

3. IMPLEMENTACIÓN NUMÉRICA

3.1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describen detalles relacionados con la implementación numérica de la formulación de transporte reactivo presentada en el capítulo anterior. El objetivo es utilizar el método de Newton-Raphson para resolver el sistema no lineal de ecuaciones resultante de la discretización de las ecuaciones de transporte. Para ello se deduce la matriz tangente, que es la matriz de las derivadas de las concentraciones de las especies primarias y secundarias con respecto a las concentraciones totales, incógnitas de las ecuaciones de transporte. Esta matriz viene dada por el problema de equilibrio químico.

El capítulo empieza con el tratamiento matemático de las ecuaciones de transporte reactivo utilizando la derivada material con respecto al campo de velocidades de la fase sólida. Se considera que esta es la manera más conveniente de expresar las ecuaciones de balance en un medio poroso deformable de cara a su implementación numérica (Olivella *et al.*, 1994; Olivella *et al.*, 1995).

La discretización de las ecuaciones de transporte sigue el mismo procedimiento propuesto por Olivella *et al.* (1995) y Olivella (1995), y por ello no será repetido aquí. Se discretizan las ecuaciones diferenciales en derivadas parciales espacialmente por el método de los elementos finitos (Galerkin) y en el tiempo por el método de las diferencias finitas. Se utiliza el concepto de celda modificada propuesto por Olivella *et al.* (1995) donde se definen variables a nivel de celda, elemento y nodo en la aproximación de los diferentes términos de la ecuación de transporte. La ecuación de transporte discretizada resultante es masa-conservativa.

Se deduce la matriz tangente, que origina una formulación denominada Mixta, ya que comparte algunas características con las dos familias de enfoques existentes para la resolución numérica del problema de transporte reactivo. También se discuten los criterios de estabilidad de la ecuación de transporte reactivo.

En cada paso de tiempo se resuelven dos sistemas no lineales de ecuaciones: las ecuaciones del problema THM y las ecuaciones de transporte reactivo. Hay distintos niveles de acoplamiento entre los dos sistemas, que resultan en diferentes formas de resolverlos en conjunto. Aquí se considerará dos casos extremos: cuando no hay acoplamiento del problema de transporte reactivo hacia el problema de THM y cuando hay un fuerte acoplamiento entre los dos problemas.

Finalmente, se discute resumidamente la implementación numérica del subproblema de equilibrio químico propuesto en el capítulo anterior, basado en la directa minimización de la energía libre de Gibbs. Se remarcan las diferencias más relevantes de este algoritmo con respecto a los algoritmos basados en las leyes de acción de masas. En problemas de equilibrio químico heterogéneo, donde los minerales pueden aparecer y desaparecer del sistema, algoritmos basados en la directa minimización de la energía libre de Gibbs pueden, en teoría, encontrar simultáneamente la distribución de masas en el sistema y la asociación de minerales estable, mientras los algoritmos basados en las leyes de acción de masas necesitan un algoritmo específico para encontrar los minerales en equilibrio con la solución.

3.2. TRANSPORTE REACTIVO EN MEDIO POROSO DEFORMABLE

En un medio poroso deformable donde además ocurren reacciones químicas, la porosidad cambiará por distintas razones. Los minerales sólidos tienen un determinado volumen molar y, cuando disuelven, el volumen que ocupaban se incorporará al volumen de vacíos del medio poroso, aumentando su porosidad. La deformación mecánica también es un importante mecanismo causante de cambios de porosidad. Las deformaciones en un medio poroso resultan de diferentes tipos de acciones, que pueden ser mecánicas (aplicación de cargas), térmicas (cambios de temperatura), hidráulicas (cambios de presión de poros o succión en un suelo no saturado) y químicas en suelos químicamente activos.

Es posible expresar matemáticamente estos cambios de porosidad planteándose el balance de masa de la fase sólida (Olivella *et al.*, 1994):

$$\frac{\partial}{\partial t} [(1 - \phi)\rho_s] + \nabla \cdot [(1 - \phi)\rho_s \mathbf{u}] = f_s \quad (3.1)$$

donde ρ_s es la densidad de la fase sólida y el término fuente/sumidero f_s representa, en el contexto de esta formulación, la transferencia de masa debido a las reacciones heterogéneas entre las fases líquida y sólida.

A partir de esta ecuación, y utilizando la derivada material con respecto a la fase sólida, se demuestra que los cambios de porosidad se deben a la transferencia de masa (f_s , principalmente por disolución y precipitación de minerales), a la deformabilidad del medio poroso ($\nabla \cdot \mathbf{u}$, que es la deformación volumétrica) y a cambios de la densidad de la fase sólida ρ_s (inducidos por cambios de temperatura y composición de esta fase):

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{(1-\phi)}{\rho_s} \frac{D\rho_s}{Dt} + (1-\phi)\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}} - \frac{f_s}{\rho_s} \quad (3.2)$$

donde la derivada material con respecto al campo de velocidades de la fase sólida se define como:

$$\frac{D(\bullet)}{Dt} = \frac{\partial(\bullet)}{\partial t} + \dot{\mathbf{u}} \cdot \nabla(\bullet) \quad (3.3)$$

Teniendo en cuenta que el campo de aplicación de esta formulación son los materiales arcillosos expansivos, de momento se considera que los cambios de porosidad debido a disolución/precipitación de minerales son pequeños con relación a los cambios de porosidad mecánicos, y así, se desprecia el término f_s . De esto resulta que:

$$\frac{D\phi}{Dt} = \frac{(1-\phi)}{\rho_s} \frac{D\rho_s}{Dt} + (1-\phi)\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}} \quad (3.4)$$

donde además no se considera que hay cambios de densidad de la fase sólida (ρ_s) cuando los minerales se disuelven o precipitan. Estas simplificaciones son consistentes con el modelo conceptual de medio poroso establecido en la sección 2.2 del capítulo anterior, donde la matriz sólida se compone básicamente de un mineral insoluble (pero que no es inerte pues puede adsorber cationes e intercambiarlos con la solución).

En la presente formulación, los cambios de porosidad de origen químico se deben exclusivamente al acoplamiento químico-mecánico establecido en el capítulo 5, que, en última instancia, son cambios de porosidad mecánicos.

Es interesante observar que si se considera además que la fase sólida es incompresible (ρ_s constante), se llega a la expresión clásica de cambios de porosidad causados únicamente por deformación volumétrica del esqueleto sólido:

$$\frac{D\phi}{Dt} = (1-\phi)\nabla \cdot \dot{\mathbf{u}} \quad (3.5)$$

De cara a la implementación numérica, en Olivella *et al.* (1994) y Olivella *et al.* (1995) se consideró que la manera más conveniente de expresar las ecuaciones de balance en un medio poroso deformable era utilizando la definición de derivada material en (3.3), tal como se hizo

aquí para el balance de masa de la fase sólida. Siguiendo el mismo procedimiento para las ecuaciones de transporte reactivo (2.13) deducidas en el capítulo anterior, se obtiene:

$$\begin{aligned} & \phi \frac{D}{Dt} (S_l \rho_l U_j) + S_l \rho_l U_j \frac{D\phi}{Dt} + \phi S_l \rho_l U_j \nabla \cdot \dot{\mathbf{u}} \\ & + \nabla \cdot (\rho_l U a_j \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla U a_j) + \sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m = 0 \end{aligned} \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.6)$$

Sustituyendo ahora la ecuación (3.4), que da los cambios de porosidad en el medio poroso, se obtiene la expresión final para las ecuaciones de transporte reactivo en un medio poroso deformable:

$$\begin{aligned} & \phi \frac{D}{Dt} (S_l \rho_l U_j) + S_l \rho_l U_j \left[\frac{(1-\phi)}{\rho_s} \frac{D\rho_s}{Dt} + \nabla \cdot \dot{\mathbf{u}} \right] \\ & + \nabla \cdot (\rho_l U a_j \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla U a_j) + \sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m = 0 \end{aligned} \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.7)$$

donde:

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} X_i \quad (j = 2, \dots, N_c)$$

$$U a_j = \lambda_j C_j + \sum_{i=1}^{N_s} v_{ij} \lambda_i X_i \quad (j = 2, \dots, N_c)$$

3.3. LA MATRIZ TANGENTE

Las ecuaciones de transporte reactivo (3.7) tienen como incógnitas las concentraciones totales U_j y como variables dependientes las concentraciones totales acuosas $U a_j$ y las velocidades de producción r_m de las reacciones de disolución/precipitación de minerales en cinética.

Una vez discretizadas por el método de los elementos finitos según Olivella *et al.* (1995), se desea resolver el sistema no lineal de ecuaciones por el método de Newton-Raphson. Para ello, se necesitan las derivadas:

$$\frac{\partial U a_j}{\partial U_k} = \lambda_j \frac{\partial C_j}{\partial U_k} + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \lambda_i \frac{\partial X_i}{\partial U_k} \quad (j=2, \dots, N_c) \quad (3.8)$$

$$\frac{\partial r_m(C_j, X_i)}{\partial U_k} = \sum_{j=2}^{N_c} \frac{\partial r_m}{\partial C_j} \frac{\partial C_j}{\partial U_k} + \sum_{i=1}^{N_x} \frac{\partial r_m}{\partial X_i} \frac{\partial X_i}{\partial U_k} \quad (m=1, \dots, N_m)$$

donde U_k es la concentración total de la k -ésima especie primaria. Como las variables dependientes $U a_j$ y r_m son funciones conocidas de las concentraciones de las especies primarias y secundarias (C_j y X_i , respectivamente), lo que se necesita en realidad es la matriz tangente:

$$\left(\frac{\partial C_j}{\partial U_k}, \frac{\partial X_i}{\partial U_k} \right) \text{ para } \begin{cases} j=2, \dots, N_c \\ i=1, \dots, N_x \\ k=2, \dots, N_c \end{cases} \quad (3.9)$$

que da las derivadas de las concentraciones de las especies primarias y secundarias con respecto a las concentraciones totales de las especies primarias.

La matriz tangente en (3.9) se obtiene derivando con respecto a U_k las ecuaciones del problema de equilibrio químico. Una vez resuelto el equilibrio químico y conocidos los minerales en equilibrio con la solución, se establecen las siguientes ecuaciones:

- Para especies primarias: ecuaciones de balance de masas local (definición de las concentraciones totales)

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} X_i \Rightarrow \frac{\partial U_j}{\partial U_k} = \delta_{jk} = \frac{\partial C_j}{\partial U_k} + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \frac{\partial X_i}{\partial U_k} \quad (3.10)$$

donde δ_{jk} es la delta de Kronecker:

$$\delta_{jk} = \begin{cases} 1 & \text{si } j = k \\ 0 & \text{si } j \neq k \end{cases} \quad (3.11)$$

- Para especies secundarias acuosas: ley de acción de masas (ecuación (2.39))

$$a_i K_i = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{v_{ij}} \Rightarrow \frac{1}{X_i} \frac{\partial X_i}{\partial U_k} = v_{i1} \frac{1}{a_w} \frac{\partial a_w}{\partial U_k} + \sum_{j=2}^{N_c} v_{ij} \frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial U_k} \quad (3.12)$$

donde a_j y a_i son respectivamente las actividades químicas de las especies acuosas primarias y secundarias y a_w es la actividad química del agua (disolvente de la fase líquida), que en esta formulación es la especie primaria número 1 ($a_w = a_1$).

- Para minerales presentes en el sistema: producto de solubilidad (ecuación (2.39) considerando actividad del mineral puro $a_i = 1$)

$$K_i = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{v_{ij}} \Rightarrow 0 = v_{i1} \frac{1}{a_w} \frac{\partial a_w}{\partial U_k} + \sum_{j=2}^{N_c} v_{ij} \frac{1}{C_j} \frac{\partial C_j}{\partial U_k} \quad (3.13)$$

- Para minerales que no están presentes en el sistema:

$$X_i = 0 \Rightarrow \frac{\partial X_i}{\partial U_k} = 0 \quad (3.14)$$

En las ecuaciones (3.12) y (3.13), las actividades químicas de las especies acuosas a_j y a_i vienen dadas por (para detalles ver apéndice C):

$$a_j = m_j \gamma_j = \frac{C_j}{w_l^w} \gamma_j \quad , \quad a_i = m_i \gamma_i = \frac{X_i}{w_l^w} \gamma_i \quad (3.15)$$

donde m_j y m_i son las respectivas concentraciones de las especies primarias y secundarias en mol/Kg H₂O, γ_j y γ_i sus respectivos coeficientes de actividad. Las concentraciones C_j y X_i vienen dadas en mol/Kg de líquido.

Para simplificar la presentación de las ecuaciones, cuando se derivó las ecuaciones (3.12) y (3.13) con respecto a la concentración total U_k se consideró como constantes la fracción másica de agua en la fase líquida w_l^w y los coeficientes de actividad γ_j y γ_i . En un caso general habrá que considerar las derivadas de estas variables (w_l^w , γ_j y γ_i) con respecto a las incógnitas de las ecuaciones de transporte reactivo (U_k).

Bethke (1996) propuso una formulación para el problema de equilibrio químico local donde se resuelve el sistema no lineal de ecuaciones por el método de Newton-Raphson. Se han calculado los coeficientes de actividad (γ_i) y la actividad del agua (a_w) a través de un modelo geoquímico basado en la teoría de Debye-Hückel (soluciones diluidas). En la implementación numérica se ignoró las variaciones de γ_i y a_w en el cálculo del jacobiano del sistema no lineal de ecuaciones. Bethke (1996) considera que lo que se gana en considerar estas derivadas en el esquema iterativo (convergerá con menos iteraciones) no compensa el esfuerzo computacional de calcular la matriz jacobiana completa.

Para los casos estudiados en la presente formulación de transporte reactivo, se verificó que es posible despreciar estas derivadas para soluciones de hasta 1 molal de fuerza iónica y fracción másica de agua $w_i^w > 0,9$. Pero también se verificó que, cuando el agua (disolvente de la fase líquida y especie primaria número 1) participa de las reacciones químicas, no se debe despreciar las derivadas de su actividad química en las ecuaciones (3.12) y (3.13). En algunos casos, la convergencia del problema quedó comprometida cuando se despreció las derivadas de a_w .

Las ecuaciones (3.10) a (3.14) definen un sistema lineal de ecuaciones cuyas incógnitas son las derivadas de las concentraciones de las especies primarias y secundarias con respecto a las concentraciones totales de las especies primarias, o sea, los elementos de la matriz tangente en (3.9).

Por tanto, una vez resuelto el problema de equilibrio químico y conocidos los minerales presentes en el sistema, se resuelve el sistema lineal de ecuaciones definido por las ecuaciones (3.10) a (3.14) y se obtiene la matriz tangente (3.9), que será utilizada en la solución del sistema no lineal de ecuaciones del problema de transporte reactivo a través del método de Newton-Raphson.

En la implementación numérica de la presente formulación, el equilibrio químico y el cálculo de la matriz tangente se resuelven para cada nodo de la malla de elementos finitos, antes del ensamblaje global del sistema.

3.4. LA FORMULACIÓN MIXTA

Las dos familias de enfoques para resolver el problema de transporte reactivo son: el enfoque de sustitución directa (ESD) y el enfoque de iteraciones sucesivas (EIS). La principal distinción entre los dos enfoques está en los métodos que utilizan para resolver los sistemas no lineales de ecuaciones, el ESD utiliza Newton-Raphson y el EIS se basa en Picard. En Yeh & Tripathi (1989), Steefel & MacQuarrie (1996) y Saaltink *et al.* (1998) se discuten estas familias de formulaciones y sus posibles variaciones desde el punto de vista de implementación numérica. Las diferencias entre cada formulación pueden estar en las ecuaciones que se resuelven simultáneamente y en las variables escogidas como incógnitas. Las ecuaciones que se resuelven son las ecuaciones de transporte en derivadas parciales y las ecuaciones algebraicas del equilibrio químico. Las incógnitas suelen ser las concentraciones de las especies primarias y/o secundarias, las concentraciones totales acuosas o las concentraciones totales.

Un ejemplo de formulación que sigue el ESD sería a partir de las ecuaciones de transporte en (2.13):

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi S_l \rho_l U_j) + \nabla \cdot (\rho_l U a_j \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla U a_j + \phi S_l \rho_l U_j \dot{\mathbf{u}}) + \sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m = 0 \quad (j=2, \dots, N_c) \quad (3.16)$$

donde:

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} X_i \quad (j=2, \dots, N_c) \quad (3.17)$$

$$U a_j = \lambda_j C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \lambda_i X_i \quad (j=2, \dots, N_c) \quad (3.18)$$

considerar las concentraciones de las especies secundarias como función de las concentraciones de las especies primarias a partir de la ley de acción de masas en (2.39):

$$X_i = \frac{1}{K_i} \prod_{j=2}^{N_c} C_j^{v_{ij}} \quad (i=1, \dots, N_x) \quad (3.19)$$

donde en (3.19) se consideró, por simplicidad de notación y sin pérdida de generalidad, que las actividades de las especies primarias y secundarias son numéricamente iguales a sus concentraciones en mol/Kg de líquido y que la actividad del agua vale 1 (hipótesis aceptadas solamente para soluciones muy diluidas).

El ESD se caracteriza por la sustitución directa de las ecuaciones de equilibrio químico en las ecuaciones de transporte, o sea, la sustitución de las concentraciones X_i dadas en (3.19) en las ecuaciones (3.17) y (3.18) y posteriormente en las ecuaciones de transporte (3.16). De esto resulta:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left[\phi S_l \rho_l \left(C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \frac{1}{K_i} \prod_{j=2}^{N_c} C_j^{v_{ij}} \right) \right] + \sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m \\ & + \nabla \cdot \left[\begin{aligned} & \rho_l \mathbf{q}_l \cdot \left(\lambda_j C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \lambda_i \frac{1}{K_i} \prod_{j=2}^{N_c} C_j^{v_{ij}} \right) \\ & + \mathbf{D}_l \nabla \cdot \left(\lambda_j C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \lambda_i \frac{1}{K_i} \prod_{j=2}^{N_c} C_j^{v_{ij}} \right) \\ & + \phi S_l \rho_l \dot{\mathbf{u}} \left(C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} \frac{1}{K_i} \prod_{j=2}^{N_c} C_j^{v_{ij}} \right) \end{aligned} \right] = 0 \quad (j=2, \dots, N_c) \quad (3.20) \end{aligned}$$

Tomando como incógnitas las concentraciones C_j , es posible resolver las ecuaciones de transporte en (3.20) utilizando el método de Newton-Raphson. Steefel & Lasaga (1994) utilizaron una formulación semejante a esta, que no tienen en cuenta los minerales precipitados en equilibrio local, ya que estas especies tienen actividad química igual a 1 y no es posible expresar sus concentraciones en función de las concentraciones de las especies primarias a través de la ecuación (3.19). Saaltink *et al.* (1998) demuestran que se puede incluir minerales en equilibrio local en este tipo de formulación de manera consistente con el número de grados de libertad del problema (calculado según reglas termodinámicas).

La discretización de las ecuaciones de transporte en (3.20) resulta en un sistema no lineal de ecuaciones que se resuelve por el método de Newton-Raphson, heredando de este toda su robustez y velocidad de convergencia (que es cuadrática). Por otro lado, el hecho de que se resuelvan todas las ecuaciones de transporte simultáneamente hace que su coste computacional sea alto: si la malla de elementos finitos tiene N_p nodos, el sistema no lineal de ecuaciones tendrá $N_p(N_c - 1)$ incógnitas, que en mallas grandes demandará mucha memoria y tiempo de CPU ("Central Processing Unit") para resolver los sistemas lineales del esquema iterativo de Newton-Raphson.

En las formulaciones del EIS, normalmente se adoptan como incógnitas de las ecuaciones de transporte las concentraciones totales acuosas Ua_j . La ecuación de transporte que se resuelve tiene la forma:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi S_l \rho_l Ua_j) + \nabla \cdot (\rho_l Ua_j \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla Ua_j + \phi S_l \rho_l Ua_j \dot{\mathbf{u}}) + f_j = 0 \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.21)$$

donde el término fuente/sumidero f_j representa los términos relacionados con las concentraciones de las especies en la fase sólida (adsorbidas y minerales: $U_j - Ua_j$) y con las reacciones en cinética. En el contexto de la presente formulación, este término fuente/sumidero viene dado por:

$$f_j = \frac{\partial}{\partial t} [\phi S_l \rho_l (U_j - Ua_j)] + \nabla \cdot [\phi S_l \rho_l (U_j - Ua_j) \dot{\mathbf{u}}] + \sum_{m=1}^{N_m} v_{mj} r_m \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.22)$$

Tal como la ecuación de balance de masa de la fase sólida presentada en la sección 3.2, que resultó en la ecuación de actualización de la porosidad (3.4), la ecuación (3.22) es local en el sentido de que no depende del transporte de solutos. La obtención de f_j se hace a través de (3.22) después que se resuelve el problema de equilibrio químico para cada nodo de la malla de elementos finitos.

En el EIS, se resuelve el problema de transporte reactivo por un procedimiento iterativo donde en cada iteración hay dos pasos. El primer paso consiste en resolver la ecuación de transporte (3.21) para cada especie primaria de manera independiente de las demás:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi S_l \rho_l U a_j^n) + \nabla \cdot (\rho_l U a_j^n \mathbf{q}_l + \mathbf{D}_l \nabla U a_j^n + \phi S_l \rho_l U a_j^n \dot{\mathbf{u}}) + f_j^{n-1} = 0 \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.23)$$

donde el superíndice n indica la iteración. f_j^{n-1} se calculó en la iteración anterior y por ello no depende de $U a_j^n$.

Conforme apuntan Saaltink *et al.* (2001), este es el punto clave del EIS porque el tamaño del problema de transporte es pequeño y no depende del número de especies primarias. Para una malla de N_p nodos, en cada iteración habrá que resolver $N_c - 1$ sistemas lineales de ecuaciones (uno para cada especie primaria, menos el agua¹) con N_p incógnitas por sistema. Las incógnitas de los sistemas lineales en este caso son las concentraciones totales acuosas de las especies primarias ($U a_j^n$) para cada nodo de la malla de elementos finitos.

El siguiente paso es la actualización del término fuente/sumidero f_j^n , que no se puede expresar explícitamente como función de $U a_j^n$ y se obtiene resolviendo el problema de equilibrio químico. En este caso, se resuelve el equilibrio químico actualizando la concentración total (U_j^n) debido a la actualización de las concentraciones totales acuosas ($U a_j^n$) realizada en el paso anterior de transporte. Con esto, el problema de equilibrio químico viene dado por:

$$U_j^n = U_j^{n-1} + U a_j^n - U a_j^{n-1} = C_j^n + \sum_{i=1}^{N_x} \nu_{ij} X_i^n \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.24)$$

que se completa con las restricciones impuestas por las reacciones reversibles (ecuación 3.19):

$$X_i^n = \frac{1}{K_i} \prod_{j=2}^{N_c} (C_j^n)^{\nu_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_x) \quad (3.25)$$

En el problema de equilibrio químico dado por las ecuaciones (3.24) y (3.25), las incógnitas son las concentraciones de las especies primarias en secundarias (C_j^n y X_i^n , respectivamente). Las concentraciones totales acuosas $U a_j^n$ han sido calculadas en el paso anterior de transporte y se conocen las concentraciones totales U_j^{n-1} y $U a_j^{n-1}$ de la iteración anterior. Por supuesto que también sería posible resolver este problema de equilibrio químico

¹ El agua tiene su balance de masas considerado en el problema THM.

a través del algoritmo propuesto en la sección 2.5 del capítulo anterior, basado en la directa minimización de la energía libre de Gibbs.

Se resuelve el equilibrio químico separadamente para cada nodo de la malla y posteriormente se calcula f_j^n a través de (3.22):

$$f_j^n = \frac{\partial}{\partial t} [\phi S_i \rho_i (U_j^n - U a_j^n)] + \nabla \cdot [\phi S_i \rho_i (U_j^n - U a_j^n) \mathbf{u}] + \sum_{m=1}^{N_m} \nu_{mj} r_m^n \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.26)$$

El proceso iterativo repite los pasos de transporte y equilibrio químico hasta que converja.

El algoritmo descrito para la solución del sistema no lineal de ecuaciones del EIS es del tipo Picard, que tiene convergencia lineal. Esto significa que aunque requiere para cada iteración menos tiempo de CPU y memoria, este enfoque requiere más iteraciones para converger que el ESD, que tiene la convergencia cuadrática garantizada por el método de Newton-Raphson.

Recientemente, Saaltink *et al.* (2001) compararon estos dos enfoques para una serie de casos con diferentes tipos de sistemas químicos y tamaños de malla, analizando las demandas computacionales y el comportamiento numérico de cada enfoque para cada caso de estudio. Su principal conclusión es que en general las formulaciones basadas en el ESD son más robustas, ya que son capaces de converger para mayores pasos de tiempo. El ESD se mostró más eficiente en simular los frentes abruptos típicos del problema de transporte reactivo, donde el EIS necesita mallas finas y muchas iteraciones para converger. Por otro lado, para problemas con mallas muy grandes y químicamente sencillos el EIS puede ser más veloz, ya que su sistema de ecuaciones simultáneas es menor, ocupando también menos memoria.

La formulación que se presenta puede considerarse una *Formulación Mixta*, que comparte con el ESD el hecho de resolver simultáneamente todas las ecuaciones de transporte reactivo por Newton-Raphson y, por otro lado, es modular como el EIS, donde las ecuaciones algebraicas del problema de equilibrio químico se resuelven para cada nodo de la malla de elementos finitos, separadamente de las ecuaciones de transporte en derivadas parciales.

De todas maneras, desde el punto de vista de comportamiento numérico se cree que el hecho de resolver simultáneamente las ecuaciones de transporte por Newton-Raphson hace que la presente formulación se identifique mucho más con la familia de formulaciones del ESD.

3.5. DISCRETIZACIÓN DEL DOMINIO PARA EL PROBLEMA DE TRANSPORTE REACTIVO

La discretización espacial de la ecuación de transporte por el método de los elementos finitos (Galerkin) origina oscilaciones espaciales cerca de los frentes de concentración. Estos problemas numéricos se agravan cuando el transporte por advección predomina sobre el transporte por dispersión, resultando en frentes de concentraciones bruscos. Estas oscilaciones pueden presentar concentraciones muy altas aguas arriba del frente de concentraciones ("overshoot") o muy bajas (e incluso negativas) aguas abajo ("undershoot"). En Huyakorn & Pinder (1983) se discute detalladamente este tema y se establecen las condiciones para que la discretización de los dominios espacial y temporal resulten en soluciones estables de la ecuación de transporte, eliminando virtualmente las oscilaciones.

La mayoría de las reglas aplicables al problema transporte en medios saturados también son aplicables al caso de medios no saturados (Carrera & Galarza, 1993). En la discretización del dominio espacial, la estabilidad de la solución viene dada por el número de Peclet (P_e):

$$P_e = \frac{q_l \Delta L}{D_l} \quad (3.27)$$

donde ΔL es el tamaño del elemento. Para que la solución sea estable es suficiente que (Huyakorn & Pinder, 1983; Carrera & Galarza, 1993):

$$P_e \leq 2 \quad (3.28)$$

Cuando la dispersión mecánica es el mecanismo de transporte dispersivo predominante (o sea, la difusión molecular es despreciable), este criterio conduce a:

$$\Delta L \leq 2d_l \quad (3.29)$$

donde d_l es la dispersividad en la dirección de ΔL . Según Carrera & Galarza (1993), esta condición puede relajarse considerablemente cuando las variaciones de concentración a lo largo de una línea de corriente son pequeñas.

La otra condición que se debe satisfacer se refiere al número de Courant (C_o), que para el transporte en medio poroso no saturado se define como:

$$C_o = \frac{q_l \Delta t}{\phi S_l R \Delta L} \quad (3.30)$$

donde Δt es el incremento de tiempo y R el coeficiente de retardo debido a las reacciones químicas. Cuando se trata de transporte conservativo $R = 1$ y cuando hay reacciones químicas $R > 1$. En el caso clásico de adsorción lineal, el coeficiente de retardo viene dado por $R = 1 + (1 - \phi) \rho_s k_d / (\phi S_l \rho_l)$, donde en este caso k_d es el coeficiente de distribución que relaciona linealmente la concentración de especie adsorbida (en mol/Kg de sólido) con su concentración en la fase líquida (en mol/Kg de líquido).

El efecto de retardo puede ocurrir en cualquier proceso químico (Saaltink *et al.*, 2001), pero para un problema multicomponente y con muchas reacciones químicas la obtención explícita del coeficiente de retardo R para cada soluto se complica. En este caso, para que se pueda obtener la velocidad de los frentes de concentraciones en el medio poroso se hace necesaria la utilización de una formulación de transporte reactivo. Las fronteras de las regiones que separan las diferentes asociaciones de minerales son ejemplos de frentes que se mueven lentamente con respecto al flujo de líquido.

La estabilidad requiere que el soluto no recorra una distancia superior al tamaño del elemento. Este criterio se expresa matemáticamente como:

$$C_o \leq 1 \quad (3.31)$$

De esto se concluye que las reacciones químicas estabilizan numéricamente las ecuaciones de transporte, o en otras palabras, los incrementos de tiempo para un problema de transporte reactivo podrán ser mayores que los del transporte conservativo. Saaltink *et al.* (2001) argumentan que el enfoque de sustitución directa (ESD) tiene en cuenta explícitamente el efecto de retardo debido a las reacciones químicas, lo que explicaría porque este enfoque generalmente converge para mayores incrementos de tiempo que el enfoque de iteraciones sucesivas (EIS). En el EIS, cuando se resuelven las ecuaciones de transporte (3.23) se considera el término fuente sumidero f_j^{n-1} constante (en este paso f_j^{n-1} no depende de Ua_j^n), o sea, numéricamente es como se estuviera resolviendo un problema de transporte conservativo. No se trata, por tanto, de una diferencia en las formulaciones matemáticas sino que en los métodos de solución de estos enfoques (Saaltink *et al.*, 2001).

Además de los criterios de los números de Peclet y Courant, Huyakorn & Pinder (1983) sugieren la utilización de Crank-Nicolson ($\varepsilon = 0,5$) en el esquema de integración temporal por tener precisión de segundo orden. Carrera & Galarza (1993) sugieren un mayor refinamiento de la malla en los contactos entre materiales y en el tratamiento de fuentes y sumideros internos.

Para la discretización temporal, sugieren que el incremento de tiempo debe limitarse para que el cambio máximo del grado de saturación entre tiempos sucesivos no supere 0,1.

3.6. ESQUEMA PARA LA SOLUCIÓN DE LOS PROBLEMAS ACOPLADOS THM Y TRANSPORTE REACTIVO

En cada paso de tiempo se resuelven dos sistemas no lineales de ecuaciones: las ecuaciones del problema THM y las ecuaciones de transporte reactivo. Hay distintos niveles de acoplamiento entre ellos, que resultan en diferentes formas de resolverlos en conjunto. Aquí se considerará dos casos extremos: cuando no hay acoplamiento del transporte reactivo hacia el problema THM y cuando hay un fuerte acoplamiento entre ambos problemas. El acoplamiento del problema THM hacia el problema de transporte siempre se considera pues el contenido volumétrico de agua (ϕS_l) y los flujos advectivos (\mathbf{q}_l, \mathbf{u}), variables inherentes del problema THM, están presentes en las ecuaciones de transporte.

Cheng & Yeh (1998) propusieron diferentes esquemas de acoplamiento para tener en cuenta la dependencia de la densidad y la viscosidad de la fase líquida con las concentraciones de los solutos y la temperatura, y también la dependencia de las constantes de equilibrio de las reacciones químicas con la temperatura. Estos autores formularon el problema no isoterma de flujo y transporte reactivo en medio poroso no saturado. En la implementación numérica de esta formulación, para cada incremento de tiempo se resuelven separadamente la ecuación de flujo, la ecuación de calor y las ecuaciones de transporte reactivo considerando dos tipos de acoplamientos entre estas ecuaciones, denominados *fuerte* y *débil*.

El acoplamiento débil se refiere al caso en que la influencia de las concentraciones químicas en el problema THM es secundaria. Cuando esta influencia es significativa se tiene el acoplamiento fuerte. Cheng & Yeh (1998) utilizan el acoplamiento fuerte para simulaciones estacionarias y el acoplamiento débil para problemas transitorios. La razón de esto es que en problemas estacionarios la solución inicial (en este caso, estimativa de la solución) puede estar muy lejos de la solución final y por ello este problema exige un método de solución más preciso.

En la presente formulación, cuando las concentraciones de las especies químicas no tienen influencia sobre las variables del problema THM (acoplamiento débil) se resuelven los problemas THM y de transporte reactivo por el esquema de la Figura 4.1. En esta figura, \mathbf{X}_{new} y \mathbf{X}_{old} son los vectores de las incógnitas THM al final e inicio del incremento de tiempo, respectivamente. \mathbf{U}_{new} y \mathbf{U}_{old} son los vectores de las concentraciones totales al final e inicio del incremento de tiempo. Los superíndices (i) de \mathbf{X}_{new} y \mathbf{U}_{new} se refieren a las iteraciones de Newton-Raphson. \mathbf{J}_{THM} y \mathbf{J}_{CHE} son los respectivos jacobianos de los problemas THM y de transporte reactivo y \mathbf{R}_{THM} y \mathbf{R}_{CHE} los respectivos residuales de las ecuaciones de balance de

estos problemas. $\partial\mathbf{X}$ y $\partial\mathbf{U}$ son las correcciones de Newton-Raphson para los problemas THM y de transporte reactivo.

En el esquema numérico del acoplamiento débil, para cada incremento de tiempo hay dos bucles. Primero se resuelve el problema THM. Una vez resuelto este problema y obtenidos las distribuciones de humedad y temperatura, los flujos de las fases fluidas y las deformaciones en el medio, se resuelve el problema de transporte reactivo. Como las concentraciones de las especies no tienen influencia sobre el problema THM, se pasa al siguiente incremento de tiempo.

Cuando se establece alguna dependencia de las variables THM con las variables químicas, en esquema de la Figura 4.1 habría que resolver otra vez el bucle de iteraciones THM para que se actualice las variables THM debido a los cambios de las variables químicas. En este caso se repetirían los bucles THM y de transporte reactivo hasta que ambos converjan. Sólo entonces se pasaría al siguiente incremento de tiempo. Esta modificación originaría el esquema de acoplamiento fuerte propuesto por Cheng & Yeh (1998).

En la presente formulación, cuando hay un fuerte acoplamiento entre los dos problemas (como el acoplamiento químico-mecánico establecido en el capítulo 5) se utiliza otro esquema de acoplamiento fuerte, presentado en la Figura 4.2, que se mostró bastante eficiente. En este caso, se resuelven en un único bucle de iteraciones los problemas THM y de transporte reactivo. Sólo se pasa al siguiente incremento de tiempo cuando ambos problemas convergen.

Ambos esquemas de acoplamiento de las figuras 4.1 y 4.2 permiten que se dimensione una sola matriz para los jacobianos de los problemas THM y de transporte reactivo. En CODE_BRIGTH se almacenan las matrices \mathbf{J}_{THM} y \mathbf{J}_{CHE} en el mismo vector, dimensionado según el problema que tenga más incógnitas nodales.

Para resolver los sistemas lineales en las iteraciones de Newton-Raphson, el programa dispone de dos métodos: el directo (descomposición LU) y el iterativo (gradientes conjugados). Desde el punto de vista de almacenamiento de memoria, la utilización del método de gradientes conjugados se hace muy interesante pues utiliza almacenamiento disperso (solamente los elementos diferentes de cero son almacenados), mientras el método directo lo hace en banda. Con respecto al tiempo de CPU, a medida que se aumenta el tamaño del problema, el método directo (más veloz para problemas pequeños) se hace más costoso que el iterativo. En el método iterativo, se utiliza un pré-condicionador por bloques diagonales, cuyo tamaño de cada bloque es el número de incógnitas nodales del problema que se resuelve y el número de bloques es igual al número de nodos de la malla de elementos finitos. Este método se mostró notablemente eficiente cuando aplicado a los problemas bidimensionales de transporte reactivo.

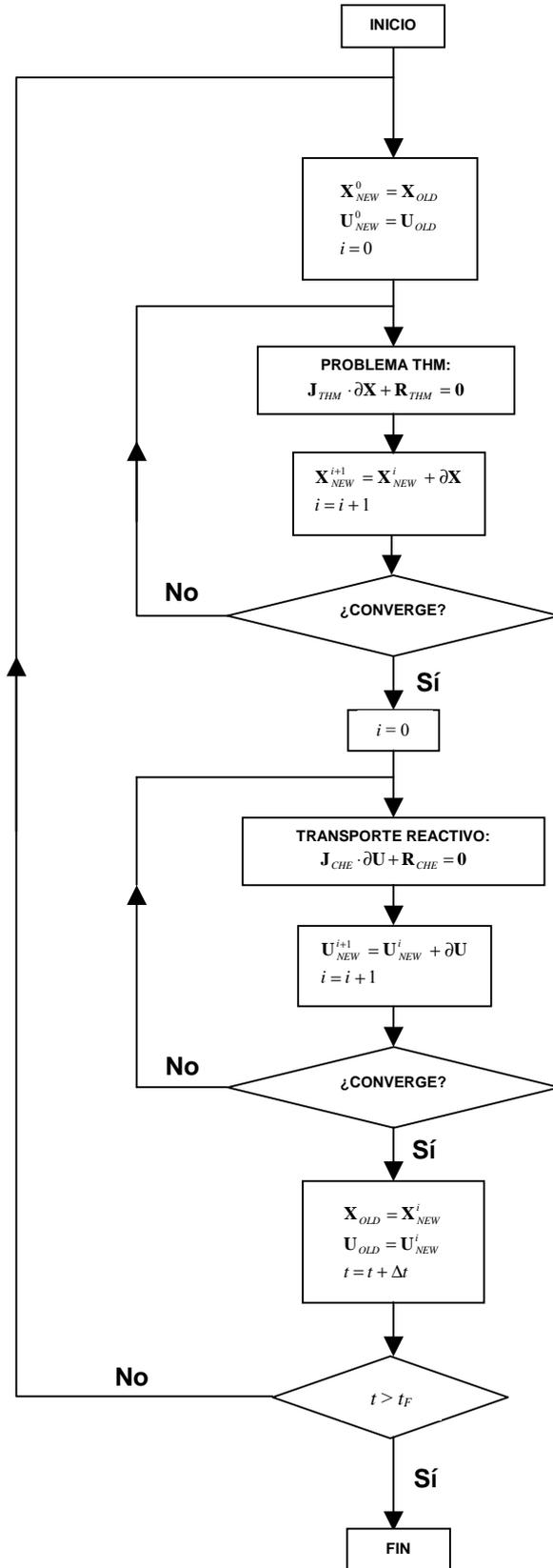


Figura 4.1. Acoplamiento débil en CODE_BRIGHT: transporte reactivo no influye en el problema THM.

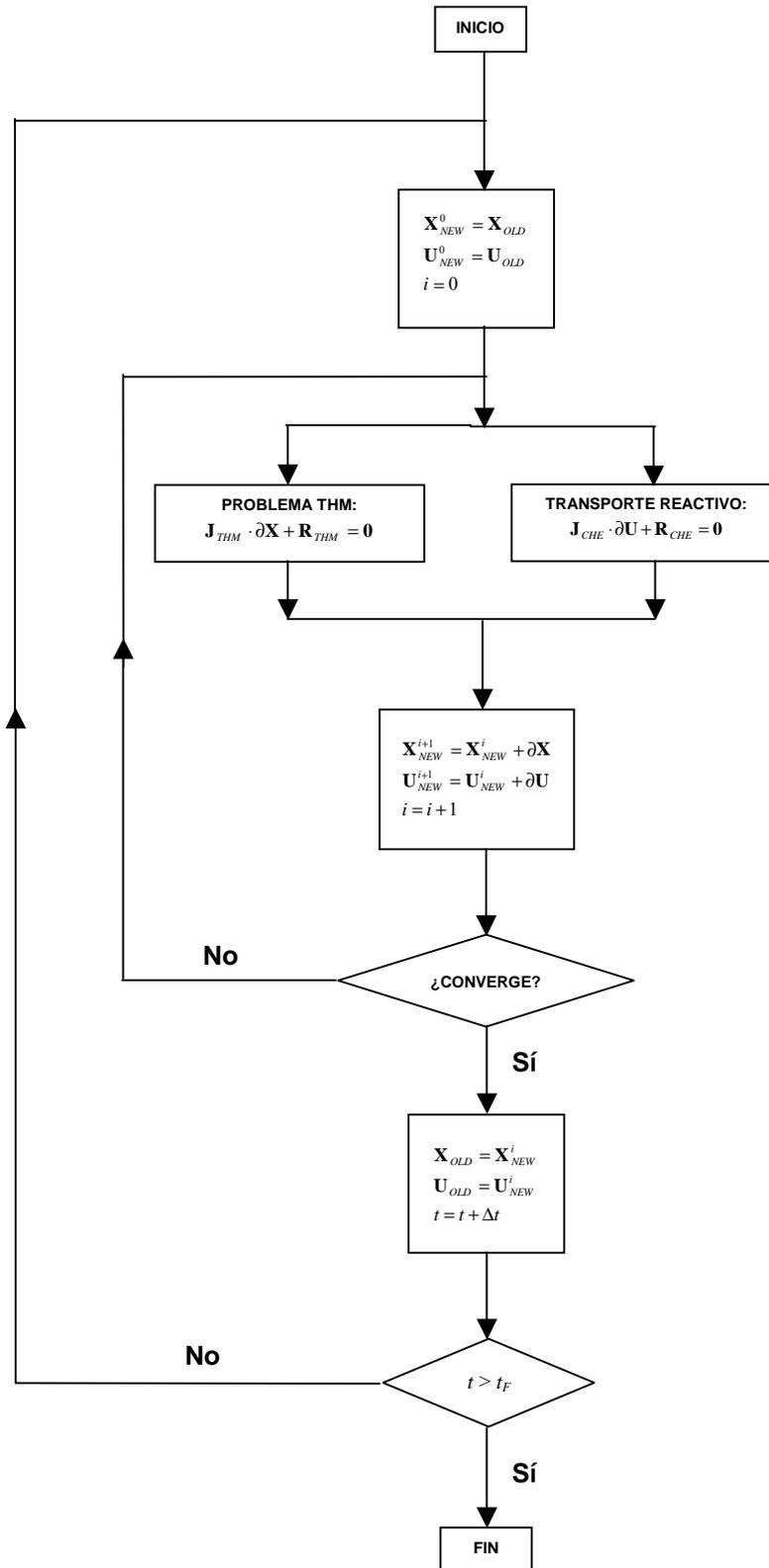


Figura 4.2. Acoplamiento fuerte en CODE_BRIGHT : transporte reactivo y problema THM se influncian mutuamente.

3.7. ALGORITMOS PARA EL PROBLEMA DE EQUILIBRIO QUÍMICO HETEROGÉNEO

En esta sección se pretende enmarcar las diferencias básicas entre las dos familias de métodos utilizadas en la solución del problema de equilibrio químico heterogéneo: la directa minimización de la energía libre de Gibbs y los métodos basados en las leyes de acción de masas. Estas dos familias de métodos son termodinámicamente (o matemáticamente) equivalentes pero del punto de vista de implementación numérica son diferentes.

El punto de partida es la formulación propuesta en la sección 2.5.3 del capítulo anterior, basada en la directa minimización de la energía libre de Gibbs, que es una versión simplificada del algoritmo de Harvie *et al.* (1987).

Detallando esta formulación, se divide el conjunto de N_x especies secundarias en N_p minerales que pueden desaparecer en el sistema y $N_x - N_p$ especies secundarias que nunca desaparecen. Se describe la formulación a continuación:

$$\mu_i^x - \sum_{j=1}^{N_c} \nu_{ij} \mu_j^c - \omega_i^x = 0 \quad (i=1, \dots, N_x) \quad (3.32)$$

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_x} \nu_{ij} X_i \quad (j=2, \dots, N_c) \quad (3.33)$$

$$C_j > 0 \quad (j=2, \dots, N_c) \quad (3.34)$$

$$X_i > 0 \quad (i=1, \dots, N_x - N_p) \quad (3.35)$$

$$\left. \begin{array}{l} \omega_i^x \sqrt{X_i} = 0 \\ X_i > 0; \omega_i^x \geq 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \omega_i^x = 0 \quad (i=1, \dots, N_x - N_p) \quad (3.36)$$

$$X_p \geq 0 \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.37)$$

$$\omega_p^x \sqrt{X_p} = 0 \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.38)$$

$$\omega_p^x \geq 0 \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.39)$$

Para las $N_x - N_p$ especies secundarias que nunca desaparecerán del sistema ($X_i > 0$), a partir de la condición de Kuhn-Tucker ($\omega_i^x \sqrt{X_i} = 0$) se tiene en la ecuación (3.36) que los multiplicadores de Lagrange de estas especies se hacen cero ($\omega_i^x = 0$), haciendo que la ecuación (3.32) resulte en la ley de acción de masas deducida en el capítulo anterior (2.39):

$$a_i K_i = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{v_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_x - N_p) \quad (3.40)$$

Por tanto, otra manera de escribir esta formulación es:

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_c} v_{ij} X_i \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.41)$$

$$C_j > 0 \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.42)$$

$$a_i K_i = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{v_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_x - N_p) \quad (3.43)$$

$$X_i > 0 \quad (i = 1, \dots, N_x - N_p) \quad (3.44)$$

$$\mu_p^x - \sum_{j=1}^{N_c} v_{pj} \mu_j^c - \omega_p^x = 0 \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.45)$$

$$X_p \geq 0 \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.46)$$

$$\omega_p^x \sqrt{X_p} = 0 \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.47)$$

$$\omega_p^x \geq 0 \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.48)$$

En este problema de equilibrio químico, conociéndose las concentraciones totales U_j de las especies primarias, es matemáticamente posible obtener las concentraciones de todas las especies del sistema resolviendo las ecuaciones (3.41) a (3.48) sin conocer a priori los minerales en equilibrio con la solución. Las incógnitas de este problema son C_j , X_i , X_p y ω_p^x .

Así como en el problema general de Harvie *et al.* (1987), se resuelve el sistema no lineal de las ecuaciones (3.41) a (3.48) a través del método de Newton-Raphson, donde se han

considerado algunos pasos especiales. Estos pasos especiales están relacionados principalmente con la remoción y adición de minerales en el sistema.

Por ejemplo, cuando hay violación de la regla de las fases la matriz del sistema (hessiana) se hace singular y algún mineral debe ser eliminado (en este caso, el mineral p con mayor ω_p^x , o sea, el mineral más subsaturado). Otro caso especial es cuando un mineral p está a punto de desaparecer o aparecer en el sistema, situación frecuente en un problema de transporte reactivo con frentes de disolución y precipitación de minerales. Cuando X_p y ω_p^x tienden simultáneamente a cero el sistema queda indeterminado y en la solución exacta del problema la hessiana se hace singular. Una manera automática de resolver el problema de hessiana singular es añadir a la diagonal principal (en las posiciones del mineral p) un pequeño número. Esta perturbación permite que se siga el proceso iterativo hacia la solución exacta (Harvie *et al.*, 1987). Finalmente, se controla el tamaño de las correcciones de Newton-Raphson para evitar concentraciones negativas, aplicándose algorítmicamente las restricciones (3.42), (3.44), (3.46) y también (3.48).

La versión más simplificada posible de esta formulación se obtiene admitiendo que se conoce la asociación de los N_p minerales en equilibrio con la solución. En este caso, los multiplicadores de Lagrange de estos minerales se hacen cero ($\omega_p^x = 0$), lo que da lugar a una formulación basada únicamente en las leyes de acción de masas. Pero esta nueva formulación no es capaz de definir la asociación de minerales en equilibrio con la solución, siendo necesaria la utilización de un algoritmo que arbitrariamente elimina y añade minerales en el sistema. Cuando no se encuentra la solución adecuada del problema de equilibrio químico, este algoritmo añade minerales supersaturados y/o elimina minerales subsaturados de la asociación de minerales que inicialmente se supuso en equilibrio con la solución. Una vez actualizada la asociación de minerales, se repite el cálculo de equilibrio químico para verificar si se trata de una asociación de minerales estable.

De esto se concluye que la diferencia básica entre las dos familias de métodos para resolver el equilibrio químico está en la manera de encontrar la asociación de minerales estable. Mientras los algoritmos basados en la directa minimización de la energía libre de Gibbs son matemáticamente capaces de encontrar de una sola vez la distribución de masas en el sistema y la asociación de minerales estable, los algoritmos basados en las leyes de acción de masas necesitan un algoritmo específico para encontrar los minerales en equilibrio con la solución.

Reed (1982) y Bethke (1996) propusieron formulaciones basadas en las leyes de acción de masas utilizando algoritmos de control externo de la asociación de minerales estable para resolver el problema de equilibrio químico heterogéneo. En este caso, las ecuaciones que expresan el equilibrio químico en la formulación matemática del problema son únicamente las leyes de acción de masas:

$$U_j = C_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij} X_i \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.49)$$

$$C_j > 0 \quad (j = 2, \dots, N_c) \quad (3.50)$$

$$a_i K_i = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{v_{ij}} \quad (i = 1, \dots, N_x - N_p) \quad (3.51)$$

$$X_i > 0 \quad (i = 1, \dots, N_x - N_p) \quad (3.52)$$

$$K_p = \prod_{j=1}^{N_c} a_j^{v_{pj}} \quad (p = N_x - N_p + 1, \dots, N_x) \quad (3.53)$$

Con la consideración de $\omega_p^x = 0$ para los minerales en equilibrio con la solución, la ecuación (3.45) de la formulación anterior resulta en el producto de solubilidad (3.53). Aquí no se considera la restricción (3.46), o sea, se permite que los minerales en equilibrio con la solución tengan concentraciones negativas.

Cuando el problema de equilibrio químico dado por las ecuaciones (3.49) a (3.53) converge y hay minerales con concentraciones negativas ($X_p < 0$), estos minerales están subsaturados con respecto a la solución y deben ser eliminados de la asociación de minerales. Por otro lado, si hay minerales inicialmente ausentes en la asociación de minerales inicial pero supersaturados con respecto a la solución final ($\Omega_p > 1$, con Ω_p dado por la ecuación (2.42)), estos minerales deben ser añadidos a la asociación de minerales. Actualizada la asociación de minerales, se resuelve otra vez el equilibrio químico hasta que se encuentre una que sea estable. Se describe este procedimiento en el algoritmo de la figura 4.3. Detalles de la implementación de un algoritmo semejante a este se encuentran en Bethke (1996).

Es posible introducir todavía más simplificaciones en las formulaciones de equilibrio químico descritas en esta sección, pero se considera que se está manejando con el mínimo conjunto de ecuaciones donde la utilización de técnicas como las de cambios de base (Samper & Ayora, 1993; Bethke, 1996) no son necesarias. Estas técnicas introducen un coste computacional al problema que puede no compensar la simplificación realizada en el problema original. Por otro lado, en un problema de transporte reactivo estas técnicas serían necesarias básicamente en las fronteras de las asociaciones de minerales espacialmente separadas, que son zonas reducidas del dominio donde ocurren cambios bruscos (discontinuidades) de las variables químicas. Por tanto, para las demás zonas del dominio con las asociaciones de minerales invariables, estas simplificaciones serían ventajosas. Lo que se concluye de esta discusión es que, a priori, para un problema de transporte reactivo es difícil saber si determinada simplificación será o no numéricamente eficiente. Posiblemente esto

también dependerá de la aplicación en cuestión. Tener una formulación capaz de acomodar diferentes algoritmos de equilibrio químico de acuerdo con las características del problema puede ser de gran utilidad práctica.

Se implementaron ambos algoritmos en el módulo de transporte reactivo de CODE_BRIGTH y ambos se mostraron capaces de resolver el problema de equilibrio químico heterogéneo. En algunos de los problemas de transporte reactivo estudiados, el algoritmo basado en la directa minimización de la energía libre de Gibbs (ecuaciones (3.41) a (3.48)) se mostró un poco más robusto que el basado en las leyes de acción de masas (figura 4.3). Los problemas numéricos (falta de convergencia en el esquema iterativo de Newton-Raphson y imposibilidad de encontrar una asociación de minerales estable) ocurrieran principalmente en las fronteras de distintas asociaciones de minerales.

Por supuesto que para ambos algoritmos se utiliza la misma matriz tangente deducida en la sección 3.3 de este capítulo.

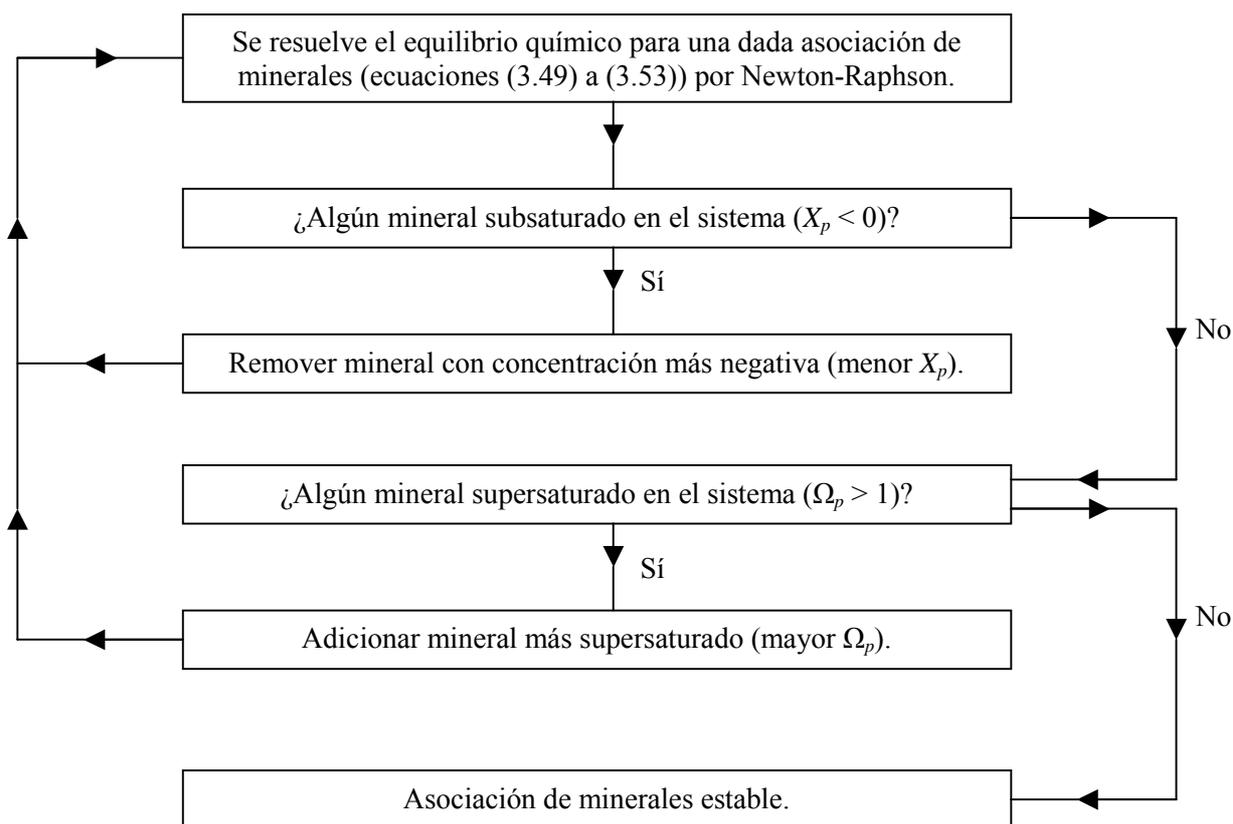


Figura 4.3. Algoritmo para encontrar la asociación de minerales estable (Bethke, 1996) en problemas de equilibrio químico heterogéneo basado en las leyes de acción de masas.