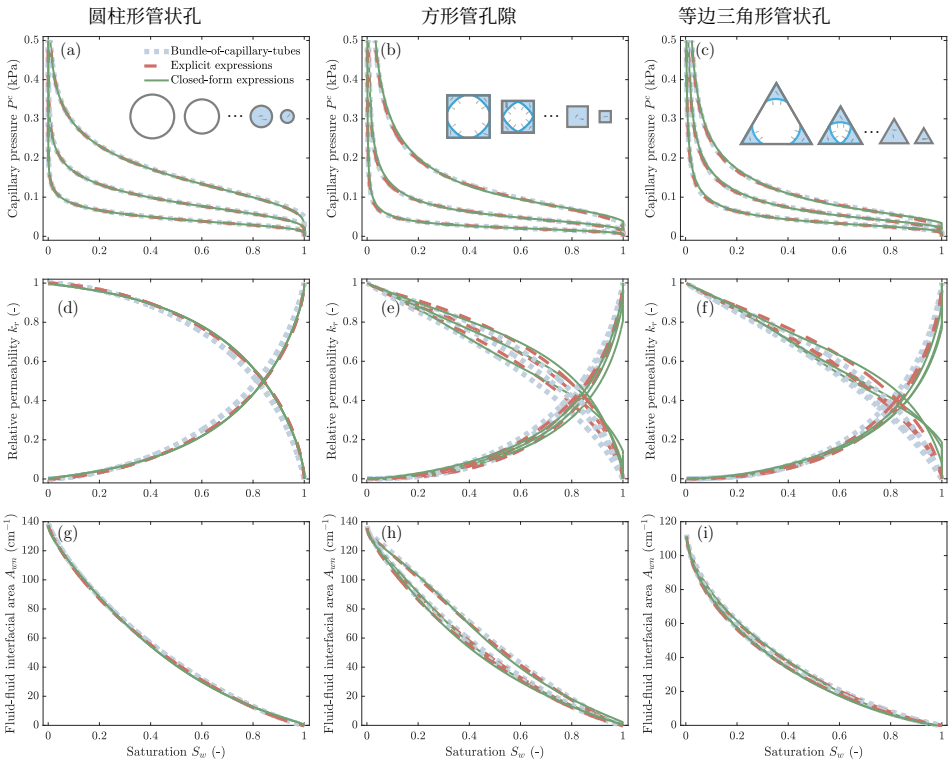

图 D.3：以毛细管束模型为基准，对（a–c）毛细压力–饱和度曲线、（e–f）相对渗透率–饱和度曲线以及（g–h）流体-流体界面面积–饱和度曲线的显式表达式和闭式表达式进行评估。研究了具有圆柱形孔隙、方形管孔隙和等边三角形管状孔的多孔介质。以近中性润湿条件（例如，本征接触角为 80°）为例。对于每种孔隙几何形状，展示了三种示例界面张力下的曲线（γ_{wn}）：圆柱形孔隙对应 $\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\,0} = 0.22$、0.1 和 0.05（即 $\theta = 40°$、 0° 和 0°）；方形管孔隙对应 $\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\,0} = 0.41$、0.18 和 0.05（即 $\theta = 65°$、 20° 和 0°）；等边三角形管状孔对应 $\gamma_{wn}/\gamma_{wn,\,0} = 0.51$、0.25 和 0.05（即 $\theta = 70°$、 45° 和 0°）。采用完整对数正态孔隙尺寸分布。孔隙尺寸的均值和归一化标准差分别为 100 μm 和 0.5。

Al-Raoush, R.I., 2009年。润湿性对残余非水相液体孔隙尺度特征的影响。《环境科学与技术》

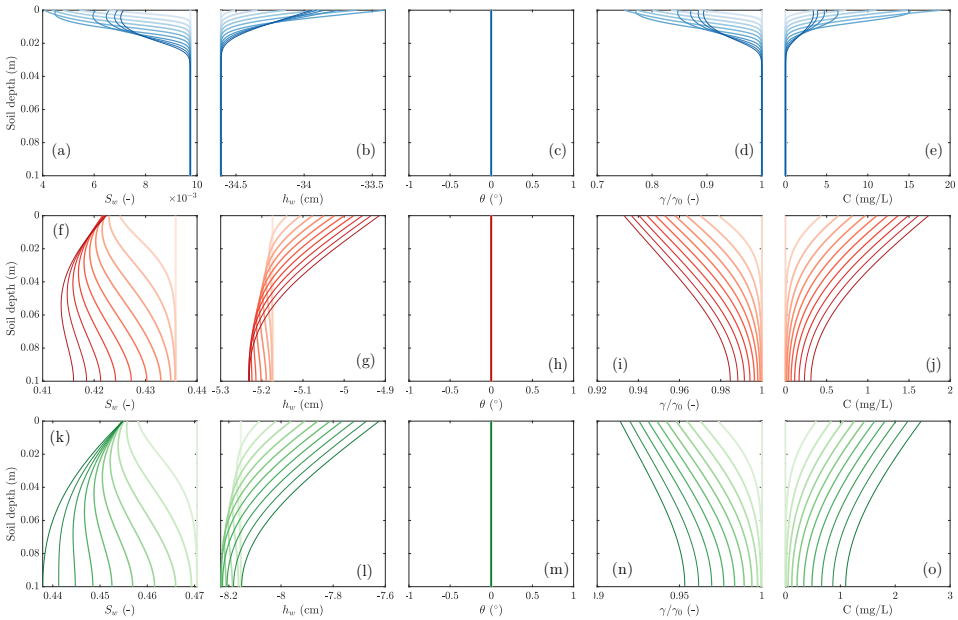

图 E.4：非饱和土柱中含水饱和度（S_w）、水压力水头（h_w）、接触角（θ）、界面张力（γ，其以纯水的界面张力（ γ_0）归一化）以及水相 PFOS 浓度（C_{aq}）的时间和空间变化。我们展示了 PFOS 浓度为 100 mg/L、完全亲水条件（$\theta_0 = 0°$）下三种孔隙几何形状的模拟结果，包括圆柱形管（顶行）、方形管（中行）和三角形管（底行）。对于具有圆柱形孔隙的多孔介质，我们展示了 0 至 4 小时、时间间隔为 0.4 小时的剖面；对于具有角形孔隙的多孔介质，则展示了 0 至 2 小时、时间间隔为 0.2 小时的剖面。线条逐渐变深，以表示不断推进的模拟时间。

43, 4796–4801。

Bastidas, A.M.P.，2016。渥太华 F-65 砂特性表征。加利福尼亚大学戴维斯分校。

Bhattacharjee, D.、Ramon, G.Z.、Edery, Y.，2025年。表面活性剂吸附导致的侵入

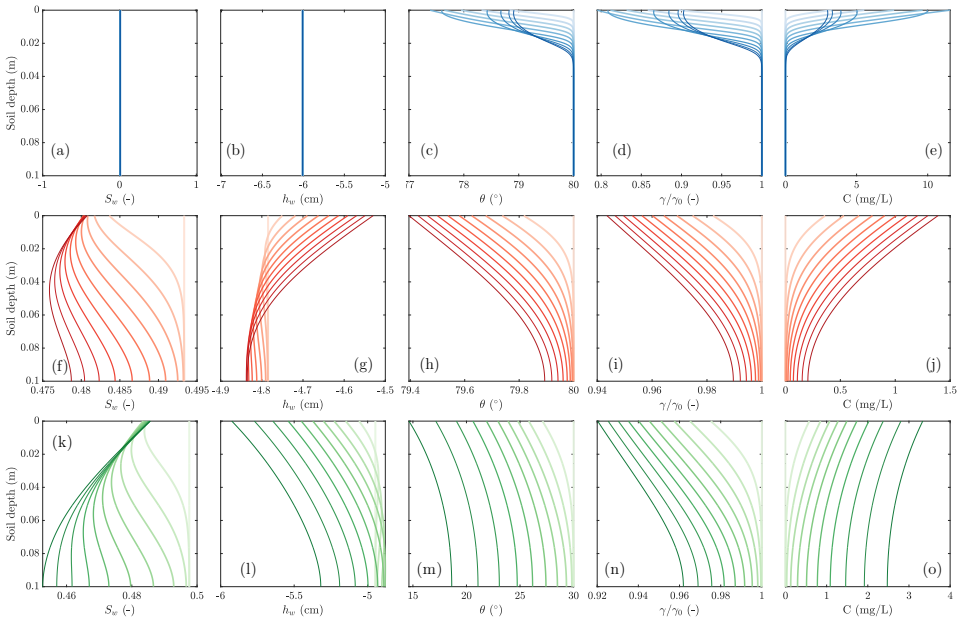

图 E.5：非饱和土柱中含水饱和度（S_w）、水压力水头（h_w）、接触角（θ）、界面张力（γ，以纯水的界面张力 γ_0 归一化）以及水相 PFOS 浓度（C_{aq}）随时间和空间的变化。我们展示了 PFOS 浓度为 100 mg/L、处于弱水湿条件（$\theta_0 = 80°$）下三种孔隙几何形状的模拟结果，包括圆柱形管（上排）、方形管（中排）和三角形管（下排）。对于具有圆柱形孔隙的多孔介质，我们展示了 0 至 4 小时、时间间隔为 0.4 小时的剖面；对于具有角形孔隙的多孔介质，则展示了 0 至 2 小时、时间间隔为 0.2 小时的剖面。线条颜色逐渐加深，表示模拟时间不断推进。

模式在异常孔隙分布中的演化：质量传递和拉普拉斯压力的作用。arXiv 预印本 arXiv:2505.13464。

Blunt, M.J., M.D. Jackson, M. Piri, P.H. Valvatne, 2002年。多相流孔隙网络模型的详细物理机制、预测能力及宏观后果。《水资源进展》25, 1069–1089。

表 F.1：用于推导 F-70渥太华砂孔径分布的范·根努赫滕（VG）模型参数（θ_r、 θ_s、 n 和 α_{VG}），以及用于预测含表面活性剂流体毛细压力-饱和度曲线的参数。所有参数均报告于 Karagunduz 等人（2001年）的研究中。请注意，原始文献误将表面活性剂浓度为 0.075 g/L 时的 VG 参数标为 0.050 g/L。此处给出了 0.075 g/L 对应的修正数值。

表面活性剂浓度	参数	Unit	数值
0 克/升	θ_s	厘米³/厘米³	0.3520
	θ_r	厘米³/厘米³	0.00008
	n	-	3.6762
	α_{VG}	Pa^{-1}	4.1966
	γ	$\mathrm{N/m}$	0.072
	θ	$^\circ$	40.7
0.075 克/升	θ_s	厘米³/厘米³	0.3570
	θ_r	厘米³/厘米³	0.00008
	n	-	4.5561
	α_{VG}	Pa^{-1}	4.7688
	γ	$\mathrm{N/m}$	0.0379
	θ	$^\circ$	16.2
0.15 克/升	θ_s	厘米³/厘米³	0.3495
	θ_r	厘米³/厘米³	0.00007
	n	-	3.6070
	α_{VG}	Pa^{-1}	6.0542
	γ	$\mathrm{N/m}$	0.0335
	θ	$^\circ$	13.1

Brusseau, M.L., El Ouni, A., Araujo, J.B., Zhong, H., 2015年。测量非饱和多孔介质中气–水界面面积的新方法。《Chemosphere》127, 208–213。

Brusseau, M.L., Guo, B., 2024年。全氟和多氟烷基物质的气相输运：过程、建模及影响。《Science of the Total Environment》947, 174644。

Brusseau, M.L., Peng, S., Schnaar, G., Murao, A., 2007. 测量空气-水

界面面积：采用X射线显微断层成像和界面分配示踪剂试验。《环境科学与技术》41，1956–1961年。

Chaturvedi, K.R., Bajpai, S., Trivedi, J., Sharma, T., 2022年。用于多孔介质流度控制和氢地下储存的空气泡沫：一项实验研究。《能源与燃料》36, 5036–5046。

Chen, S., Guo, B., 2023年。水–非饱和多孔介质中全氟和多氟烷基物质迁移的孔隙尺度建模：薄水膜中的气–水界面吸附与质量迁移过程。《水资源研究》59, e2023WR034664。

Chen, S., Jiang, J., Guo, B., 2021年。孔隙几何形状和非均质表面润湿性对页岩纳米孔网络中纳米限域相行为的影响，载于：SPE/AAPG/SEG非常规资源技术会议，URTEC。第 D011S010R004 页。

Chen, S., Qin, C., Guo, B., 2020年。多孔介质中两相流和相变的全隐式动态孔隙网络建模。《水资源研究》56, e2020WR028510。

Desai, F., Demond, A., Hayes, K., 1991年。表面活性剂吸附对毛细压力–饱和度关系的影响。技术报告。密歇根大学，安娜堡，密歇根州（美国）。土木与环境工程系。

Diamantopoulos, E., Durner, W., 2013年。考虑接触角变化及其对滞后现象影响的土壤水力特性物理模型。《水资源进展》59，169–180。

Diamantopoulos, E., Durner, W., 2015年。基于具有对数正态尺寸分布的角形孔隙的水力特性闭式模型。非饱和带期刊14，vzj2014–07。

Dong, M., Chatzis, I., 1995。润湿液体沿方形毛细管角隅的吸入与流动。《胶体与界面科学》172，278–288。

Dullien, F.A., 2012。多孔介质：流体输运与孔隙结构。学术出版社。

Dupré, A., Dupré, P., 1869。热的机械理论。Gauthier-Villars。

El Ouni, A., Guo, B., Zhong, H., Brusseau, M.L., 2021年。混溶驱替界面示踪剂法测量气-水界面面积的有效性检验：独立基准测试与数学建模。《Chemosphere》263，128193。

Fatt, I., 1956。多孔介质的网络模型。《美国采矿、冶金与石油工程师学会汇刊》207，144–181。

Føyen, T., Brattekås, B., Fernø, M., Barrabino, A., Holt, T., 2020年。采用 CO_2 泡沫提高 CO_2 储存能力。《国际温室气体控制期刊》96, 103016。

Ge, W., Chen, Y., Fan, Y., Zhu, Y., Liu, H., Song, L., Liu, Z., Lian, C., Jiang, H., Li, C., 2022年. 在带电电极-电解质界面动态形成的表面活性剂组装体促进 CO_2 电还原。《美国化学会志》144, 6613–6622.

Guo, B., Zeng, J., Brusseau, M.L., 2020年. 一种用于预测包气带中全氟和多氟烷基物质（PFAS）释放、迁移和滞留的数学模型。《水资源研究》56, e2019WR026667.

Hazlett, R., 1995年。储层岩石微观断层成像图像中毛细力主导的驱替模拟。《多孔介质中的传输》20，21–35。

Hilpert, M., Miller, C.T., 2001年。完全润湿多孔介质中排驱的基于孔隙形态的模拟。《水资源进展》24，243–255。

Jiang, H., Guo, B., Brusseau, M.L., 2020年a。含有微观尺度表面粗糙度的变饱和多孔介质中流体-流体界面面积的孔隙尺度建模。《水资源研究》56，e2019WR025876。

Jiang, H., Guo, B., Brusseau, M.L., 2020年b。利用界面分配示踪剂试验的测量值，表征微观尺度表面粗糙度对多孔介质中不混溶流体及界面面积的影响。《水资源进展》146，103789。

Karagunduz, A., Pennell, K.D., Young, M.H., 2001年。非离子表面活性剂对非饱和土壤持水特性的影响。《美国土壤科学学会会刊》65，1392–1399。

Lake, L.W., 1989年。《提高石油采收率》。新泽西州奥尔德塔潘；Prentice Hall Inc.

Lan, T., Hu, R., Su, X.N., Yang, Z., Chen, Y.F., 2025年。毛细

不同润湿条件下多孔介质中的压力-饱和度曲线尺度缩放。《岩石力学与岩土工程学报》。

Leverett, M., 1941年。《多孔固体中的毛细管行为》。《美国采矿、冶金与石油工程师学会汇刊》142, 152–169。

Li, Y., Sanfilippo, J.E., Kearns, D., Yang, J.Q., 2022年。产表面活性剂细菌枯草芽孢杆菌和荧光假单胞菌诱导的角隅流。《微生物学前沿》10, e03233–22。

Liao, S., Arshadi, M., Woodcock, M.J., Saleeba, Z.S., Pinchbeck, D., Liu, C., Cápiro, N.L., Abriola, L.M., Pennell, K.D., 2022年。残留非水相液体（NAPL）对全氟烷基物质迁移与滞留的影响。《环境科学与技术》56, 7976–7985。

Maroli, A.S., Zhang, Y., Lubiantoro, J., Venkatesan, A.K., 2024年。表面活性剂强化混凝和絮凝可提高全氟烷基物质从地表水中的去除率。《环境科学：进展》3, 1714–1721。

Martys, N.S., Chen, H., 1996年。采用格子玻尔兹曼方法模拟复杂三维几何结构中的多组分流体。《物理评论E》53，743。

Millington, R., Quirk, J., 1961年。多孔固体的渗透率。《法拉第学会会刊》57，1200–1207。

Or, D., Tuller, M., 1999年。变饱和多孔介质中的液体滞留与界面面积：从单孔到样品尺度模型的尺度放大。《水资源研究》35，3591–3605。

Øren, P.E., Bakke, S., 2003。Berea砂岩的重建及润湿性效应的孔隙尺度建模。《石油科学与工程杂志》39，177–199。

Patzek, T.W., 2001年。排驱和吸入完整孔隙网络模拟器的验证。《SPE期刊》6，144–156。

Patzek, T.W., Kristensen, J.G., 2001年。非圆形毛细管水力传导率的形状因子关联式：II. 两相蠕动流。《胶体与界面科学杂志》236，305–317。

Pope, G., Nelson, R., 1978。一种化学驱组分模拟器。《石油工程师学会期刊》18，339–354。

Qin, C.Z., van Brummelen, H., 2019。一种用于多孔介质中自发吸入的动态孔隙网络模型。《水资源进展》133，103420。

Raeini, A.Q., Blunt, M.J., Bijeljic, B., 2012。采用流体体积法在孔隙尺度模拟多孔介质中的两相流。《计算物理学杂志》231，5653–5668。

Reeves, P.C., Celia, M.A., 1996. 孔隙尺度网络模型揭示的毛细压力、饱和度与界面面积之间的函数关系。《水资源研究》32, 2345–2358。

Rose, W., Bruce, W., 1949. 石油储层岩石中毛细管特征的评估。《石油技术杂志》1, 127–142。

Silva, J.A.K., Šimůnek, J., McCray, J.E., 2020年。用于模拟包气带中全氟和多氟烷基物质迁移的改进版HYDRUS模型。《Water》12，2758。

Smith, J.E., Gillham, R.W., 1994。浓度依赖型表面张力对水流动及溶解有机化合物迁移的影响：一种基于压力水头的公式和数值模型。《水资源研究》30，343–354。

Tokunaga, T.K., Wan, J., Jung, J.W., Kim, T.W., Kim, Y., Dong, W., 2013年。砂中超临界 CO_2与盐水的毛细压力和饱和度关系：高压 $P_c(S_w)$ 控制器/测量仪测量值及毛细尺度预测。《水资源研究》49卷，4566–4579。

Tuller, M., Or, D., 2001年。非饱和多孔介质的导水率：棱角状孔隙空间中的液膜流和角隅流。《水资源研究》37卷，1257–1276。

Tuller, M., Or, D., Dudley, L.M., 1999年。多孔介质中的吸附和毛细凝结：角形孔隙中的液体滞留与界面构型。《水资源研究》35卷，1949–1964。

P.H. Valvatne, M. Piri, Lopez, X., Blunt, M.J., 2005。单相流和多相流的预测性孔隙尺度建模。《多孔介质中的传输》58卷，23–41。

Wang, S., Tokunaga, T.K., Wan, J., Dong, W., Kim, Y., 2016. 石英砂和碳酸盐砂中的毛细压力—饱和度关系：关联毛细作用与润湿性对空气、油和超临界 CO_2 捕集影响的局限性。《水资源研究》52, 6671–6690。

Wijnhorst, R., de Goede, T.C., Bonn, D., Shahidzadeh, N., 2020年。表面活性剂

效应对方形毛细管中毛细上升和指状结构形成动力学的影响。朗缪尔 36, 13784–13792。

Yang, W., Brownlow, J.W., Walker, D.L., Lu, J., 2021年。表面活性剂辅助润湿性改变对非混相驱替的影响：一项微流控研究。《水资源研究》57, e2020WR029522。

Young, T., 1805年。关于流体内聚力的论文。《伦敦皇家学会会刊》第一辑1，171–172。

Zeng, J., Guo, B., 2021年。包气带中全氟和多氟烷基物质迁移与淋洗的多维模拟：表面活性剂诱导流和地下非均质性的影响。《水资源进展》155, 104015。