

MODELO DE TRANSPORTE REACTIVO MULTICOMPONENTE BAJO CONDICIONES SIMULTÁNEAS DE CINÉTICA Y EQUILIBRIO EN ACUÍFEROS.

C.A. Blanco & D.A. Barajas

Universidad Industrial de Santander, Carrera. 27 – Calle 9, Ciudad Universitaria. Bucaramanga, Santander.

L.D. Donado*

Universidad Nacional de Colombia – Sede Bogotá, Av. NQS 45-03 Ciudad Universitaria, Laboratorio de Hidráulica, Bogotá, D.C.

* Email de correspondencia: lddonadog@bt.unal.edu.co

Resumen: Esta investigación presenta una aplicación de la solución numérica del transporte reactivo multicomponente en un acuífero confinado bajo condiciones de flujo estacionario. Se analiza un problema de dos reacciones, una instantánea y otra lenta, respecto al flujo de agua y los procesos físicos del movimiento de solutos, asumiendo que el acuífero tiene características físicas homogéneas y no presenta variación temporal y espacial de la temperatura. Tomando como base la metodología propuesta por Molins et al. (2004), y Donado et al., (en preparación), se realiza el desacople del sistema de transporte reactivo mediante la definición una componente conservativa y una componente cinética, que permiten separar las reacciones cinéticas de las de equilibrio, trans-formando el problema en la solución de dos ecuaciones diferenciales parciales. Debido a la alta no linealidad que presentan tales ecuaciones, se planteó para su manejo un algoritmo predictor-corrector, el cual permite encontrar una solución numérica por el método de diferencias finitas.

Palabras Clave: hidrogeología, transporte reactivo de solutos, cinética química, tasas de reacción

Abstract: This research presents a numerical solution of the multicomponent reactive transport problem in a two-dimensional saturated porous media under steady flow conditions. The solved problem is a system with two simultaneous reactions, one instantaneous and another slow relative to the groundwater flow and the physical processes of solute transport, assuming that the aquifer is physically homogeneous and does not exhibit any temporal or spatial variations in temperature. Based on the methodology proposed by Molins et al. (2004), and Donado et al. (in preparation), the reactive transport system is decoupled by defining two linear combinations of the concentrations of the reacting species, known as the conservative and kinetic components, which allow to separate the kinetic reaction from the equilibrium one, rewriting the problem in terms of two partial differential equations. Given the high nonlinearity of the resulting equations, a predictor-corrector algorithm is proposed, which makes it possible to obtain a numerical solution using the finite differences method.

Keywords: hydrogeology, reactive solute transport, chemical kinetics, reaction rate.

INTRODUCCIÓN

Los medios naturales presentan gran variedad de especies disueltas en el agua, provocando que el estudio del movimiento de cada una de ellas tenga en cuenta la hidrodinámica de las demás. A esto se le conoce como transporte reactivo, el cual presenta gran complejidad en su solución por la gran cantidad de ecuaciones diferenciales parciales involucradas (Saaltink et al. 1998). El transporte multicomponente puede ser analizado bajo tres posibilidades, según las reacciones que relacionan el comportamiento de las especies: (i) cuando solo se presentan reacciones instantáneas, es decir, que están gobernadas por condiciones de equilibrio químico donde la variación de la tasa de reacción está definida únicamente en función del tiempo y del espacio (e.g., De Simoni et al. 2005), (ii) cuando solo se presentan reacciones lentas, es decir reacciones bajo condiciones de cinética química, donde la tasa de reacción se encuentra definida en función del tiempo, del espacio, además de las concentraciones de las especies acuosas, propiedades físicas y la constante de equilibrio (e.g. Sanchez-Vila et al. 2007), y (iii) finalmente el caso más importante, el que se encuentra en el ambiente subsuperficial, donde se presentan simultáneamente reacciones en equilibrio y cinética química.

En el proceso de transporte reactivo multicomponente, donde se tiene simultaneidad de reacciones bajo condiciones de cinéticas y de equilibrio químico, se deben considerar los efectos de advección y dispersión, relacionados por el número adimensional de Péclet, cociente del tiempo característico del proceso de dispersión τ_d y el tiempo característico del proceso de advección τ_a :

$$Pe = \tau_d / \tau_a \quad (1)$$

Para un valor de Pe menor que la unidad, toma mayor importancia el fenómeno difusivo dentro del transporte, haciendo que el movimiento del soluto este gobernado por el gradiente de concentraciones de las especies acuosas que interactúan en el medio poroso saturado y a su vez promoviendo la mezcla entre especies. Si en cambio se tiene un valor de Pe mayor que la unidad, la importancia migra al efecto advectivo dentro del transporte, donde el movimiento es gobernado por un gradiente hidráulico que arrastra el soluto contaminante a través del medio, generando una variación rápida de las concentraciones de las especies acuosas presentes dentro del acuífero.

El transporte de solutos conservativos ha sido ampliamente estudiado y su comportamiento modelado mediante aproximaciones de tipo fickiano. La más conocida de estas aproximaciones es la ecuación de advección-dispersión (ADE, por sus siglas en inglés) (e.g. Bear, 1972; Freeze y Cherry, 1979; Domenico & Schwartz, 1990). El transporte de solutos reactivos presenta complicaciones adicionales que no son adecuadamente modeladas por el modelo ADE, ya que los solutos interactúan entre sí y con el medio natural. Una forma de caracterizar el transporte reactivo es adicionando un término fuente/sumidero a la ADE para representar de una manera más acertada la reacción.

Para realizar la aproximación numérica de las ecuaciones diferenciales parciales no lineales no homogéneas del modelo advección-dispersión-reacción, se adoptó la metodología de expansión propuesta por Sánchez-Vila en la cual la escala de tiempo de reacción química τ_r y de transporte hidrodinámico τ_d están

relacionadas por el número adimensional de Damköhler (e.g. Knapp, 1989):

$$Da = \tau_d / \tau_r \quad (2)$$

Para relacionar las reacciones cinéticas con el tiempo de transporte es necesario expresar el tiempo de transporte hidrodinámico como el tiempo difusivo, para que el sistema se convierta en un sistema lento hidrodinámicamente hablando.

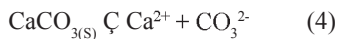
A partir del planteamiento propuesto por Donado et al., (en preparación), esta investigación presenta una aproximación numérica de la solución de la ecuación diferencial no lineal no homogénea para el caso de un acuífero con diferentes puntos de inyección y una barrera semipermeable (GDR MoMaS, 2008). Las inyecciones consisten de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, buscando la precipitación inmediata de yeso y la lenta disolución de la calcita. Se planteó la solución mediante el método de diferencias finitas simples con tendencia central para el espacio y de tendencia hacia adelante para el tiempo y el método de Crank-Nicholson (Carnahan et al., 1979) en búsqueda de minimizar la inestabilidad numérica de los resultados.

MODELO MATEMÁTICO

La interacción entre las especies del sistema puede ser descrita en términos de dos reacciones, una reacción cinética y otra en equilibrio. Dado que la situación que se pretende modelar busca la precipitación inmediata de yeso y la lenta disolución de la calcita, se tiene que las reacciones a modelar son las siguientes:
Reacción en equilibrio:



Reacción cinética:



El modelo matemático de reacción es por tanto:

$$C_1 + C_2 \rightleftharpoons C_4^{(S)} \quad (5)$$

$$C_1 + C_3 \rightleftharpoons C_5^{(S)} \quad (6)$$

donde el sistema está conformado por tres especies acuosas con actividad variable y dos especies minerales con actividad fija.

El transporte de las especies acuosas está definido por las ecuaciones de balance de masas

$$\partial \partial c_1 / \partial t = L(c_1) - r_e - r_k(c_1, c_3) \quad (7)$$

$$\partial \partial c_2 / \partial t = L(c_2) - r_e \quad (8)$$

$$\partial \partial c_3 / \partial t = L(c_3) - r_k(c_1, c_3) \quad (9)$$

donde θ es la porosidad del medio y r_e , r_k son las tasas de reacción en equilibrio y cinética, respectivamente. $L(ci)$ es el operador lineal de transporte, que asocia

los fenómenos advectivo y difusivos del transporte, definido por:

$$L(c_i) = \mathbf{q} \cdot \nabla (c_i) + \nabla \cdot (\theta \mathbf{D} \nabla c_i) \quad (10)$$

donde la tasa de flujo específico es representada por el vector \mathbf{q} y el tensor de dispersión hidrodinámica está representado por \mathbf{D} , definido para acuíferos bidimensionales como

$$\mathbf{D} = \begin{bmatrix} D_L & 0 \\ 0 & D_T \end{bmatrix} \quad (11)$$

donde D_L y D_T son las componentes longitudinal y transversal de dispersión hidrodinámica, respectivamente.

Con el fin de solucionar el sistema de ecuaciones (7) a (9), se desacoplan las condiciones cinéticas de las de equilibrio mediante la definición de combinaciones lineales de las especies que interactúan en el medio, también denominadas componentes (Molins et al., 2004). Para el problema en cuestión se definen dos componentes, una componente conservativa u y una componente cinética u_k , dadas por

$$u = c_2 + c_3 - c_1 \quad (12)$$

$$u_k = c_3 - u = c_1 - c_2 \quad (13)$$

Una vez obtenidas las componentes del sistema, se reescriben las ecuaciones de transporte en función de la componente cinética, obteniendo:

$$\phi \frac{\partial u_k}{\partial t} = L\{u_k\} - r_k(u_k, u) \quad (14)$$

La relación entre la concentración de las especies está definida por la cinética de la reacción, así, para la reacción en equilibrio la constante de equilibrio define esta relación, esto es,

$$K_e^* = \alpha_1 \alpha_2 \Rightarrow \alpha_2 = K_e^* / \alpha_1 \quad (15)$$

donde K_e^* es la constante de equilibrio de la reacción en equilibrio y α_i es la actividad de cada especie. Para la reacción cinética, la relación entre las concentraciones puede escribirse como

$$r_k = -S k_0 \left(1 - \frac{\alpha_1 \alpha_2}{K_k^*} \right) \quad (16)$$

donde S es la superficie específica reactiva del mineral, k_0 es la tasa constante de formación del mineral y K_k^* es la constante de equilibrio de la reacción cinética. Este trabajo asume los coeficientes de actividad de las especies acuosas como constantes, por lo que las anteriores relaciones asocian de manera equivalente las concentraciones c_i de las especies introduciendo constantes de equilibrio K_e y K_k .

Teniendo definidos los parámetros que gobiernan el transporte de solutos contaminantes, se definen ecuaciones con las cuales se calculan las concentraciones de las especies involucradas en función de la componente cinética a partir de las ecuaciones (13) y (15):

$$c_1 = f(u_k) = \frac{u_k}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{u_k^2 + 4K_e} \quad (17)$$

$$c_2 = f(u_k) = -\frac{u_k}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{u_k^2 + 4K_e} \quad (18)$$

Adicionalmente, se define una ecuación que permita calcular la tasa de reacción cinética como función de las componentes combinando las ecuaciones (13), (16) y (17):

$$r_k = -Sk_u \left(1 - \frac{u_k - u}{2} \left[u_k + \sqrt{u_k^2 + 4K_e} \right] \right) \quad (19)$$

Tomando la ecuación de la tasa de reacción en función de las componentes (16) y rempazándola en la ecuación de balance de masa de las especies relacionadas en la reacción en equilibrio, se obtiene una expresión para calcular la tasa de reacción en equilibrio:

$$r_e = \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \nabla^T u_k \mathbf{D} \nabla u_k + r_k \left(\frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) \quad (20)$$

o para medios homogéneos,

$$r_e = \frac{\partial^2 c_1}{\partial u_k^2} \left[D_L \left(\frac{\partial u_k}{\partial x} \right)^2 + D_T \left(\frac{\partial u_k}{\partial y} \right)^2 \right] + r_k \left(\frac{\partial c_1}{\partial u_k} - 1 \right) \quad (21)$$

Una vez planteado el modelo de solución de las ecuaciones diferenciales parciales que describen el comportamiento del soluto mientras es transportado en un medio poroso saturado, se hace necesario la adimensionalización de los parámetros característicos involucrados para facilitar el manejo matemático y ayudar en la realización de un paralelo comparativo entre los resultados obtenidos para cada una de las simulaciones.

La adimensionalización de los parámetros característicos se hace teniendo en cuenta que los mismos es-tán en función de las características físicas del medio (longitud característica l , el coeficiente de dispersión longitudinal D_L y la tasa media de flujo longitudinal q) y de las condiciones químicas de cada una de las reacciones (constantes de equilibrio K_e y K_k);

Tabla 1. Parámetros de adimensionalización.

Parámetro	Relación	
Tiempo adimensional	$t' = t / \tau_{d,L}$	(1)
Distancia adimensional	$x' = x/l, y' = y/l$	(2)
Tiempo característico de difusión	$\tau_{d,i} = l^2 / \theta D_i, i = L, T$	(3)
Tiempo característico de advección	$\tau_{a,i} = l / q_i, i = x, y$	(4)
Tiempo característico de reacción	$\tau_r = \sqrt{K_e} / Sk_0$	(5)
Dispersión adimensional	$B = D_T / D_L$	(6)
Velocidad adimensional	$A = q_y / q_x$	(7)
Número de Péclet	$Pe_i = \frac{\tau_{d,L}}{\tau_{a,i}} = \frac{q_i l}{\phi D_L}$	(8)
Número de Damköhler	$Da = \frac{\tau_{d,L}}{\tau_r} = \frac{\tau_{a,x}}{\tau_r} Pe_x$	(9)
Concentración adimensional	$c'_j = c_j / \sqrt{K_G}, j = 1, 2, 3$	(10)
Tasa de reacción adimensional	$r'_l = \tau_{d,L} r_l / \sqrt{K_G}, l = e, k$	(11)
Constante de equilibrio relativa	$K_r = K_e / K_k$	(12)

debido a la diferencia de órdenes de magnitud de las dos constantes de equilibrio, se propone trabajar con la media geométrica de las constantes, K_G .

En la tabla 1 se presenta el planteamiento de la adimensionalización usado para la aplicación de esta investigación. Como el método de solución planteado está directamente relacionado con las componentes del sistema reactivo, es necesario reescribir las ecuaciones diferenciales parciales que rigen el transporte del soluto dentro del medio poroso saturado

Para la presente aplicación, las ecuaciones adimensionales toman la forma

$$\phi \frac{\partial u'}{\partial t'} = -Pe_x \left(\frac{\partial u'}{\partial x'} + A \frac{\partial u'}{\partial y'} \right) + \frac{\partial^2 u'}{\partial x'^2} + B \frac{\partial^2 u'}{\partial y'^2} \quad (34)$$

$$\phi \frac{\partial u'_k}{\partial t'} = -Pe_x \left(\frac{\partial u'_k}{\partial x'} + \frac{\partial u'_k}{\partial y'} \right) + \frac{\partial^2 u'_k}{\partial x'^2} + B \frac{\partial^2 u'_k}{\partial y'^2} - r'_k \quad (35)$$

$$r'_k = -Da K_r^{1/4} \left(\frac{1}{\sqrt{K_r}} - c'_1 c'_3 \right) \quad (36)$$

$$r'_e = \left(\frac{\partial c'_1}{\partial u'_k} - 1 \right) r'_k + \frac{\partial^2 c'_1}{\partial u'_k^2} \left[\left(\frac{\partial u'_k}{\partial x'} \right)^2 + B \left(\frac{\partial u'_k}{\partial y'} \right)^2 \right] \quad (37)$$

Adicionalmente, para obtener una solución de las tasas de reacción es necesario determinar con anterioridad el campo vectorial de flujo específico de agua en el acuífero, para a partir de él calcular la variación espacial y temporal del número de Péclet. El campo vectorial de flujo específico se ha calculado en este trabajo utilizando el modelo de flujo de agua en medios porosos saturados y no saturados SIMFLUX (Barajas, 2008). Para la aplicación presentada se asume que tanto el agua como la matriz del acuífero son incompresibles y que el acuífero es homogéneo, isotrópico y se encuentra en estado saturado.

APLICACIÓN

Para la aplicación de la metodología propuesta, ésta investigación presenta un ejemplo de acuífero bidimensional saturado con dos medios de diferente porosidad ($\theta 1$ y $\theta 2$), donde el medio B de porosidad $\theta 2 = 0.12$ se coloca en la mitad del acuífero (medio A) de porosidad $\theta 1 = 0.24$ (GDR MoMaS, 2008). El acuífero presenta una afectación de un contaminante modelada como una inyección continua de una solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos.

Las soluciones al problema de transporte reactivo se han calculado asumiendo que la dispersión trans-versal es un 10 % de la dispersión longitudinal, (i.e. $D_T = 0.1 D_L$, según Fetter, 1999), o $B = 0.1$.

Para la aplicación de este modelo se plantea un acuífero de dimensiones 2.11×1 , donde se aplica una inyección continua en dos entradas de 0.11 de ancho ubicadas perpendicularmente entre sí, permitiendo la conformación de dos frentes de contaminante que serán transportados mientras sortean el obstáculo impuesto por el medio B de menor porosidad (Fig. 1).

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Según la metodología propuesta para esta

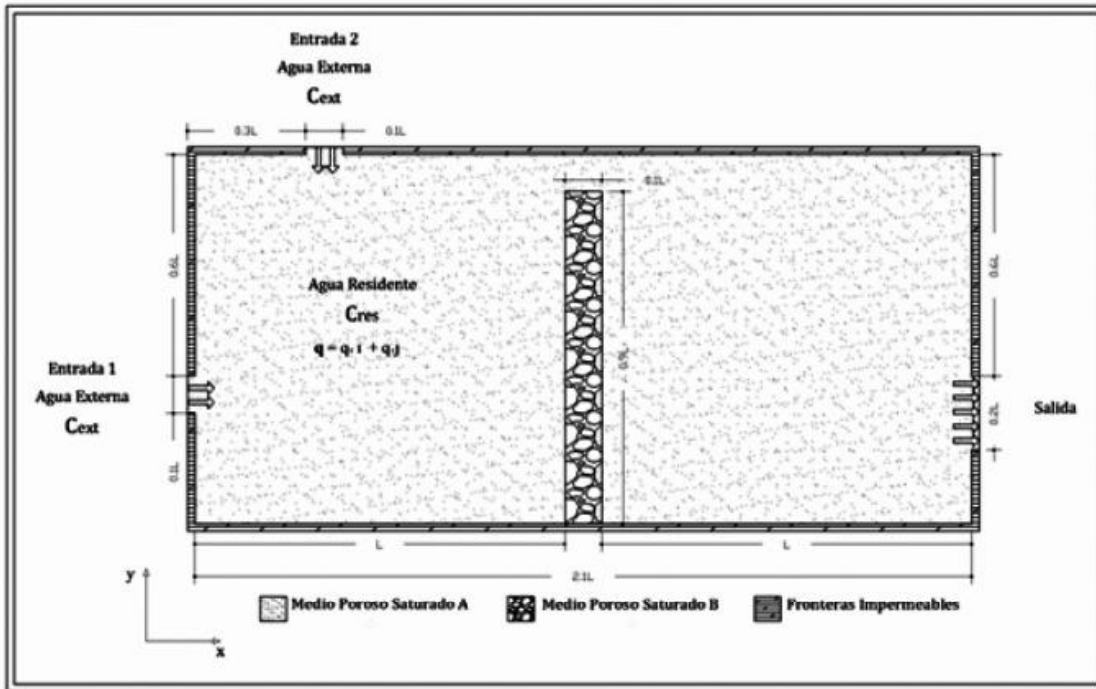


Figura 1. Geometría del acuífero y las inyecciones continuas de contaminante.

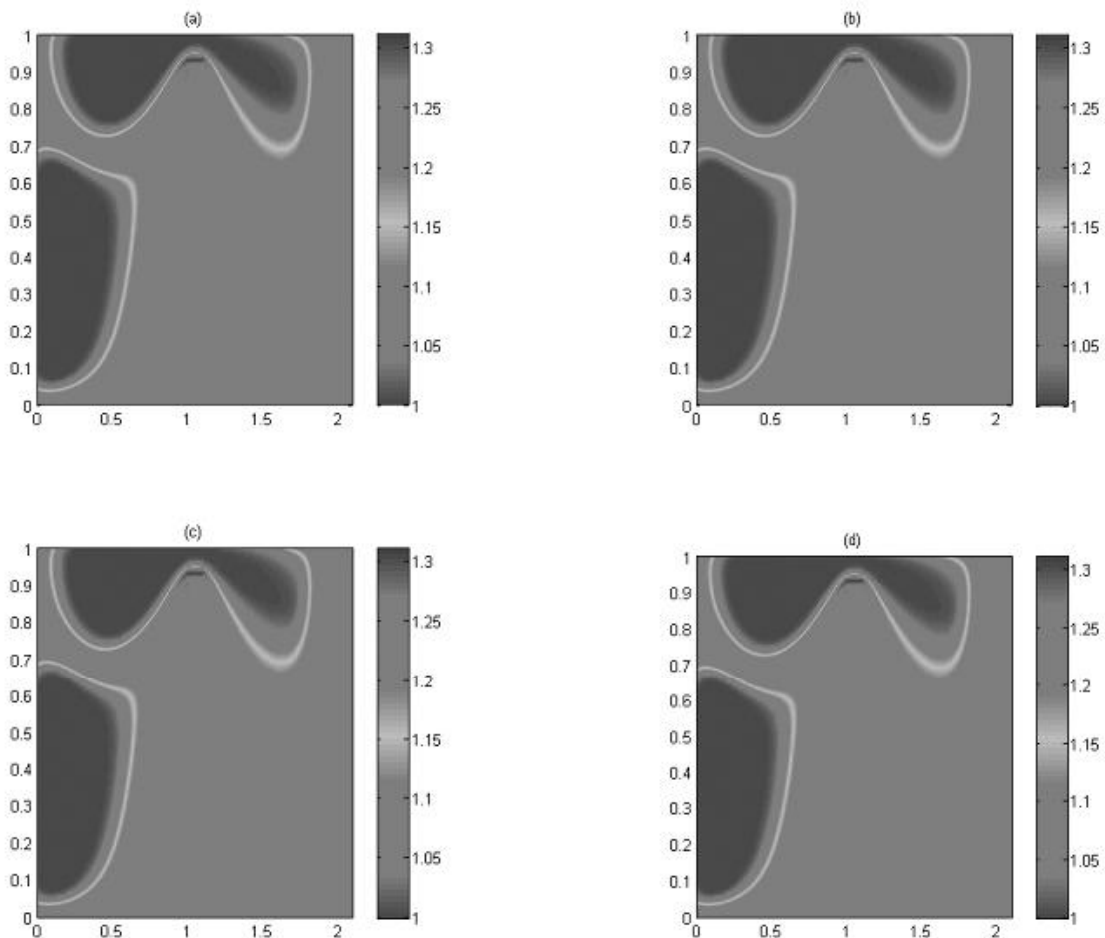


Figura 2. Concentración de Ca^{2+} para diferentes valores de Da y $Pex = 1000$. (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$.

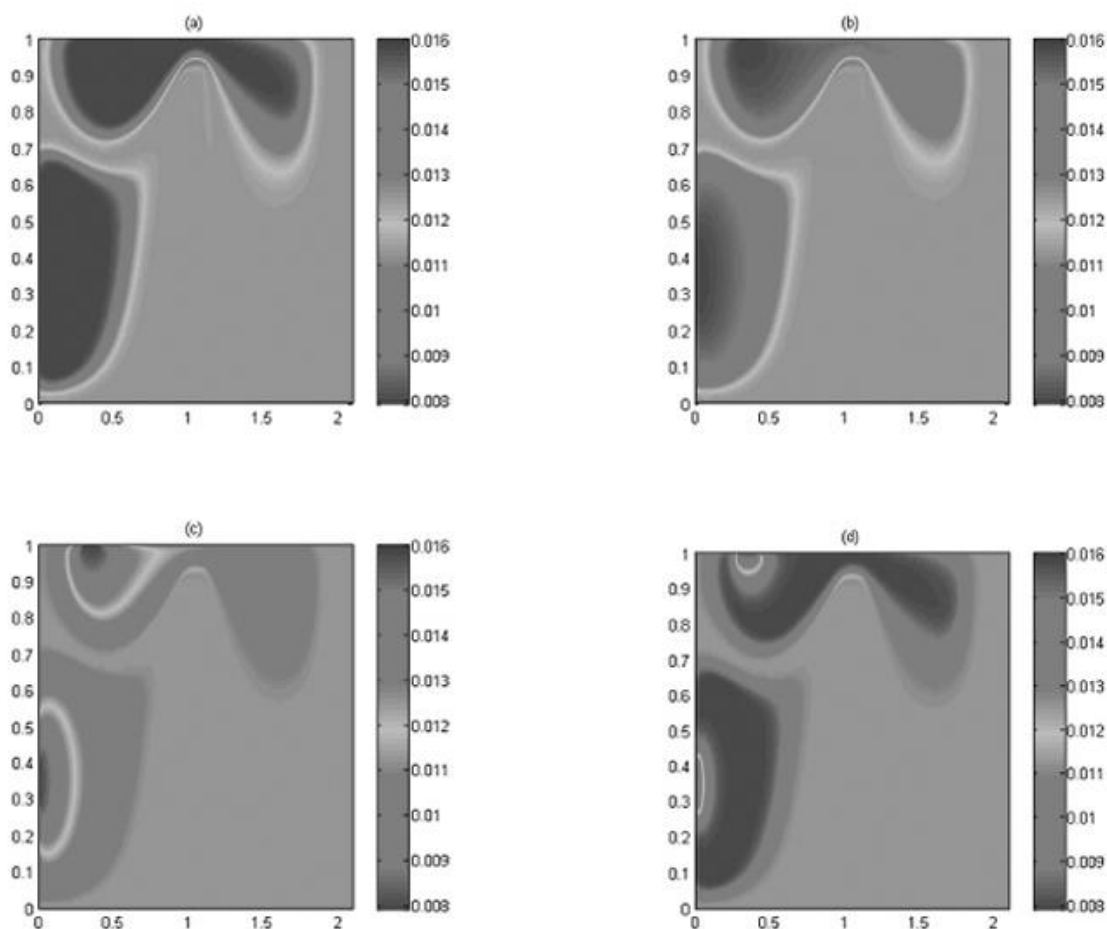


Figura 3. Concentración de CO_3^{2-} para diferentes valores de Da y $P_{ex} = 1000$. (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$.

investigación, se busca la solución numérica de las tasas de reacción cinética y en equilibrio de manera simultánea. Para dicha solución se plantea un análisis de resultados para la variación del número adimensional Damköhler con el fin de comparar el tiempo característico de reacción con el tiempo característico de transporte.

Variación de las concentraciones de las especies

Para conocer la evolución del movimiento de la solución acuosa en equilibrio con respecto a la calcita y sobresaturada de sulfatos, se realiza un seguimiento a la variación de las concentraciones de las especies acuosas Ca_2+ y CO_3^{2-} a través del medio poroso, observando que al variar el número adimensional de Damköhler, la concentración de la especie Ca^{2+} no varía dependiendo de este parámetro de transporte (Fig. 2), es decir, es independiente del la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción.

La especie CO_3^{2-} , por el contrario, depende del número adimensional de Damköhler, es decir la variación de la concentración está directamente relacionado con la relación del tiempo característico de transporte con

el tiempo de reacción; para valores pequeños de Da se tiene una disolución total de la especie, mientras que para valores altos de Da se obtiene mayor cantidad de precipitación que de disolución (Fig. 3).

Variación de las tasas de reacción

En la Figura 5 se observa que para valores de $Da \cong 1000$, la tasa de reacción cinética desaparece debido a que la reacción cinética pierde el comportamiento de reacción lenta, por lo cual se hace pequeña y solo se observa en las fronteras de inyección debido al alto gradiente espacial de concentraciones en sus vecindades. En cuanto a la tasa de reacción en equilibrio r'_e , la Figura 6 permite observar que para ciertos valores de Da , la variación de precipitación/disolución solo se presenta en el frente de la mancha de contaminante, es decir solo se presenta una interacción de las especies involucradas en esta sección; para valores de Da muy altos ($Da = 1000$), se presenta una variación en las inmediaciones de las fronteras de inyección debida a la alta variabilidad de las concentraciones en ese sector, mientras que la disolución en el frente de la mancha sigue el mismo comportamiento.

MODELO DE TRANSPORTE REACTIVO MULTICOMPONENTE BAJO CONDICIONES
SIMULTÁNEAS DE CINÉTICA Y EQUILIBRIO EN ACUÍFEROS.

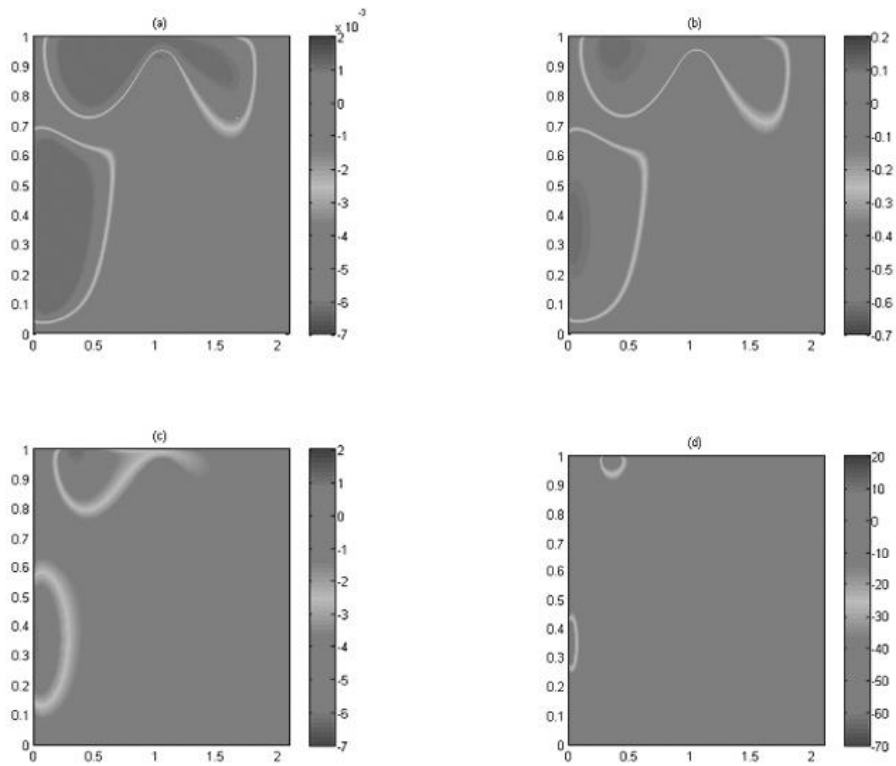


Figura 4. Tasa de reacción cinética r'_k para diferentes valores de Da y $Pex = 1000$. (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$.

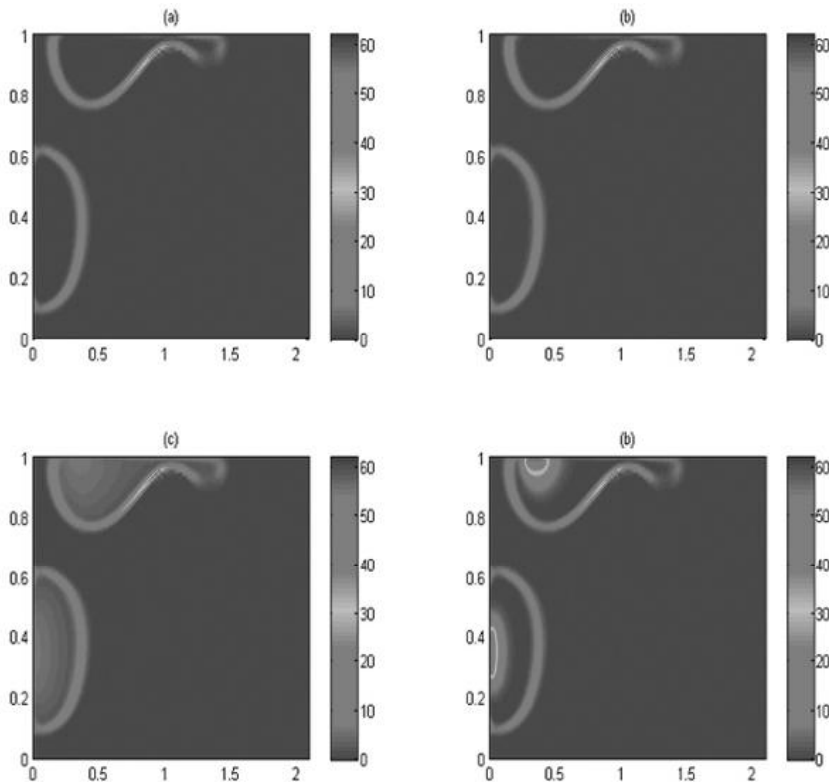


Figura 5. Tasa de reacción en equilibrio r'_e para diferentes valores de Da y $Pex = 1000$. (a) $Da = 0.1$ (b) $Da = 10$ (c) $Da = 100$ (d) $Da = 1000$.

CONCLUSIONES

La concentración de la especie Ca^{2+} presente en la reacción cinética y en la de equilibrio es independiente de la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción; la variación de la concentración es igual para todos los casos e independiente de la variación del tiempo de reacción.

La concentración de la especie CO_3^{2-} presente en la reacción cinética está directamente relacionada con la variación de la relación del tiempo característico de transporte con el tiempo de reacción, dada por el número adimensional de Damköhler. Para valores de Da altos, la reacción pierde su comportamiento cinético (reacción lenta), convirtiéndose en una reacción en equilibrio (reacción instantánea); esto se corrobora al observar que a medida que aumenta Da , la tasa de reacción cinética se hace insignificante en el dominio de simulación excepto en las proximidades a las fronteras de inyección.

REFERENCIAS

- Barajas, D. A. 2008. Modelamiento y simulación de flujo de agua en la zona no saturada en dos dimensiones (Pregrado); Uni-versidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.
- Bear, J. 1988. Dynamics of fluids in porous media; New York: Courier Dover Publications.
- Carnahan, B., Luther, H.A., & Wilkes, J.O. 1979. Cálculo Numérico, Métodos y Aplicaciones: 456-480 Madrid: Editorial Rueda.
- Chapra, S.C. 2007. Métodos numéricos para ingenieros (5ta. Edición): 709-950. México: Mc-Graw-Hill
- De Simoni, M., Carrera, J., Sanchez-Vila, X. & Guadagnini, A. 2005. A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems. Water Resources Research 41(11).
- Domenico, P. A. & Schwartz, F.W. 1990. Physical and Chemical Hydrogeology (1ra. Edición): Capítulos 3-9-10-12-13. New York: Jhon Wiley and son, Inc.
- Donado, L.D., A. Guadagnini, X. Sanchez-Vila and J. Carrera; Análisis de transporte reactivo multicomponente bajo condiciones de equilibrio y cinética química, XVIII seminario de Hidráulica e Hidrología, Bogotá D.C. 22, 23 y 24 de mayo de 2008, Volumen; 937-947.
- Donado, L.D., Guadagnini, A., Sanchez-Vila, X. & Carrera, J. Solution for Multicomponent reactive transport under equilibrium and kinetic reactions (In preparation).
- Fetter. C. W. 1999. Contaminant Hydrogeology (2da. Edición): 45-168. New Jersey: Prentice Hall.
- Freeze R. y Cherry J., Groundwater, Prentice Hall, Englewood Cliffs, London, 1979
- GDR MoMas – Centre National de la Recherche Scientifique Reactive Transport Benchmark. Recuperado el 13 de Junio de 2008, de http://www.gdrmmas.org/Ex_qualif/Geochimie/Documents/Benchmark-MoMAS.pdf.
- Molins, S., Carrera, J., Ayora C., & Saaltink, M. W. 2004. A formulation for decoupling components in reactive transport problems, Water Resources Research

40(10).

Saaltink, M. W., Ayora C. & Carrera, J. 1998. A mathematical formulation for reactive transport that eliminates mineral concentrations. Water Resources Research 34(7): 1649-1656.

Sanchez-Vila, X., Dentz, M. & Donado, L.D. 2007. Transport-Controlled reaction rates under local non-equilibrium conditions, Geophys. res. Let. 34(10).