

XVII Seminario Nacional de Hidráulica e Hidrología

Sociedad Colombiana de Ingenieros
Asociación Cauca de Ingenieros
Universidad del Cauca
Corporación Autónoma Regional del Cauca

Popayán, 15 y 16 de septiembre de 2006

Solución analítica para un sistema binario de transporte reactivo en una columna de material heterogéneo

Leonardo David Donado Garzón

Ingeniero Civil, MIRH, Candidato a Dr.

Grupo de Hidrología Subterránea, UPC. Jordi Girona 1-3, Edificio C1, Oficina 007, 08034 Barcelona

URL: <http://www.h2ogeo.upc.es/ldonado>, Correo Electrónico: leonardo.david.donado@upc.edu

También: Profesor de la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad Industrial de Santander

Xavier Sánchez-Vila

Profesor Titular – UPC

Correo Electrónico: xavier.sanchez-vila@upc.edu

Marco Dentz

Investigador “Ramón & Cajal” – UPC

Correo Electrónico: marco.dentz@upc.edu

Resumen. Las variaciones espaciales de los parámetros hidráulicos tienen un papel singular en los mecanismos de mezcla de aguas en acuíferos. Adicionalmente, la mezcla contra la reacción de especies no conservativas. Se presenta una solución analítica de las tasas de reacción para describir los fenómenos de mezcla en medios porosos heterogéneos para un sistema que involucra dos especies acuosas en equilibrio químico con la fase mineral. La heterogeneidad es tenida en cuenta mediante la inclusión en la ecuación de transporte de las especies de un término de dinámica efectiva, el cual es matemáticamente equivalente a un modelo de transferencia de masa multitasa (MRMT, multi-rate mass transfer) dentro de un volumen móvil y varios inmóviles. Se presenta un ejemplo en una columna unidimensional. Se seleccionó una función de paso fijo (fixed-step function) para la entrada de agua. La heterogeneidad en la conductividad hidráulica resulta en largas colas en las curvas de llegada de las dos especies, la cual representa incrementos de dispersión y colas en las tasas de reacción.

Palabras Clave. Tasa de reacción, transferencia de masa multitasa (MRMT), heterogeneidad física, precipitación/disolución.

Abstract: The spatial variations of hydraulic parameters have a singular role in the mechanisms of water mixing in aquifers. Additionally, mixing controls reactions of non-conservative species. An analytical solution of reaction rates to describe mixing in a physically heterogeneous porous media for a system involving two aqueous species in chemical equilibrium with a mineral is presented. Heterogeneity is accounted for by including in the transport equations of the species an effective dynamics term mathematically equivalent to multiple rate mass transfer (MRMT) within a mobile and a number of immobile volumes. Chemical equilibrium is assumed in all those volumes. An example in a 1-D column is presented. A fixed-step function was selected for the inlet water. Heterogeneity in hydraulic conductivity results in tailing in the breakthrough curves corresponding to the two species, which transmits to enhanced dispersion and tailing in the reaction rate.

Key Words: Reaction Rate, multirate mass transfer, physical heterogeneity, precipitation/dissolution

1. Motivación

La variabilidad de las propiedades hidráulicas en medios heterogéneos produce anomalías en el comportamiento del transporte de tipo *fickiano* que no son adecuadamente representadas por los modelos basados en la ecuación de advección-dispersión. Se proponen como una alternativa, modelos basados en dinámicas efectivas como la transferencia de masa multitasa (MRMT, *multiple rate mass transfer*) [1], caminatas aleatorias continuas en el tiempo (CTRW, *continuous time random walk*) [5], o ecuaciones de advección – dispersión fraccionales (FADE, *fractional advection dispersion equations*) [2].

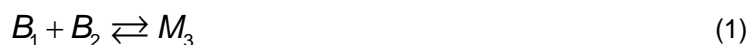
Estas metodologías comporten el concepto de que el transporte a gran escala puede ser modelada como si tuviera lugar en un medio homogéneo, incluyendo un término adicional en la ecuación que tiene en cuenta alguna memoria asociada con las heterogeneidades que sufren las partículas de soluto a lo largo de su recorrido por el medio. Matemáticamente, esto involucra la multiplicación de uno de los términos en la ecuación de transporte en el espacio de *Laplace* por alguna función de memoria. La forma de esta función y el término por el cual debe multiplicarse da origen a varios métodos. Estos métodos (dinámicas efectivas) son útiles tanto para solutos conservativos como para los no conservativos.

En este trabajo, se extiende la metodología para el caso de dos solutos reactivos que están en equilibrio químico con la fase mineral. En dicho caso, el transporte de las dos especies produciría desequilibrio que resultaría en precipitación o disolución. La metodología propuesta está basada en el reciente trabajo [3], en el cual se demuestra que siempre que exista solución analítica para el transporte de una especie conservativa, también la habrá para el problema de transporte reactivo multicomponente.

El objetivo de este trabajo es la derivación de una expresión general de la distribución espacial y temporal de la tasa de reacción (precipitación) en un medio heterogéneo en un problema binario (dos componentes). Los resultados obtenidos se ilustran mediante un ejemplo aplicado en una columna unidimensional con entrada constante de concentración, por lo que las reacciones toman lugar a lo largo de toda la columna.

2. Planteamiento del problema

Se consideran dos especies acuosas B_1 y B_2 en equilibrio químico instantáneo con una conectividad constante mineral M_3 , de tal manera que:



Las ecuaciones de balance de masa para las concentraciones en los dominios móvil e inmóvil son:

$$\begin{aligned} \phi_m \theta_m \frac{\partial C_{m_1}(x, t)}{\partial t} + \phi_{im} \theta_{im} \Gamma_1(x, t) &= \phi_m \left\{ -v_x \partial_x C_{m_1}(x, t) + D \partial_x^2 C_{m_1}(x, t) \right\} - r_m^{12} \\ \phi_{im} \frac{\partial C_{im_1}(x, t)}{\partial t} &= \phi_{im} \alpha [C_{m_1} - C_{im_1}] - r_{im}^{12} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \phi_m \theta_m \frac{\partial C_{m_2}(x, t)}{\partial t} + \phi_{im} \theta_{im} \Gamma_2(x, t) &= \phi_m \left\{ -v_x \partial_x C_{m_2}(x, t) + D \partial_x^2 C_{m_2}(x, t) \right\} - r_m^{21} \\ \phi_{im} \frac{\partial C_{im_2}(x, t)}{\partial t} &= \phi_{im} \alpha [C_{m_2} - C_{im_2}] - r_{im}^{21} \end{aligned} \quad (3)$$

$$\phi_m \theta_m \frac{\partial C_3(x, t)}{\partial t} = r_m^{21} \quad (4)$$

Siendo:

$$-r_m^{12} = -r_m^{21} = r_m^3 \quad (5)$$

y

$$-r_{im}^{12} = -r_{im}^{21} = r_{im}^3 \quad (6)$$

Donde C_{m_i} y C_{im_i} son las concentraciones, ϕ_m y ϕ_{im} son las porosidades, θ_m y θ_{im} son los coeficientes de retardo, y r_m y r_{im} las tasas de reacción en los dominios móvil e inmóvil respectivamente. La tasa de reacción son expresadas como un término fuente/sumidero para tener en cuenta la precipitación/disolución. Finalmente Γ es el termino que tiene en cuenta la transferencia de masa multitasa (MRMT), definida en [4] como:

$$\Gamma(x, t) = \int_0^\infty f(\alpha) \frac{\partial C_{im}(x, \alpha, t)}{\partial t} d\alpha = \int_0^\infty \frac{\partial C_m(x, t')}{\partial t'} g(t - t') dt' \quad (7)$$

Un modelo MRMT es totalmente definido, definiendo una distribución de $f(\alpha)$, donde α [T^{-1}] es el correspondiente coeficiente de transferencia de masa y f es la función de densidad que describe el porcentaje de las partes que transfieren masa una tasa dada. La función de memoria $g(t)$ está dada por:

$$g(t) = \int_0^{\infty} \alpha f(\alpha) e^{-\alpha t} d\alpha \quad (8)$$

Para determinar el número de ecuaciones del sistema, dos leyes de acción de masas, correspondientes a las concentraciones móvil e inmóvil respectivamente son necesarias.

$$\log c_{m_1} + \log c_{m_2} = \log K \quad (9)$$

$$\log c_{im_1} + \log c_{im_2} = \log K \quad (10)$$

K es la constante de equilibrio, y define la solubilidad de la fase sólida, y es función de la temperatura, la presión y la actividad química. En este trabajo se supone que los coeficientes de actividad son iguales a 1. Esta simplificación es válida siempre que el tiempo advectivo sea mucho más grande que el correspondiente a las reacciones (en otras palabras grandes números de *Damkhöler*). Este número precisamente indica la relación entre las tasas de transferencia de masa y las tasas de advección.

3. Solución

3.1. Concentración móvil

Siguiendo la metodología planteada en [3], el sistema geoquímico puede ser totalmente definido en términos de un único componente conservativo para cada dominio:

$$U_m = C_{m_1} - C_{m_2} \quad (11)$$

$$U_{im} = C_{im_1} - C_{im_2} \quad (12)$$

Es posible escribir una ecuación de transporte de un componente conservativo móvil, haciendo la resta de las dos ecuaciones de las especies móviles (2) y (3). Una operación similar puede realizarse para las dos especies inmóviles. Denotando la longitud de la columna por L , y la velocidad del agua por v_x se pueden definir expresiones para los siguientes términos adimensionales:

$$t_{adv} = \frac{L}{v_x}, P_e = \frac{v_x L}{D}, \varphi = \frac{\phi_{im}}{\phi_m}, \beta_{tot} = \frac{\theta_{im}}{\theta_m}, T = \frac{t}{\theta_m t_{adv}}, X = \frac{x}{L}, \omega = \theta_m t_{adv} \alpha, U = \frac{U_m}{U_m^0}, Z = \frac{U_{im}}{U_m^0} \quad (13)$$

Para el dominio móvil:

$$\frac{\partial U}{\partial T} + \varphi \beta_{tot} \int_0^{\infty} f(\omega) \frac{\partial Z}{\partial T} d\omega = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 U}{\partial X^2} - \frac{\partial U}{\partial X} \quad (14)$$

Y para el inmóvil:

$$\frac{\partial Z}{\partial T} = \omega (U - Z) \quad (15)$$

La metodología propuesta es aplicada a un problema donde la solución analítica del problema de transporte de solutos conservativos existe. Se supone que el agua en la columna está inicialmente en equilibrio con la fase mineral que forma la columna. En un tiempo inicial dado ($t=0$) una solución también equilibrada con el mineral pero con diferente composición química que el agua inicial es inyectada. El flujo es estacionario y uniforme. Las condiciones de contorno y la condición inicial son representadas por una función de paso a la entrada (*step-function input*) que se describe matemáticamente así:

$$u_m(x, t = 0) = 0, x \geq 0; u_m(x = 0, t) = u_m^0, t \geq 0; u_m(x = \infty, t) = 0, t \geq 0 \quad (16)$$

La solución de (14) es obtenida en el espacio de *Laplace* e numéricamente anti-transformada.

$$\bar{U}(X, S) = \frac{1}{S} \exp\left[\frac{P_e}{2} X\right] \exp\left\{-\frac{P_e}{2} X \sqrt{1 + \frac{4}{P_e} S [1 + \varphi \beta_{tot} \bar{g}(S)]}\right\} \quad (17)$$

3.2. Tasa de reacción

Utilizando (3) en terminos adimensionales y combinandola con (14), la tasa de reacción total definida por:

$$r_{tot}^{21} = r_m^{21} + r_{im}^{21} \quad (18)$$

Se puede calcular utilizando la función de paso a la entrada con las siguientes expresiones:

$$\frac{t_{adv}}{\phi_m U_m^0} r_m^{21} = R_m^{21} = \varphi \beta_{tot} \left[\frac{\partial C_2}{\partial U} \left(\frac{\partial U}{\partial T} * g \right) - \left(\frac{\partial C_2}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial T} \right) * g - R_{im}^{21} * g + R_{im}^{21} \right] + \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C_2}{\partial U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)^2 \quad (19)$$

$$\frac{\theta_m t_{adv}}{\phi_{im} U_m^0} r_{im}^{21} = R_{im}^{21} = \left[\omega (C_2 - Y_2) - \frac{\partial Y_2}{\partial T} \right] \quad (20)$$

4. Discusión

El sistema planteado, puede ser fácilmente desarrollado en laboratorio para comprobar los resultados en futuras investigaciones, utilizando estas expresiones como referencia. Los principales resultados de este trabajo se resumen en la Fig. 1 para los casos donde $f(\omega)$ es una función delta, es decir que ω solo tiene un valor y no es una distribución. Para ilustrar la influencia de la heterogeneidad en las tasas de reacción, se han elegido un valores para los parámetros adimensionales. Primero que todo, el número de *Damkhöler* ω , fue analizado en tres escenarios: (i) en condiciones de equilibrio: $\omega \gg 1.0$, (ii) cuando la tasa de transferencia de masa es la misma que la advección, $\omega = 1.0$ y (iii) cuando la transferencia de masa es limitada a su tasa, $\omega \ll 1.0$.

En segundo término, se estudió un sistema altamente dispersivo con un número de *Peclet* ($P_e = 1.0$). Finalmente, el *factor de capacidad total* $\varphi\beta_{tot}$ se definió como el producto entre un valor de porosidad relativa φ de $\frac{5}{7}$ debido que se ha demostrado que este es un valor importante en la determinación de los momentos temporales de las curvas de llegada de solutos en presencia de difusión en la matriz u otros procesos de transferencia de masa por difusión [6]. El valor del coeficiente de retardo relativo utilizado fue de $\beta_{tot} = 5.0$, dándole mayor retardo a los solutos en el dominio inmóvil.

La distribución temporal de la tasa de reacción adimensional se analizó en un posición determinada (en el medio de la columna, $x = 0.5L$) para los casos propuestos. En la Fig. 1, las partes a, b y c se muestra un sistema en equilibrio ($\omega \gg 1.0$). En las partes d, e y f se presenta un sistema con $\omega = 1.0$, y en las partes g, h e i se establece un sistema limitado por la tasa de transferencia de masa ($\omega \ll 1.0$).

En la primera fila (a, d y g) de la gráfica, se muestran las distribuciones temporales de concentración adimensional en los dominios móvil (U) e inmóvil (Z). En la segunda fila (b, e y h), se grafican las distribuciones temporales de la derivada espacial unidimensional (gradiente) y de la derivada temporal unidimensional de las concentraciones en los dos dominios. Finalmente, en la tercera fila (c, f e i), se presenta las distribución temporal de la tasa de reacción total y sus componentes. En primera medida la parte móvil que es integrada por dos componentes: la tasa de reacción heterogénea definida por $\left\{ \varphi \beta_{tot} \left[\frac{\partial C_2}{\partial U} \left(\frac{\partial U}{\partial T} * g \right) - \left(\frac{\partial C_2}{\partial U} \frac{\partial U}{\partial T} \right) * g - R_{im}^{21} * g + R_{im}^{21} \right] \right\}$ y la homogénea por $\left\{ \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C_2}{\partial U^2} \left(\frac{\partial U}{\partial X} \right)^2 \right\}$. Finalmente se gráfica la componente inmóvil de la tasa de reacción. La tasa de reacción homogénea es equivalente a la expresión deducida en [3] para medios poroso homogéneos.

Se puede observar que al tener en cuenta la heterogeneidad tiene mucha importancia en reacciones en las cuales la mezcla produce precipitación o disolución. La principal es que cuando el sistema es

dominado por las tasas de transferencia de masa, la tasa de reacción es muy diferente de la de un medio homogéneo. Si la tasa de transferencia de masa es pequeña comparada con la tasa advectiva, la tasa de reacción indica que el sistema sigue precipitando o diluyendo, y el sistema no entra en equilibrio, como lo indica la componente homogénea (Fig. 1.f,i). Este fenómeno explica las largas colas en las curvas de llegada de solutos. Otra apreciación importante es que el sistema se comporta de manera similar a un medio homogéneo cuando el sistema está en equilibrio, ya que la parte heterogénea se hace trivial cuando la tasa de transferencia de masa es grande (Fig. 1.c).

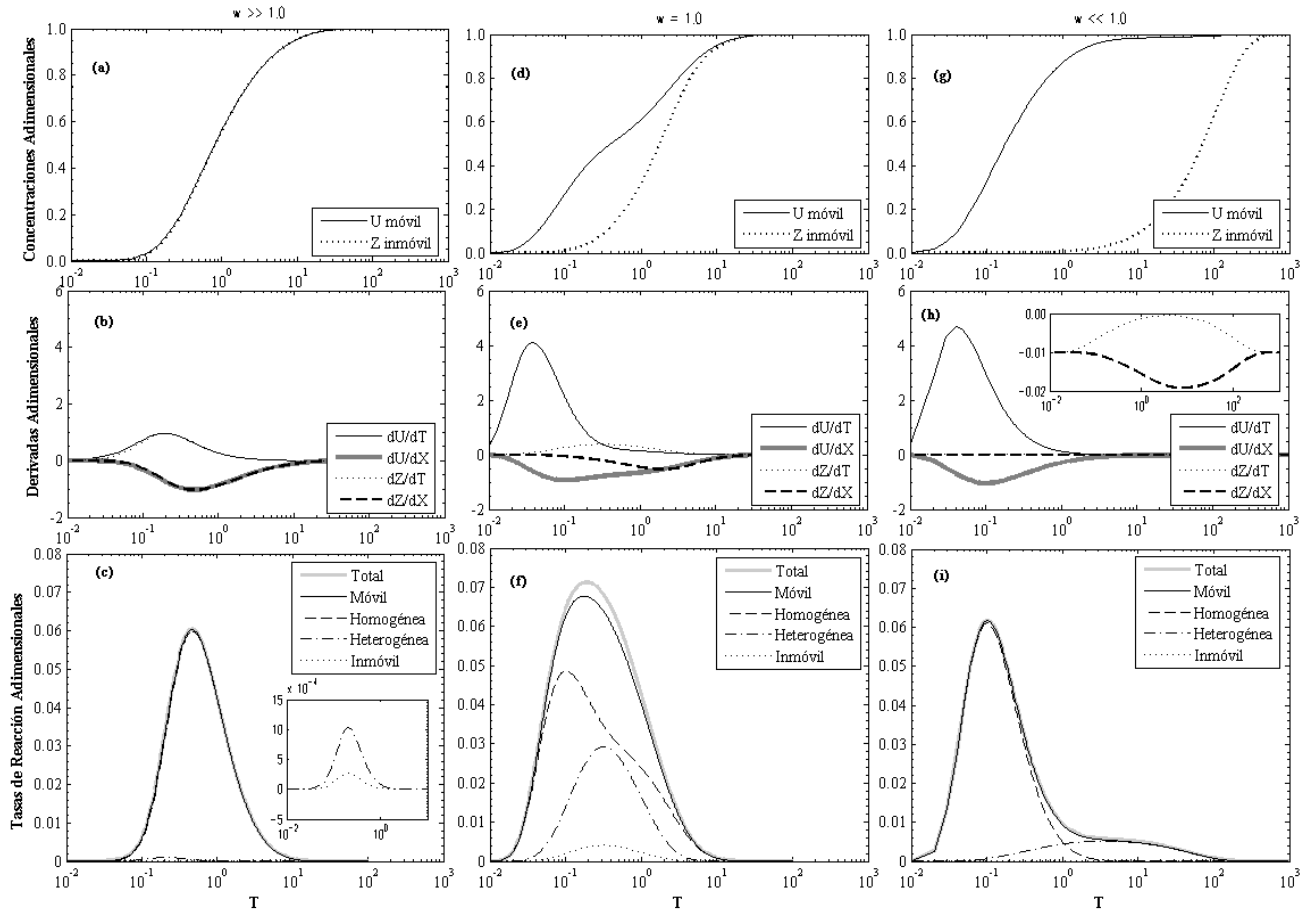


Fig. 1. Distribución temporal de las tasas de reacción en $X = 0.5$. Los parámetros de configuración del sistema fueron: $P_e = 1.0$, $\beta_{tot} = 5.0$ y $\varphi = \frac{5}{7}$

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Proyecto **FUNMIG**, bajo acuerdos 0078000063 con **ENRESA** (Empresa Nacional de Residuos Nucleares de España) y 516514 con la **COMISIÓN EUROPEA**. Este trabajo además contó con el apoyo del **Programa Alþan**, Programa de becas de alto nivel de la Unión Europea para América Latina, n° de identificación E03D22383CO.

Referencias

- [1] J. Carrera, X. Sanchez-Vila, I. Benet, A. Medina, G. Galarza, and J. Guimera, *On matrix diffusion: formulations, solution methods and qualitative effects*. Hydrogeology Journal, **6**(1): p. 178-190. 1998.
- [2] J.H. Cushman, L.S. Bennethum, and B.X. Hu, *A primer on upscaling tools for porous media*. Advances in Water Resources, **25**(8-12): p. 1043-1067. 2002.
- [3] M. De Simoni, J. Carrera, X. Sanchez-Vila, and A. Guadagnini, *A procedure for the solution of multicomponent reactive transport problems*. Water Resources Research, **41**(11). 2005.
- [4] R. Haggerty and S.M. Gorelick, *Modeling mass transfer processes in soil columns with pore-scale heterogeneity*. Soil Science Society of America Journal, **62**(1): p. 62-74. 1998.
- [5] G. Margolin, M. Dentz, and B. Berkowitz, *Continuous time random walk and multirate mass transfer modeling of sorption*. Chemical Physics, **295**(1): p. 71-80. 2003.
- [6] X. Sanchez-Vila and J. Carrera, *On the striking similarity between the moments of breakthrough curves for a heterogeneous medium and a homogeneous medium with a matrix diffusion term*. Journal of Hydrology, **294**(1-3): p. 164-175. 2004.