

Formulación numérica en elementos finitos de problemas de flujo multifásico no isoterma y transporte de solutos reactivos en medios porosos

Ricardo Juncosa, Javier Samper, Vicente Navarro y Jorge Delgado

Departamento de Tecnología de la Construcción
ETS de Ingenieros de Caminos, Universidad de La Coruña
Campus de Elviña s/n, 15192 La Coruña, España
Tel.: 34-981-16 70 00 (ext. 1431), Fax: 34-981-16 71 70
e-mail: juncosa@iccp.udc.es

Resumen

En este artículo se presenta la formulación numérica del flujo multifásico no isoterma y del transporte reactivo de un sistema multicomponente de solutos en condiciones no isotermas. El modelo numérico ha sido implementado en un código (FADES-CORE[©]) el cual ha sido verificado y validado. En este artículo se describe el esquema de resolución utilizado y las distintas variantes del mismo. Para la discretización temporal se ha formulado un algoritmo de optimización del paso de tiempo automático. Por último se incluye un ejemplo de validación del correcto funcionamiento del modelo.

FINITE ELEMENT NUMERICAL FORMULATION OF NON-ISOTHERMAL MULTIPHASE FLOW AND REACTIVE TRANSPORT PROBLEMS IN POROUS MEDIA

Summary

A numerical formulation for nonisothermal multiphase flow and multicomponent reactive transport is presented in this paper. The numerical model has been implemented in FADES-CORE[©] code, which has widely been verified and validated. The different resolution ways used are described in this paper. An automatic time step optimization algorithm has been formulated for temporal discretization. A validation example has been included in order to show how the computer model works.

INTRODUCCIÓN

La resolución del flujo multifásico no isoterma con transporte reactivo exige postular los principios y leyes básicas para poder presentar con ecuaciones matemáticas el comportamiento del medio poroso.¹³ La formulación del balance de masas de cada especie que constituye el medio (agua, aire, solutos) en cada fase (líquido, gas, fase sólida), del principio de conservación de la energía (transporte de calor) y de las ecuaciones de equilibrio químico plantea un sistema de ecuaciones en derivadas parciales cuya integración y resolución se puede realizar con distintos esquemas. En este artículo se resuelven numéricamente dichas ecuaciones mediante el método de los elementos finitos teniendo en cuenta distintos tipos de elementos. El tratamiento de integración que se ha empleado en los términos temporales es análogo al empleado en los términos espaciales, de tal manera que la evaluación de las variables en un intervalo de tiempo se ha ponderado con funciones de forma “temporales”. Estas funciones de forma “temporales” son los pesos asignados a diferentes estadios temporales en un mismo intervalo de tiempo.^{7,11}

Las funciones de forma, definidas en cada uno de los elementos, constituyen una base que tiene tantas componentes como puntos utilizados en la discretización espacial. Si se toma como aproximación de la solución una interpolación polinómica, a partir de esta base se obtiene la formulación de Galerkin de elementos finitos.

Las ecuaciones de transporte reactivo se resuelven desacopladamente con respecto al flujo multifásico no isoterma. Para la resolución de las ecuaciones químicas se ha aplicado el método de iteración secuencial,⁶ de tal forma que las ecuaciones químicas se resuelven explícitamente a partir de la ecuación de transporte. Para ello, se define una base de especies químicas denominadas primarias a partir de las cuales, y aplicando la ley de acción de masas, se puede obtener el resto de especies, denominadas secundarias.

FORMULACIÓN MATEMÁTICA

El balance de la i -ésima especie (agua, aire, calor, si se considera como una especie más, o soluto) se puede formular de forma general mediante la expresión

$$\frac{\partial m^i}{\partial t} = -\nabla \mathbf{q}_{\text{tot}}^i + r^i \quad (1)$$

donde m^i es la masa de la especie i por unidad de volumen del medio poroso (volumen de control), $\mathbf{q}_{\text{tot}}^i$ el flujo másico total de la especie i (flujo advectivo y flujo difusivo) y r^i es el término fuente/sumidero (masa que se añade/extrae por unidad de tiempo y de volumen de medio). La ecuación (1) aplicada a las especies agua, aire, calor y al i -ésimo soluto adoptan las siguientes expresiones, respectivamente

$$\frac{\partial(\phi S_l \rho_l X_l^w + \phi S_g \rho_g X_g^v)}{\partial t} = -\nabla(\rho_l X_l^w \mathbf{q}_l + \rho_g X_g^v \mathbf{q}_g + \mathbf{j}_g^v) + r^w \quad (2)$$

$$\frac{\partial(\phi S_l \rho_l X_l^a + \phi S_g \rho_g X_g^a)}{\partial t} = -\nabla(\rho_l X_l^a \mathbf{q}_l + \rho_g X_g^a \mathbf{q}_g + \mathbf{j}_g^a) + r^a \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_r (1 - \phi) h_r + \sum_{k=1}^{N_{F_m}} (\rho S_k \rho_k h_k) \right) = -\nabla \left[\Lambda \nabla T + \sum_{k=1}^{N_{F_m}} h_k \rho_k \mathbf{q}_k + \sum_{k=1}^{N_{F_m}} \sum_{i=1}^{N_k} \mathbf{j}_k^i h_i \right] + r^q \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \rho_l X_l^w \theta_l \frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l P_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l W_j)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l Y_j)}{\partial t} = \\ = L^*(C_j) + \rho_l X_l^w \theta_l \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^j \lambda_{kj} C_k + r_i(C_j^0 - C_j) \end{aligned} \quad (5)$$

con $L^*(\cdot) = \nabla(\rho_l X_l^w \theta_l \mathbf{D}^j \nabla(\cdot)) - \rho_l X_l^w \mathbf{q}_l \nabla(\cdot) + (r_e - r_c)(\cdot) - \rho_l X_l^w \theta_l(\cdot) \sum_{i=j+1} \lambda_{ji}$ y donde los subíndices l , g , k , r y j indican fase líquida, fase gaseosa, fase k , fase sólida y el i -ésimo soluto, respectivamente. S_k , ρ_k , θ_k , \mathbf{q}_k y h_k son el grado de saturación, la densidad, el contenido volumétrico, el flujo advectivo y entalpía específica de la fase k , respectivamente. T es la temperatura, Λ es la conductividad térmica media del medio poroso, \mathbf{j}_k^i es el flujo difusivo de la i -ésima especie en la fase k y X_k^i es la fracción másica de la i -ésima especie en la fase k . N_{F_m} es el número de fases móviles, r^w , r^a , r^q son los términos fuente/sumidero de agua, aire y calor, respectivamente. r_c y r_e son las tasas de la condensación y evaporación, respectivamente. C_j , P_j , W_j , y Y_j son las concentraciones totales disuelta, precipitada, intercambiada y adsorbida de la especie j , respectivamente, C_j^0 es la concentración externa

del j -ésimo soluto en el agua que entra, ϕ es la porosidad, \mathbf{D}^j es el tensor de dispersión del j -ésimo soluto y λ_{kj} es la constante de desintegración radioactiva de la k -ésima especie en la j -ésima especie.¹³

La ecuación general (1) del balance de masa de cualquier especie se puede escribir de la siguiente manera

$$L(m^i, \mathbf{q}_{\text{tot}}^i) \equiv -\nabla \mathbf{q}_{\text{tot}}^i + r^i - \frac{\partial m^i}{\partial t} = 0 \quad (6)$$

de tal forma, que el balance $L(m^i, \mathbf{q}_{\text{tot}}^i)$ es nulo para la solución exacta. Si en (6) se sustituye la solución exacta por la calculada numéricamente $((m^i)^N, (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N)$, se obtiene que $L((m^i)^N, (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N)$ no es nulo, ya que es una solución aproximada. Por ello, para integrar la ecuación (6) en un dominio D determinado, se obliga a que la media ponderada del error que se obtiene en (1) sea nula cuando se utiliza la solución numérica, de tal forma que

$$\int_D L((m^i)^N, (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N) \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0 \quad (7)$$

donde $\xi(\mathbf{x})$ son las funciones de forma o funciones de ponderación que tienen la siguiente expresión

$$\xi_j(\mathbf{x}_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } j = k \\ 0 & \text{si } j \neq k \end{cases} \quad (8)$$

De la ec. (6) se deduce

$$-\int_D \nabla (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int_D r^i \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \int_D \frac{\partial (m^i)^N}{\partial t} \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0 \quad (9)$$

Aplicando los teoremas de Green se obtiene una formulación débil

$$\begin{aligned} -\int_D \nabla (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} &= -\int_D \nabla ((\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \xi(\mathbf{x})) d\mathbf{x} + \\ &+ \int_D (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \nabla \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = -\int_{\Gamma} (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \mathbf{n} \xi(\Gamma) d\Gamma + \int_D (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \nabla \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \end{aligned} \quad (10)$$

donde Γ es el contorno y \mathbf{n} es el versor de la superficie de contorno. Se puede aplicar una formulación general, dada por la expresión de Cauchy, en la que se tenga en cuenta cualquier tipo de condición de contorno,

$$-(\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \mathbf{n} = \alpha^i (\hat{g}^i - (g^i)^N) + Q^i \quad (11)$$

donde $(g^i)^N$ es la denominación genérica de la aproximación numérica de las variables independientes elegidas como incógnitas, \hat{g}^i es el valor fijo conocido de dichas variables en la zona exterior al dominio del sistema, α^i es el coeficiente de proporcionalidad y Q^i es el flujo másico de la especie i . Sustituyendo (10) en (9), y teniendo en cuenta (11), se obtiene,

$$\int_{\Gamma} (\alpha^i (\hat{g}^i - (g^i)^N) + Q^i) \xi(\Gamma) d\Gamma + \int_D (\mathbf{q}_{\text{tot}}^i)^N \nabla \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \int_D r^i \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} - \int_D \frac{\partial (m^i)^N}{\partial t} \xi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = 0 \quad (12)$$

donde

$$(g^i)^N = \sum_{j=1}^{NN} (g^i(t))_j \xi(\mathbf{x}) \quad (13)$$

es decir, que la solución numérica de la variable independiente g^i se puede expresar como combinación lineal de los valores que tiene dicha variable en los NN puntos en los que se discretiza el dominio D . Los valores de la variable en los puntos son función exclusiva del tiempo y de las funciones de forma del vector de posición en la malla que discretiza el dominio del sistema. Se deduce, por tanto, que

$$\frac{\partial (g^i)^N}{\partial t} = \sum_{j=1}^{NN} \left(\frac{\partial g^i(t)_j}{\partial t} \xi(\mathbf{x}) \right) \quad (14)$$

$$\nabla (g^i)^N = \sum_{j=1}^{NN} (g^i(t)_j \nabla \xi(\mathbf{x})) \quad (15)$$

Para el problema del flujo multifásico con transporte de solutos reactivos, las variables independientes elegidas son las presiones del gas P_g , las presiones del líquido P_l , las temperaturas T y las concentraciones totales C_i de las especies químicas.

Para integrar las derivadas temporales se aplica una técnica de conservación de masa (*mass conservative*), que consiste en aproximar linealmente el término de variación temporal mediante la relación de incremento de masa por incremento de tiempo que el sistema ha sufrido, sin aplicar la regla de la cadena a las derivadas temporales^{5,7}

$$\int_t \frac{\partial (m^i)^N}{\partial t} dt = [(m^i)^N]^{k+1} - [(m^i)^N]^k \quad (16)$$

donde $[(m^i)^N]^{k+1}$ y $[(m^i)^N]^k$ es la masa de la especie i en el tiempo $k+1$ y k , respectivamente.

ESTRATEGIA NUMÉRICA

Integración espacial

La integración espacial en el dominio de la ecuación (12) se hace ponderando el valor de las funciones subintegrales en diversos puntos de Gauss del dominio, de modo que para una función genérica $f(\mathbf{x})$ se tiene

$$\int_D f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \sum_{i=1}^{npg} w_i f(\mathbf{x}_i) \quad (17)$$

donde npg es el número de puntos de Gauss, w_i es el peso asociado al punto de Gauss i -ésimo y $f(\mathbf{x}_i)$ es el valor de la función en el punto i . De esta manera, se puede aplicar (17) a cada una de las integrales de (12) obteniéndose un sistema de ecuaciones dado por la siguiente expresión

$$\bar{\mathbf{A}}^i \mathbf{x}^i + \bar{\mathbf{B}}^i \frac{d\mathbf{x}^i}{dt} = \mathbf{g}^i \quad (18)$$

donde $i =$ agua, aire, temperatura y soluto i con $i = 1, \dots, N_C$; $\bar{\mathbf{A}}^i$, $\bar{\mathbf{B}}^i$ son matrices cuadradas de $NN \times NN$ de dimensión que simbolizan la matriz de coeficientes de las incógnitas \mathbf{x}^i , las cuales son: P_l (presión de líquido), P_g (presión de gas), T (temperatura) y C_i . \mathbf{g}^i es el vector de términos independientes y N_C es el número de especies primarias en disolución.

Discretización temporal

El dominio temporal se divide en diversos intervalos, planteándose una aproximación polinómica $\mathbf{x}^*(t)$ de la solución $\mathbf{x}(t)$ de cualquiera de las especies. Dicha aproximación se

hace en un intervalo simple, de tal forma que, en dicho intervalo, se define un desarrollo en serie de Taylor en torno al instante anterior donde la solución es conocida⁷

$$\mathbf{x}^*(t) = \mathbf{x}_{j-1} \frac{d\mathbf{x}_{j-1}}{dt}(t - t_{j-1}) + \dots + \frac{d^{k-1}\mathbf{x}_{j-1}}{dt^{k-1}} \frac{(t - t_{j-1})^{k-1}}{(k-1)!} + \boldsymbol{\eta} \frac{(t - t_{j-1})^k}{k!} \quad (19)$$

Al ser el orden de las ecuaciones parabólicas de balance de masa y energía la unidad, se toma la aproximación lineal en el término temporal

$$\mathbf{x}^*(t) = \mathbf{x}_{j-1} + \boldsymbol{\eta}_j(t - t_{j-1}) \quad (20)$$

de donde

$$\boldsymbol{\eta}_j = \frac{\mathbf{x}^*(t) - \mathbf{x}_{j-1}}{t - t_{j-1}} \quad (21)$$

$$\mathbf{x}^*(t) = (1 - \varepsilon)\mathbf{x}_{j-1} + \varepsilon\mathbf{x}_j \quad (22)$$

$$\varepsilon = \frac{t - t_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \quad (23)$$

En general, la aproximación lineal de la solución no cumplirá el balance de masa,

$$r(t) = L(\mathbf{x}^*) \neq 0 \quad (24)$$

Se pueden considerar dos modos de relajar el cumplimiento de (24) en cada incremento de tiempo: un planteamiento SS11^{2,3}

$$s_j = \int_{t_{j-1}}^{t_j} w(t)r(t)dt = 0 \quad (25)$$

donde $w(t)$ es una función de peso que indica la importancia asignada al cumplimiento del sistema en cada instante del intervalo y s_j es el residuo medio en el tiempo t . Otro modo de definir el residuo medio es mediante la utilización del método de Newmark generalizado GN11⁴

$$s_j = r(tm_j) = r(\mathbf{x}^*(tm_j)) = r((1 - m)\mathbf{x}_{j-1} + m\mathbf{x}_j) \quad (26)$$

$$m = \frac{tm_j - t_{j-1}}{t_j - t_{j-1}} \quad (27)$$

donde tm_j es un tiempo medio del incremento de tiempo j donde se exige el cumplimiento de (28).

Si se aplica la ecuación (25) a la ecuación (18) y utilizando una cuadratura de Simpson, se obtiene para cada especie i

$$s_j^i = \sum_{k=1}^3 w_k (\bar{\mathbf{A}}_k^i \mathbf{x}_k^i \Delta_j t + \bar{\mathbf{B}}_k^i (\mathbf{x}_j^i - \mathbf{x}_{j-1}^i) - \mathbf{g}_k^i \Delta_j t) = 0 \quad (28)$$

donde \mathbf{x}_{j-1}^i son los valores de las variables en el instante anterior y son conocidos. Las incógnitas son las \mathbf{x}_j^i .

Planteamiento de resolución

El sistema de ecuaciones (28) aplicado a cada especie (agua, aire, energía y solutos) se puede resolver adoptando dos esquemas: un esquema monolítico, que consiste en resolver

conjuntamente todas las ecuaciones, o bien, dependiendo del grado de acoplamiento entre los procesos de flujo y transporte, se puede resolver adoptando un esquema secuencial que consiste en, primero, resolver las ecuaciones acopladas de flujo de líquido, gas y energía, y, posteriormente, resolver la ecuación del transporte de solutos reactivos. El esquema que se ha adoptado es un esquema secuencial por las siguientes razones:

1. El modelo aplicado resulta satisfactorio para disoluciones poco concentradas.
2. La existencia de solutos en el agua influye en la densidad y viscosidad de la misma, lo que, en un principio, podría modificar el flujo del agua. Sin embargo para concentraciones altas de 40 g/kg la densidad del agua apenas varía un 2,5 % y la viscosidad un 0,3 %, lo que no justifica un acoplamiento entre flujo y transporte tan importante como para adoptar un esquema monolítico. Debido a que dicha dependencia es testimonial, es más eficiente adoptar esquemas secuenciales ahorrando un esfuerzo de cálculo importante.

Por otro lado, al ser las disoluciones poco concentradas se cumplen las ecuaciones de Debye-Hückel para el cálculo de coeficientes de actividad y de las condiciones ideales de las disoluciones. El valor máximo de fuerza iónica para que se cumplan las ecuaciones de Debye-Hückel es aproximadamente 0,7, lo que equivale a concentraciones máximas para sales como el cloruro sódico de 40 g/kg de soluto en disolución. En caso contrario no sólo no serviría el modelo geoquímico, sino que tampoco se podría aplicar el modelo de flujo.

Las propiedades del agua tienen mayor dependencia con la temperatura que con las concentraciones de solutos, dentro del rango de valores que sirve el modelo, las cuales vienen restringidas por el cumplimiento de la formulación de Debye-Hückel.

Aún así, se puede adoptar un esquema iterativo de resolución, mediante el cual se resuelve primero las ecuaciones de flujo de líquido, gas y energía. Posteriormente, se resuelve la ecuación del transporte de solutos reactivos y se comprueba, si las concentraciones calculadas hacen variar la densidad del agua, de tal forma que, si superan una tolerancia definida, calcule de nuevo el flujo con el nuevo valor de densidad.

DESCRIPCIÓN DEL CÓDIGO

Metodología general

El código FADES-CORE^{©14} permite modelar el flujo multifásico no isoterma y el transporte de solutos reactivos en una y dos dimensiones. Permite también resolver problemas tridimensionales con simetría axial. Los procesos que se han tenido en cuenta son:

- a) flujo advectivo de la fase líquida (agua, aire disuelto y especies químicas disueltas) y de la fase gaseosa (aire seco y vapor de agua),
- b) flujo difusivo del vapor de agua y del aire seco,
- c) transporte de calor por advección,
- d) transporte de calor por conducción,
- e) transporte de solutos por advección,
- f) transporte de solutos por difusión,
- g) desintegración radioactiva,
- h) reacciones homogéneas: complejación acuosa, ácido-base, redox,
- i) reacciones heterogéneas: disolución-precipitación de minerales, intercambio iónico, adsorción y disolución-exolución de gases.

En los anteriores procesos se han tenido en cuenta los procesos químico-físicos que existen entre especies de distintas fases y entre especies de la misma fase, así como las ecuaciones de estado de la termodinámica.

Con el código FADES-CORE^{©14} se pueden resolver problemas donde sólo exista transporte difusivo, problemas de flujo donde únicamente haya una fase o problemas donde

solamente haya transporte de calor. El número de combinaciones posibles de los problemas mencionados anteriormente es amplio, incluyendo tanto problemas lineales como no lineales, aunque el verdadero fin del código es resolver problemas no lineales.

El medio poroso puede ser saturado y no saturado, pudiéndose modelar el flujo saturado, el flujo monofásico no saturado y el flujo multifásico no saturado. El flujo se resuelve en términos de presiones de líquido y presiones de gas.

El transporte de calor se resuelve en términos de temperatura. Tanto el flujo multifásico como el transporte de calor se resuelven de forma acoplada. Una vez resuelto el flujo se resuelve el transporte de especies reactivas de forma iterativa. Para resolver el transporte se calculan las velocidades de Darcy, las tasas de evaporación/condensación y se evalúan los coeficientes de dispersión mecánica y difusión molecular. La ecuación de transporte se resuelve en términos de concentraciones de las especies definidas como primarias. Una vez obtenidas éstas se resuelve el sistema químico obteniéndose de forma explícita el término fuente/sumidero químico de la ecuación de transporte. Así pues, se resuelve nuevamente la ecuación de transporte teniendo en cuenta este término. El proceso se repite hasta que se cumpla el criterio de convergencia en transporte que se haya establecido. El término fuente/sumidero químico de la ecuación de transporte representa la masa transferida entre la fase acuosa y otras fases (por procesos de disolución/precipitación, intercambio y adsorción). Para obtener dicho término hay que resolver, al plantear las ecuaciones químicas, un problema altamente no lineal.

El sistema químico se resuelve mediante el método de Newton-Raphson. Una vez obtenido las concentraciones de las especies primarias se obtienen las concentraciones de las especies secundarias, la cantidad de mineral disuelto o precipitado, adsorbido e intercambiado. El sistema químico se resuelve nudo a nudo.

Una vez resuelto el transporte de especies reactivas (Figura 1) se puede evaluar la variación de la densidad de líquido al cambiar la composición del mismo, ya que la densidad del líquido varía con las concentraciones de las especies disueltas. Si la variación es mayor del 2 %, se resuelve nuevamente el flujo para posteriormente resolver el transporte de solutos reactivos. Generalmente no es necesario iterar, ya que las disoluciones son diluidas y la influencia en la densidad del líquido es mínima. De hecho, para concentraciones superiores a la concentración salina del mar las hipótesis planteadas para el flujo, transporte de especies y reacciones químicas no son válidas.

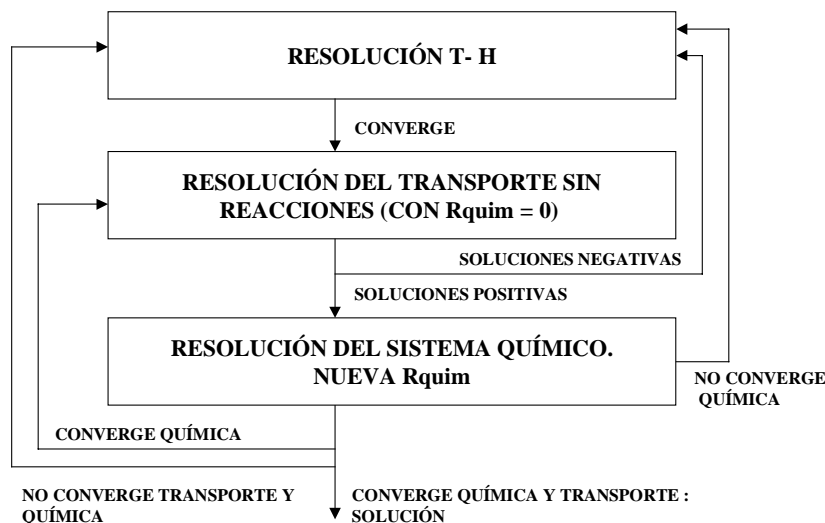


Figura 1. Organigrama de funcionamiento de FADES-CORE[©]

Para la resolución del sistema de ecuaciones en derivadas parciales, planteado a partir de modelo conceptual, se ha aplicado el método de elementos finitos de Bubnov–Galerkin en la discretización espacial y un método ponderado en el tiempo para la discretización temporal, pudiéndose aplicar una técnica “mass conservative”, como ya se explicó anteriormente.

Los elementos que se encuentran implementados en el código son elementos 1-D lineales y no lineales, triángulos y cuadriláteros con diferentes puntos de integración.

Resolución de la ecuación de flujo multifásico y de transporte de calor

La resolución del flujo multifásico y del transporte de calor implica resolver un problema no lineal que satisfaga la ec. (28). Para ello, se ha aplicado el método de Newton-Raphson. Gracias a la utilización de la técnica de conservación de masa (*mass conservative*) no se introducen derivadas segundas con respecto a las variables independientes, lo que origina una mayor rapidez de cálculo al aplicar Newton-Raphson.^{5,7}

Generalmente se establece un criterio de convergencia en balance de masa y en los valores de las incógnitas en términos absolutos y relativos. En términos absolutos implica que todos los valores que se obtienen a partir de una cierta iteración del residuo son inferiores a un máximo definido, es decir

$$(s_j^i)_{k+1} - (s_j^i)_k \leq \text{tola}_b^i \quad (29)$$

donde tola_b^i es la tolerancia en balance de la especie i . Para las incógnitas o variables de estado se ha de cumplir que

$$(\Delta \mathbf{x}_j^i)_k \leq \text{tola}_v^i \quad (30)$$

donde tola_v^i es la tolerancia en la variable de estado i . En términos relativos, se fija un máximo con respecto a la variación de la masa, para el balance de masas (Δm_j^i) (ec. (31)), y un máximo con respecto a la variable de estado dada, para las incógnitas del problema (ec. (32))

$$(s_j^i)_{k+1} - (s_j^i)_k \leq (\Delta m_j^i) \text{tolr}_b^i \quad (31)$$

$$(\Delta \mathbf{x}_j^i)_k \leq |(\mathbf{x}_j^i)_k| \text{tolr}_v^i \quad (32)$$

donde tolr_b^i , tolr_v^i son las tolerancias relativas, respectivamente.

Resolución de la ecuación de transporte de solutos

Una vez resuelto las ecuaciones de flujo multifásico no isoterma obteniendo las presiones de agua y gas y temperaturas en los puntos de la malla, se calculan los valores de la velocidad de Darcy para el líquido y las tasas de evaporación/condensación introduciéndolas en cada una de las ecuaciones del transporte de solutos. Existirán tantas ecuaciones como número de solutos y nudos haya. Si se integra con respecto al tiempo las ecuaciones obtenidas, donde el vector de incógnitas es el vector de concentraciones de los diferentes solutos, se llega a un sistema de ecuaciones lineales (ec. (28)) de cuya resolución se obtiene el valor de las incógnitas.

En el caso de que el problema de transporte esté dominado por la advección frente a la difusión, el método se vuelve inestable de tal forma que se está implementando en el código la formulación Stream Upwind Petrov–Galerkin.¹ Aún así los problemas con advección dominante pueden ser controlados si los números adimensionales de Peclet (P) y Courant (C) de la discretización realizada cumplen las siguientes condiciones

$$P = \frac{q_l \Delta x}{\theta_l D} < 2 \quad (33)$$

$$C = \frac{q_l \Delta t}{\theta_l \Delta x} < 1 \quad (34)$$

donde Δx y Δt corresponden a los valores de la discretización espacial y temporal realizada y q_l y D son la componente del flujo del líquido y el coeficiente de dispersión de una especie química genérica en una determinada dirección, respectivamente.

Resolución del sistema geoquímico

La resolución del sistema geoquímico se realiza junto con la resolución de las ecuaciones de transporte mediante un proceso iterativo. Una consideración importante es la elección de la base de especies químicas primarias, que se calculan mediante la resolución del sistema de ecuaciones diferenciales del transporte, y las especies químicas secundarias, que se calculan mediante las ecuaciones de reacciones químicas entre especies primarias.

Los pasos necesarios para caracterizar y realizar los procesos reactivos incluyen la definición del sistema geoquímico, el cálculo de las constantes de equilibrio para el conjunto de reacciones entre especies primarias, el cálculo de coeficientes de actividad y sus derivadas con respecto a las especies primarias, el cálculo de la cantidad de mineral disuelto/precipitado y de la cantidad de soluto adsorbido/desorbido y la actualización para cada paso de tiempo de las especies primarias y secundarias, especies disueltas y adsorbidas.⁶

El término químico de la ecuación (5), que es la variación de fase precipitada, especie intercambiada y especie adsorbida por unidad de tiempo que contribuye en la formación de la j -ésima especie química primaria, se ha calculado siguiendo un método de iteración secuencial. En el método de iteración secuencial las ecuaciones de transporte y geoquímicas son consideradas en dos subsistemas diferentes. Se definen unas concentraciones analíticas totales T_i del soluto i como la suma de la concentración total disuelta C_i , adsorbida Y_i , intercambiada W_i y precipitada P_i

$$T_i = C_i + Y_i + W_i + P_i \quad (35)$$

sabiendo que C_i , Y_i , W_i y P_i vienen dados por

$$C_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_x} v_{ji}^x x_j \quad (36)$$

$$P_i = \sum_{j=1}^{N_p} v_{ji}^p p_j \quad (37)$$

$$W_i = w_i \quad (38)$$

$$Y_i = \sum_{j=1}^{N_y} v_{ji}^y y_j \quad (39)$$

donde c_i es la concentración molal de la i -ésima especie primaria acuosa, x_j , p_j , y_j y w_i son las concentraciones molales de la j -ésima especie secundaria, de la j -ésima fase precipitada, de la j -ésima especie adsorbida y de la i -ésima especie intercambiada a partir de la cual se obtiene la especie primaria i . v_{ji}^x es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción de disociación de la j -ésima especie secundaria, v_{ji}^p es el coeficiente estequiométrico de la i -ésima especie acuosa en la j -ésima fase precipitada, v_{ji}^y es el coeficiente estequiométrico de la i -ésima especie acuosa en la j -ésima reacción de desorción, N_x es el número de reacciones de especies secundarias en las que participa la especie primaria i , N_p es el número de reacciones de precipitación/disolución en las que participa la especie i , N_y es el número de reacciones

de adsorción en los que participa la especie i . Aplicando (36), (37), (38) y (39) a (35), se obtiene

$$T_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_x} v_{ji}^x c_j^x + \sum_{j=1}^{N_p} v_{ji}^p p_j + \sum_{j=1}^{N_y} v_{ji}^y y_j + w_j \quad (40)$$

y sustituyendo en la ecuación del transporte, se obtiene

$$\rho_l X_l^w \theta_l \frac{\partial T_i}{\partial t} + (Y_i + W_i + P_i) \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l)}{\partial t} = L_1(C_i) + r_i(C_i^0 - C_i) + \rho_l X_l^w \theta_l \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_C} \lambda_{ki} C_k \quad (41)$$

que se puede escribir en forma explícita como

$$\rho_l X_l^w \theta_l \frac{\partial T_i}{\partial t} + T_i \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l)}{\partial t} = L_1(C_i) + \frac{\partial(\rho_l X_l^w \theta_l)}{\partial t} C_i + r_i(C_i^0 - C_i) + \rho_l X_l^w \theta_l \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^{N_C} \lambda_{ki} C_i \quad (42)$$

Resolviendo (42) se obtienen los valores C_i y, conocidos éstos, se pueden conocer c_i , C_i , x_j , Y_i , y_j , w_i , p_j y P_i mediante (36), (37), (38), (39) y (40).

Una vez obtenida la solución se compara si la variación de dicha solución con el valor obtenido en la iteración anterior es inferior a un valor umbral máximo definido. Por ello, se formula una ecuación de residuo $s(C_i)$ para cada soluto i

$$\begin{aligned} s(C_i) = & c_i + \sum_{k=1}^{N_x} v_{ki}^x \left(\gamma_k^{-1} K_k^{-1} \prod_{j=1}^{N_C} (c_j \gamma_j)^{v_{kj}^x} \right) + \sum_{k=1}^{N_w} v_{ki}^w w_k(c_j) + \\ & + \sum_{k=1}^{N_y} v_{ki}^y \left(K_k^{-1} \prod_{j=1}^{N_C} (c_j \gamma_j)^{v_{kj}^y} \prod_{i=1}^{N_s} s_i^{v_{ki}^y} \right) + \sum_{k=1}^{N_p} v_{kj}^p p_k - T_i = 0 \end{aligned} \quad (43)$$

Para formular la ec. (43) se han sustituido las concentraciones molales de mineral precipitado, especie adsorbida, intercambiada y especie acuosa en función de las concentraciones molales de las j -ésimas especies primarias teniendo en cuenta la ley de acción de masas. K_k , γ_k , s_i y N_w son la constante de equilibrio de la reacción k , el coeficiente de actividad de la especie k , la concentración molal de la especie adsorbida i y el número de reacciones de intercambio, respectivamente. Para el mineral disuelto/precipitado se añaden N_p ecuaciones más definiendo otro residuo⁶

$$s(p_m) = \frac{\prod_{i=1}^{N_C} c_j^{v_{m_i}^p}}{K_m} - 1 = 0 \quad \text{con } m = 1, \dots, N_p \quad (44)$$

En el caso de las reacciones de adsorción se añadirían N_s ecuaciones adicionales (donde N_s número de especies primarias que forman parte de las reacciones de adsorción) dependiendo del modelo de adsorción utilizado.⁶ De esta manera, se obtiene un conjunto de $N_C + N_p + N_s$ ecuaciones no lineales con el mismo número de incógnitas, que se resuelve con el método de Newton-Raphson.

$$(s_j(C_i))_{k+1} = (s_j(C_i))_k + \left(\frac{\partial s_j^i}{\partial C_i} \right)_k (\Delta C_i)_k = 0 \quad (45)$$

Los valores incrementales $(\Delta C_i)_k$ se utilizan para actualizar la concentración de las especies primarias. Se considera que se ha llegado a la solución óptima cuando dichos valores incrementales son inferiores a una tolerancia $tolq$ definida

$$\max_i \left| \frac{(\Delta C_i)_k}{(C_i)_k} \right| \leq tolq \quad i = 1, \dots, N_C + N_p + N_s \quad (46)$$

Una vez resueltas las ecuaciones de equilibrio químico, se puede iterar en la ecuación lineal del transporte con un valor del término fuente/sumidero que proviene del equilibrio químico. Si el valor de concentraciones nuevamente calculadas difiere en un valor inferior al dado por la tolerancia designada por el usuario del código, se habrá obtenido la solución. Si no es así, con el nuevo valor de concentraciones calculado al resolver la ecuación del transporte, se pasaría a resolver las ecuaciones de equilibrio químico para, posteriormente, comprobar si la solución calculada difiere en términos relativos un valor inferior a la tolerancia definida. Se puede, incluso, no volver a resolver el transporte y no iterar, resolviendo desacopladamente el transporte de solutos y las reacciones químicas (sistema no iterativo).

Optimización del incremento de tiempo

El código tiene incorporado un algoritmo automático de generación de intervalos de tiempo obtenido a partir del programa FADES.⁷ La gestión de los pasos de tiempo entre los tiempos de duración de las diferentes etapas en las que se puede dividir un proceso se hace dentro del código. Cuando se alcanza un tiempo de observación, se vuelca el resultado en los correspondientes archivos. El algoritmo automático del paso de tiempo calcula el más óptimo en función del comportamiento convergente del proceso de tal forma que, cuando el proceso no tiene variaciones importantes en la variables, aumenta dicho paso de tiempo y cuando tiene problemas de convergencia, porque las variables cambian rápidamente, lo disminuye. El criterio de optimización está relacionado con la convergencia del residuo y de las variables de estado. Para que en un determinado paso de tiempo se consiga la convergencia, se ha de cumplir la misma en la resolución del sistema químico, en el del transporte y en el del flujo multifásico no isoterma por este orden.

APLICACIÓN

El código ha sido aplicado para resolver un modelo de flujo multifásico no isoterma con transporte reactivo. El ejemplo consiste en modelizar un ensayo de termohidratación con transporte reactivo realizado en una celda termohidráulica. El ensayo corresponde al realizado por CIEMAT en la celda CT18 (según nomenclatura propia)¹¹. Dicho ensayo, que se ha realizado en el marco del Proyecto FEBEX (Proyecto promovido y financiado por ENRESA y La Comisión Europea), pretende estudiar el movimiento de agua y vapor en la arcilla, los procesos de cementación y transformaciones químico-mineralógicas, así como las posibles relaciones entre dichos procesos.

En la Figura 2 se muestra un esquema de la celda. En la parte inferior de la misma existen dos entradas de agua conectadas a una piedra porosa por donde se inyecta agua destilada a una presión de 1 MPa. En la parte superior de la celda se introduce un sistema de calefacción electrónicamente regulado por un controlador de temperatura. La arcilla utilizada en el ensayo en dicha célula corresponde a una arcilla montmorillonítica, de referencia S-2, proveniente del yacimiento de Serrata de Níjar (Almería). Las características generales de esta arcilla, la composición mineralógica y la composición química se pueden consultar más ampliamente en las referencias 9 o 10.

Se considera también el equilibrio térmico entre las fases, de tal forma que el transporte de calor entre las diferentes fases en un mismo punto se hace instantáneamente.

Los procesos químicos que se consideran incluyen reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. Las reacciones homogéneas que contempla el modelo son reacciones de complejación y reacciones ácido-base. Las reacciones heterogéneas que se consideran son las reacciones de intercambio catiónico teniendo al Na^+ como catión de referencia y las reacciones de disolución-precipitación de fases minerales: calcita, anhidrita y calcedonia. Las especies químicas primarias que se han considerado son las siguientes: H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- y $\text{SiO}_2(\text{aq})$.

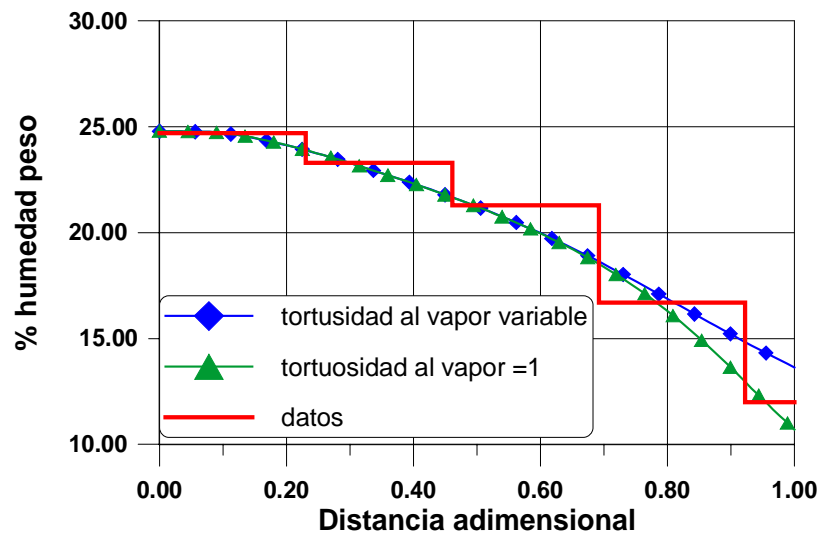


Figura 3. Contenidos finales de humedad; valores medidos en las distintas rodajas y los calculados con diferentes valores de la tortuosidad al vapor

Para la calibración del modelo se realizaron distintas pasadas variando los parámetros hidrodinámicos y de transporte. Para la calibración de la entrada y distribución de agua se probaron distintos valores de la tortuosidad al vapor, de tal forma que para una tortuosidad de 1 se consigue que el gas se difunda más y se pueda evaporar más agua en la zona próxima al calentador. El modelo proporciona un ajuste excelente de la distribución final del contenido de humedad (Figura 3). Puede observarse que el ajuste es mejor cuando se adopta una tortuosidad para el vapor igual a la unidad. Si la tortuosidad es variable con el contenido de humedad y menor que la unidad, el ajuste empeora. Este comportamiento también se observa en la distribución final de concentración de las distintas especies químicas.

En las siguientes figuras se muestran algunos de los resultados obtenidos en el modelo. En dichas figuras se representan las distribuciones espaciales de contenidos de humedad y concentraciones de las distintas especies químicas en distintos tiempos obtenidas en el modelo y la distribución final de contenido de humedad y concentración de dichas especies químicas medidas de las diferentes rodajas al dismantelar la celda.

Las Figuras 4, 5, 6 y 7 muestran los resultados de la distribución espacial de sodio, calcio, magnesio y sulfato proporcionados por el modelo. Se observa un importante incremento de la concentración en las zonas próximas al calentador debido a los procesos de evaporación, así como una notable dilución en las zonas próximas a la fuente de hidratación debida a la entrada de agua destilada. Transcurrida la mitad del ensayo, las concentraciones de las distintas especies químicas tienden a disminuir progresivamente cerca del calentador como consecuencia del fenómeno de difusión y la llegada del frente de hidratación. En

los resultados obtenidos para el calcio y sulfato hay que tener en cuenta la precipitación y disolución de calcita (Figura 8) y anhidrita, produciéndose precipitación de ambos minerales en la zona próxima al calentador como consecuencia del aumento de la concentración del ión calcio en la disolución. Este aumento de calcio provoca también, al principio, un aumento de calcio en el intercambiador desplazando al sodio (Figura 9). A medida que llega el frente de saturación a la zona próxima al calentador, se diluye el calcio, se disuelve calcita y anhidrita y el intercambiador se empobrece en calcio para compensar la dilución.

Por el contrario, en la zona próxima a la fuente de hidratación se produce disolución de calcita y dilución del calcio aumentando, por consiguiente, el calcio en el intercambiador.

En la zona intermedia de la celda se produce disolución de calcita debido a que en dicha zona se condensa el vapor procedente de la zona próxima al calentador aumentando el contenido de agua.

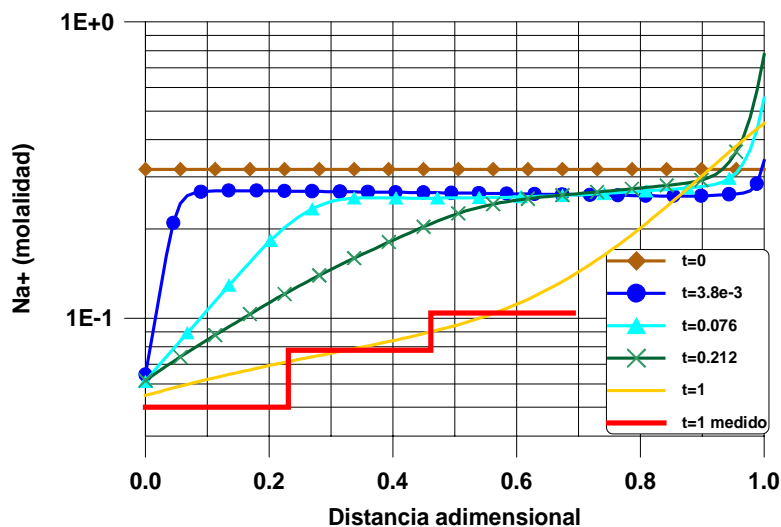


Figura 4. Distribución de la concentración acuosa de Na^+ en distintos tiempos adimensionales

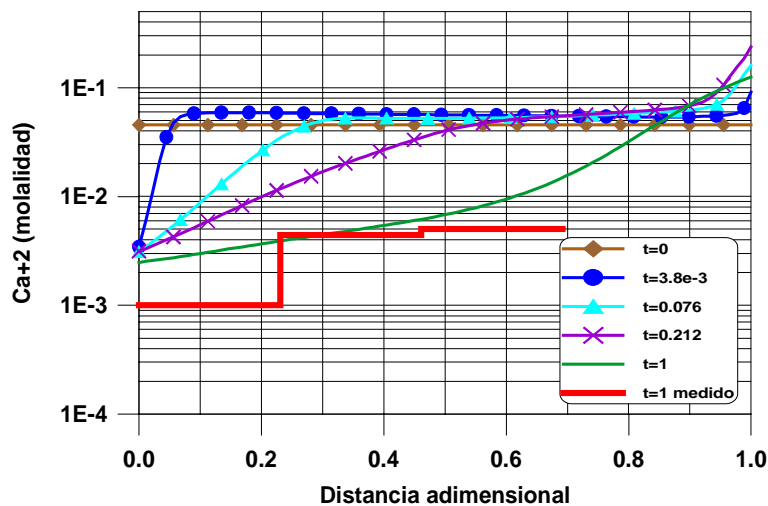


Figura 5. Distribución de la concentración acuosa de Ca^{2+} en distintos tiempos adimensionales

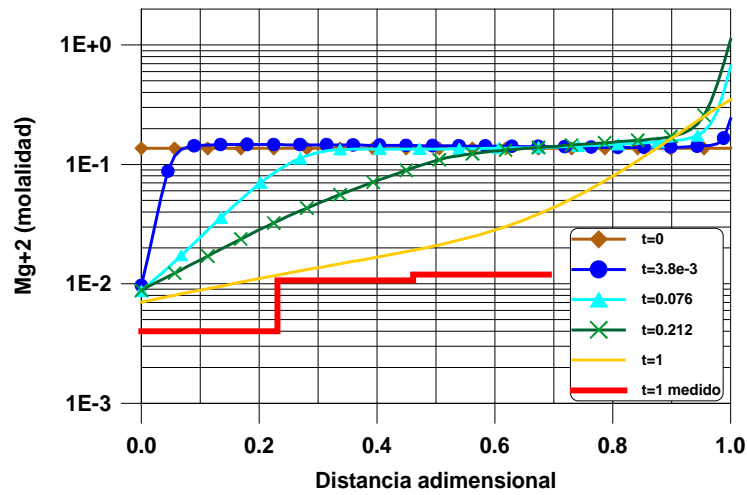


Figura 6. Distribución de la concentración acuosa de Mg^{2+} en distintos tiempos adimensionales

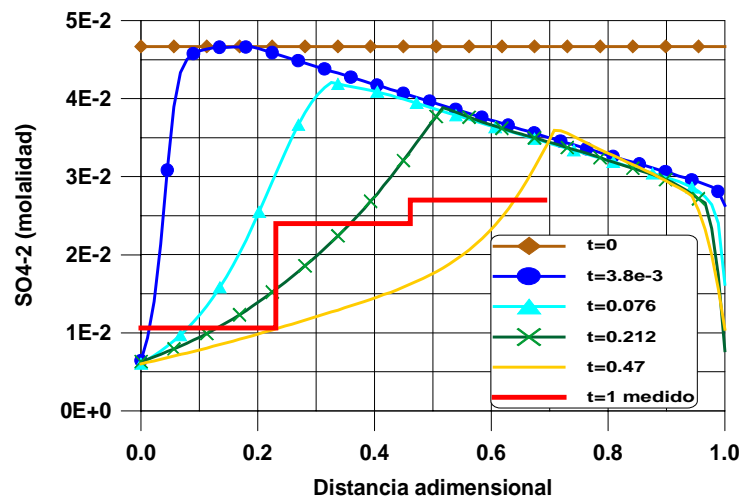


Figura 7. Distribución de la concentración acuosa del anión sulfato en distintos tiempos adimensionales

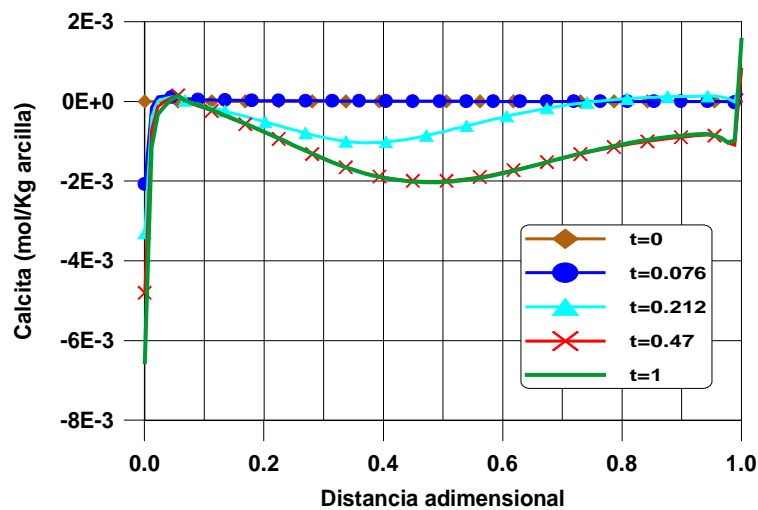


Figura 8. Distribución de la calcita en distintos tiempos adimensionales

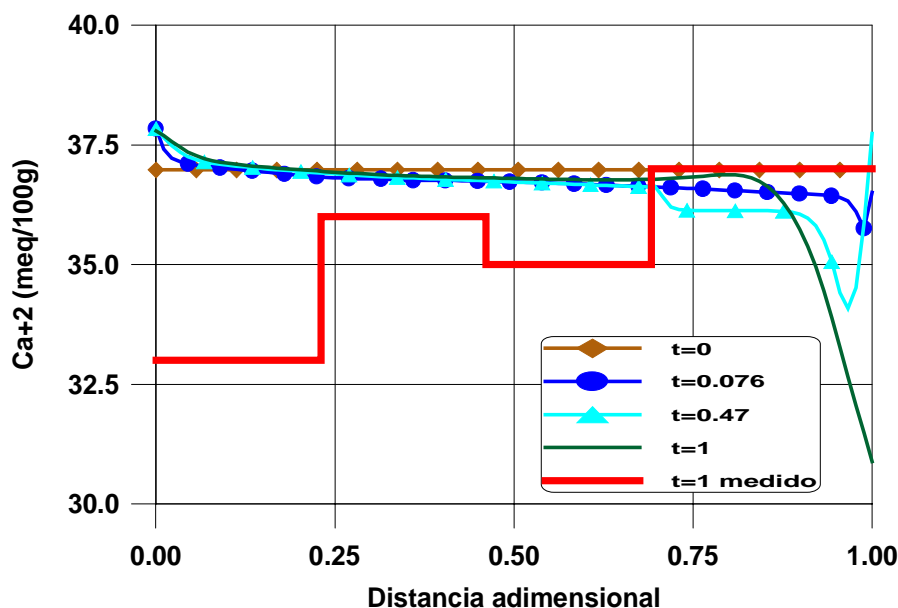


Figura 9. Distribución del calcio en el intercambiador en distintos tiempos adimensionales

CONCLUSIONES

En este artículo se ha presentado la formulación numérica del flujo multifásico no isotermo con transporte reactivo, la descripción del código FADES-CORE[©] implementado y un ejemplo de validación, con el cual se muestran algunas de las capacidades del código. El modelo realizado del ensayo de termohidratación y el modelo geoquímico reproduce con exactitud los resultados experimentales más fiables observados; dada la complejidad del modelo y de la carencia del conocimiento de algunos de los parámetros tanto termohidráulicos como geoquímicos, los cuales han servido para calibrar la entrada de agua, las distribuciones finales de humedades y las distribuciones finales de las especies químicas.

El programa desarrollado resuelve de modo eficiente cualquier combinación de flujos y transporte reactivo: Se pueden resolver problemas de transporte conservativo, de flujo, de transporte de energía o de especialización química. Se pueden analizar problemas unidimensionales, bidimensionales y axisimétricos.

Se tiene en cuenta la posible existencia de variación de las condiciones de contorno con el tiempo, pudiéndose definir diferentes pasos, en los cuales se pueden seleccionar en que tiempos se desea conocer información relativa a variables, parámetros y flujos. Los incrementos de tiempo se calculan automáticamente dependiendo de las condiciones de convergencia del problema que esté resolviendo. FADES-CORE[©] es capaz de reproducir simultáneamente las entradas de agua, las humedades finales, las distribuciones finales de temperaturas, de las concentraciones de especies disueltas, de minerales precipitados, de cationes de cambio y de especies adsorbidas.

En cuanto al modelo numérico implementado se han resuelto numéricamente las ecuaciones mediante el método de Bubnov-Galerkin. Para la discretización temporal de las ecuaciones de transporte de solutos se pueden utilizar siete técnicas distintas. Se pueden utilizar elementos unidimensionales y bidimensionales (triángulos o rectángulos) que pueden ser lineales o cuadráticos desde el punto de vista de la integración.

FADES-CORE[©] ha sido ampliamente verificado con soluciones analíticas y, en la medida de lo posible, con otros códigos. La verificación realizada permite garantizar su correcto funcionamiento.

Ha sido posible la aplicación del código a casos reales. La modelización del ensayo de calentamiento e hidratación realizado en celda termohidráulica CT18 demuestra la necesidad de considerar los fenómenos de evaporación y condensación tanto en el flujo como en el transporte de solutos. Por ello, la simulación THG de dicho ensayo implica la consideración de un modelo de transporte reactivo y flujo multifásico.

El código ha sido aplicado para determinar el comportamiento termohidrogeoquímico de medios porosos arcillosos con diferentes condiciones de flujo y calor a aparte de la aplicación presentada en este artículo, si bien se puede extender a cualquier medio poroso, como es el caso, por ejemplo, de los hormigones y mezclas asfálticas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado dentro del Proyecto FEBEX financiado por ENRESA a través de un Convenio Marco con la Universidad de La Coruña y la Fundación de Ingeniería Civil de Galicia (Proyecto FEBEX, código 703231). El conjunto del Proyecto forma parte de un Proyecto financiado por la Comisión Europea (Proyecto F14W-CT95-006 del Programa de Fisión Nuclear). Los ensayos de laboratorio fueron realizados por CIEMAT. Una parte de los trabajos también ha sido realizada dentro del Proyecto CICYT HID98-282.

REFERENCIAS

- 1 A.N. Brooks y T.J.R. Hughes, "Streamline Upwind/Petrov-Galerkin formulations for convection dominated flows with particular emphasis on the incompressible Navier-Stokes equations", *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, Vol. **32**, pp. 199–259, (1982).
- 2 O.C. Zienkiewicz y T. Shiomi, "Dynamic behaviour of saturated porous media: the generalized Biot formula and its numerical solution", *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, Vol. **8**, pp. 71–96, (1984).
- 3 O.C. Zienkiewicz, W.L. Wood, N.W. Hine y R.L. Taylor, "A unified set of single step algorithms. Part 1: Genral formulation and applications", *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, Vol. **20**, pp. 1529–1552, (1984).
- 4 M. G. Katona y O. C. Zienkiewicz, "A unified set of single step algorithms. Part 3: The beta-m method, a generalization of the newmark scheme", *Int. J. Numer. Meth. Engng.*, Vol. **21**, pp. 1345–1359, (1985).
- 5 S. Olivella, "Nonisothermal multiphase flow of brine and gas through saline media", Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Cataluña, 197 pp., (1995).
- 6 T. Xu, "Modelización del transporte no isoterma de sistemas de solutos reactivos a través de medios porosos parcialmente saturados", Tesis Doctoral, Universidad de La Coruña, 310 pp., (1996).
- 7 V. Navarro, "Modelo de comportamiento mecánico e hidráulico de suelos no saturados en condiciones no isotermas", Tesis Doctoral, Universidad politécnica de Cataluña, 329 pp., (1997).
- 8 J. Cuevas., M. V. Villar, A. M. Fernández, P. Gómez y P. L. Martín, "Pore waters extracted from compacted bentonite subjected to simultaneous heating and hydration", *Applied Geochemistry*, Vol. **12**, pp. 473–481, (1997).
- 9 M. V. Villar, J. Cuevas, P. L. Martín, R. Campos y A. M. Fernández, "Caracterización geoquímica de bentonita compactada: efectos producidos por flujo termohidráulico", Informe 70-IMA-M-0-2, (1997).

- 10 ENRESA, “FEBEX, full-scale engineered barriers experiment in crystalline host rock, *Bentonita: origen, propiedades y fabricación de bloques*”, Publicación técnica N° 04/98, pp. 148, (1998).
- 11 R. Juncosa, “Modelos de flujo multifásico no isoterma y de transporte reactivo multicomponente en medios porosos” Tesis Doctoral Universidad Politécnica de Madrid, 346 pp., (1999).
- 12 R. Juncosa, J. Samper, V. Navarro, J. Delgado y P. Carretero, “Modelos de flujo multifásico no isoterma con reacciones químicas”, Estudios de la Zona No Saturada, R. Muñoz-Carpena, A. Ritter y C. Tascón (Eds.), ICIA: Tenerife, pp. 169–174, (1999).
- 13 R. Juncosa, V. Navarro, J. Samper y J. Delgado, “Nonisothermal multiphase flow and multi-component reactive transport models in porous media”, *European Congress on Computational methods in applied sciences and engineering, Ecomas 2000*, 864 pp., (2000).
- 14 R. Juncosa y V. Navarro, “Manual del usuario de FADES-CORE (Versión 0.0a)”, ETSI Caminos, Canales y Puertos, Universidad de La Coruña, Informe FEBEX 70-ULC-H-5-006, 150 pp., (2000).