



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Departamento de  
Ingeniería Química



## TEMA 4 (continuación)

# Modelos de transporte de trazadores y de transporte reactivo

Nuria Boluda Botella

Este apartado ha sido elaborado a partir de las siguientes fuentes:

Appelo and Postma. 1993 (1ª ed.) y 2005 (2ª ed. ). "Geochemistry, Groundwater and Pollution". Balkema.

Valocchi, A.J., Street, R.L., Roberts, P.V., 1981a. Transport of ion exchanging solutes in groundwater: chromatographic theory and field simulation. Water Resour. Res. 17, 1517–1527.

Tesis de Doctoral : "Estudio hidrogeoquímico de la intrusión marina. Simulación experimental y desarrollo de un modelo teórico". Nuria Boluda Botella. 1994. Universidad de Alicante.

Trabajo de investigación (DEA): "Estudios de procesos de transporte del alquilbenceno sulfonato lineal en la zona saturada mediante columnas de laboratorio". Vicente Pascual Cases López. 2009. Universidad de Alicante.

Drever, J. "The geochemistry of natural waters. Surface and groundwater environments". 2002. Ed. Prentice Hall.

Gomis, V. Boluda, N. and Ruiz, F. 1996. Application of a model for simulating transport of reactive multispecies components to the study of the hydrochemistry of salt water intrusions. J. of Cont. Hydrol. 22: 67-8 I.

Este apartado ha sido elaborado a partir de las siguientes fuentes:

Bryant, S.L., Schechter, R.S. and Lake, L.W., 1986. Interactions of precipitation/dissolution waves and ion exchange in flow through permeable media. *AIChE (Am. Inst. Chem. Eng.) J.*, 32(5): 751-764.

Truesdell, A.H. and Jones, B.F., 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *U.S. Geol. Surv. J. Res.*, 2: 233-248.

Appelo, C.A.J. and Willemssen, A., 1987. Geochemical calculations and observations on salt water intrusions, I. A combined geochemical / mixing cell model. *J. Hydrol.*, 94: 313-330.

Gomis-Yagües, V., Boluda-Botella, N., and Ruiz-Bevia, F. 2000. Gypsum precipitation/dissolution as an explanation of the decrease of sulphate concentration during seawater intrusion *J. of Hydrol.* 228: 48-55.

## **4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química**

**4.2.1 Obtención de datos de intrusión marina a partir de simulaciones en columnas de laboratorio**

**4.2.2 Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina**

**4.2.3 Comparación de datos experimentales de la simulación con los resultados de la modelización**

**4.2.4 Conclusiones de la investigación y contribución al conocimiento de la hidrogeoquímica de la intrusión marina en estudios de campo**

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desalinización por inyección con agua residual tratada.

Valocchi, A.J., Street, R.L., Roberts, P.V., 1981a. Transport of ion exchanging solutes in groundwater: chromatographic theory and field simulation. *Water Resour. Res.* 17, 1517–1527.

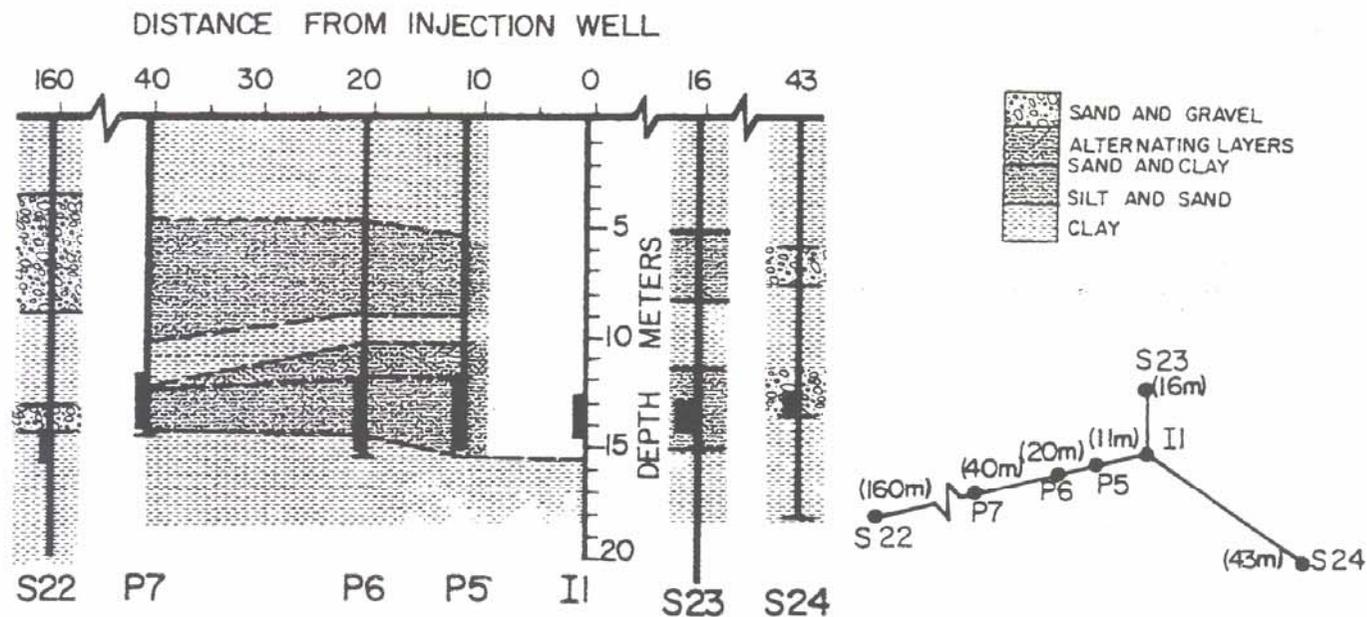


Figure 5.14. Aquifer outline showing injection well and observation wells (from Valocchi et al., 1981. Copyright by the Am. Geophys. Union).

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Desalinización por inyección con agua residual tratada.

TABLE 1. Composition of Injection Water and Native Groundwater

	Injection Water, July to September, 1978		Native Groundwater			
	Mean	Standard Deviation	II	P5	P6	S23
Cl <sup>-</sup>	320	54	3200	4100	3200	5700
Na <sup>+</sup>	216	30	1200	1510	1310	1990
Mg <sup>+2</sup>	12	5.6	310	356	278	436
Ca <sup>+2</sup>	85	12	262	302	323	444

In milligrams per liter.

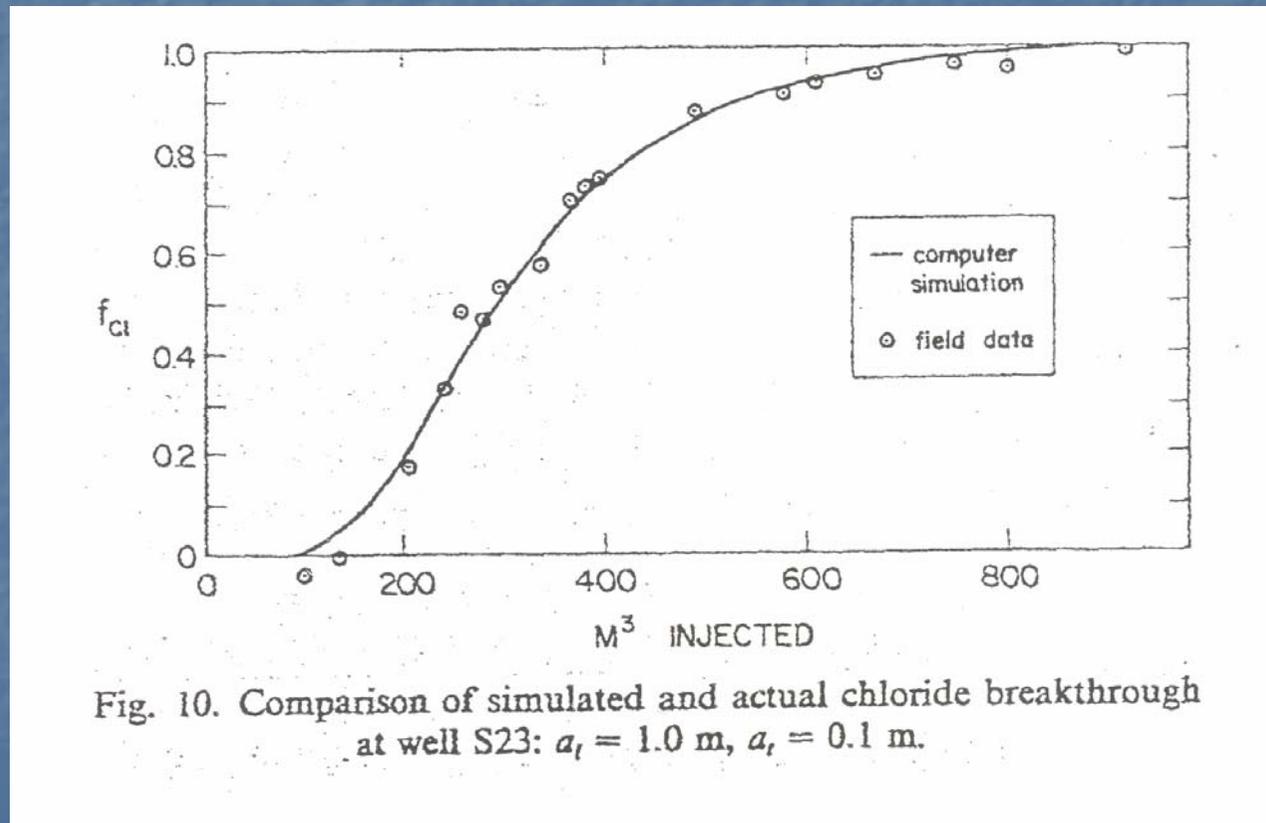
TABLE 2. Chemical Parameter Values Used in Field Simulation Run

Ion	Selectivity Coefficient
1. Na <sup>+</sup>	
2. Mg <sup>+2</sup>	$K_{21} = 1.7 \text{ eq/l}$
3. Ca <sup>+2</sup>	$K_{31} = 3.0 \text{ eq/l}$

Cation exchange capacity is  $\bar{c}_T = 0.1 \text{ meq/g}$ .

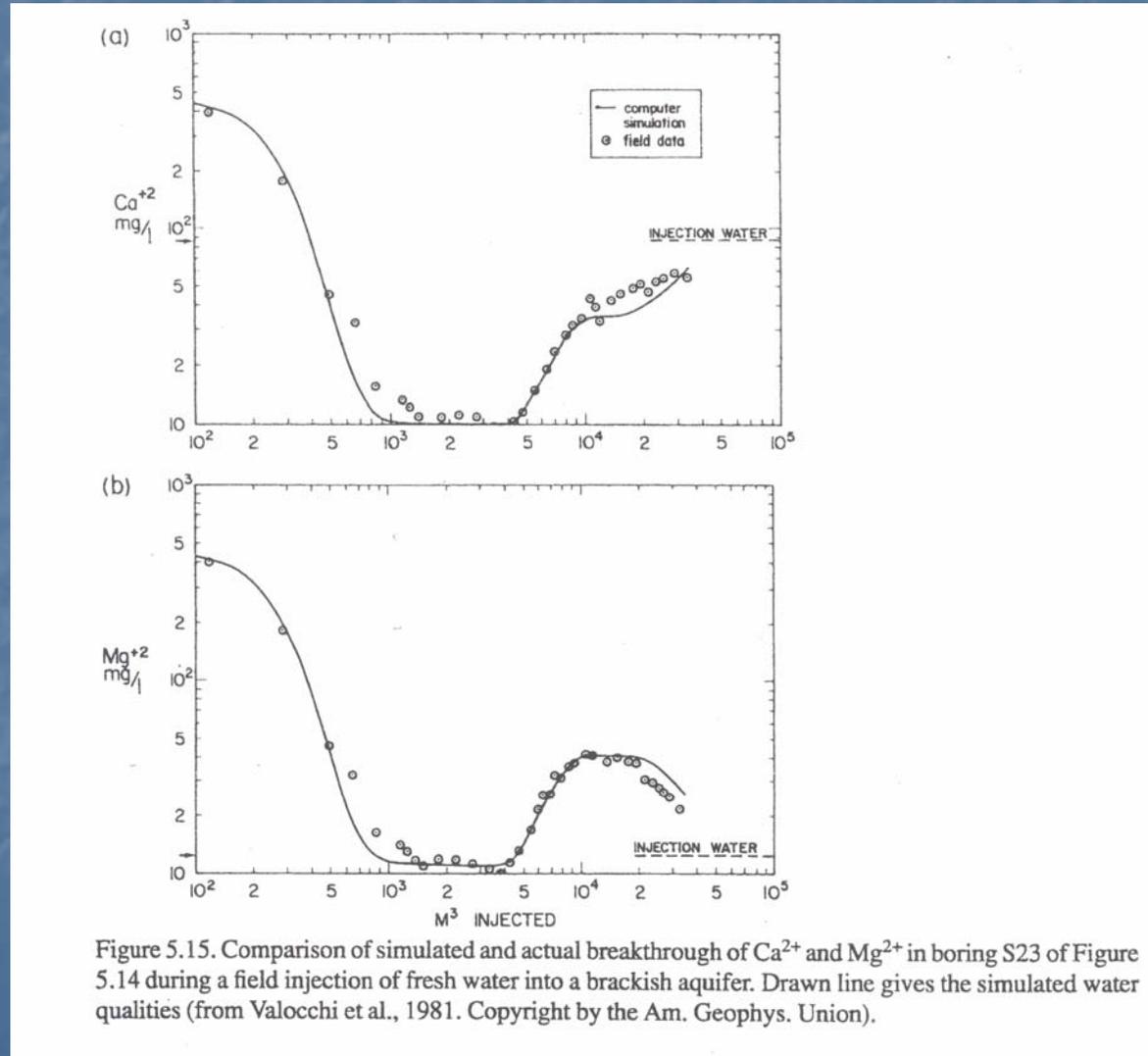
## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Desalinización por inyección con agua residual tratada.



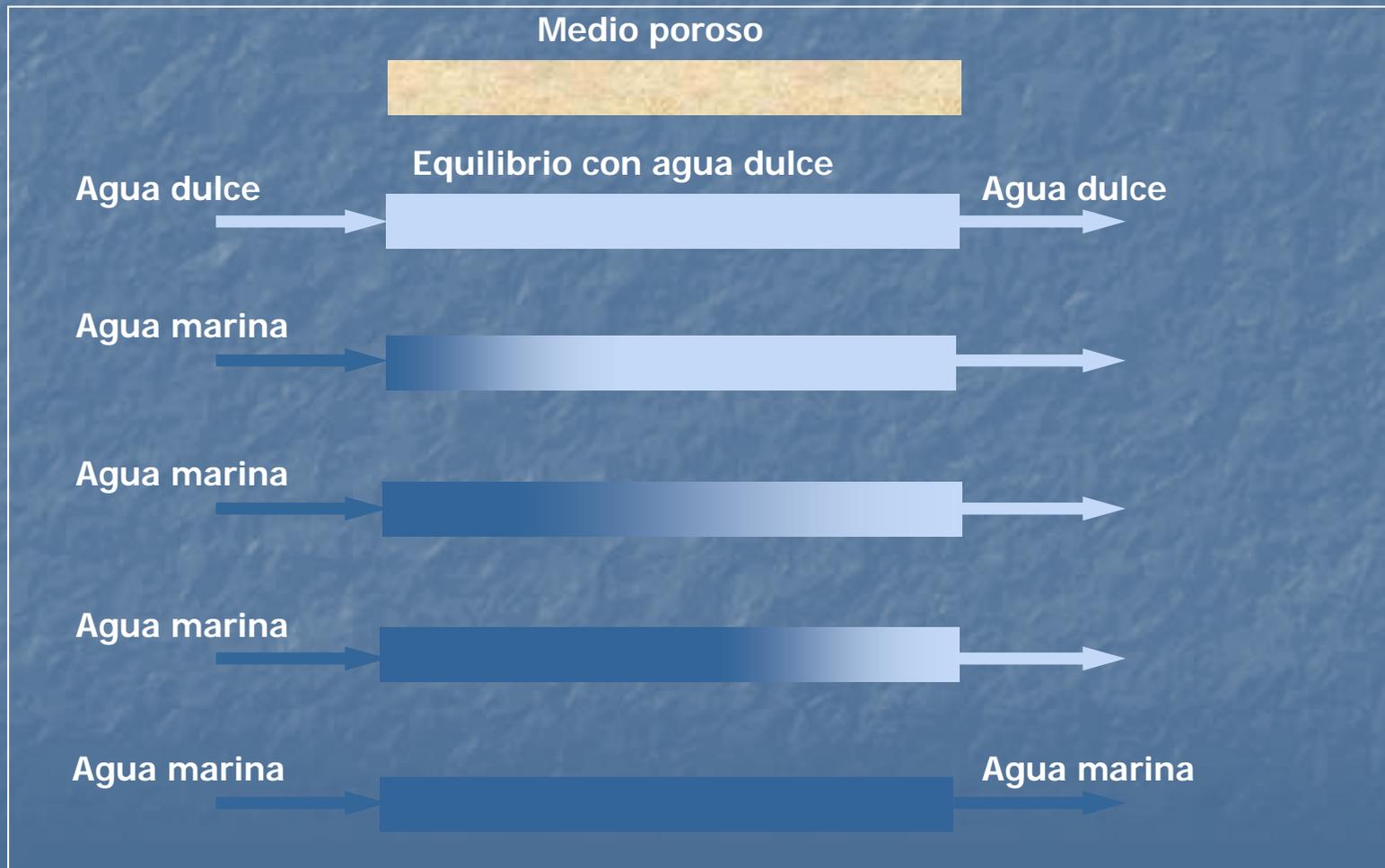
## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Desalinización por inyección con agua residual tratada.



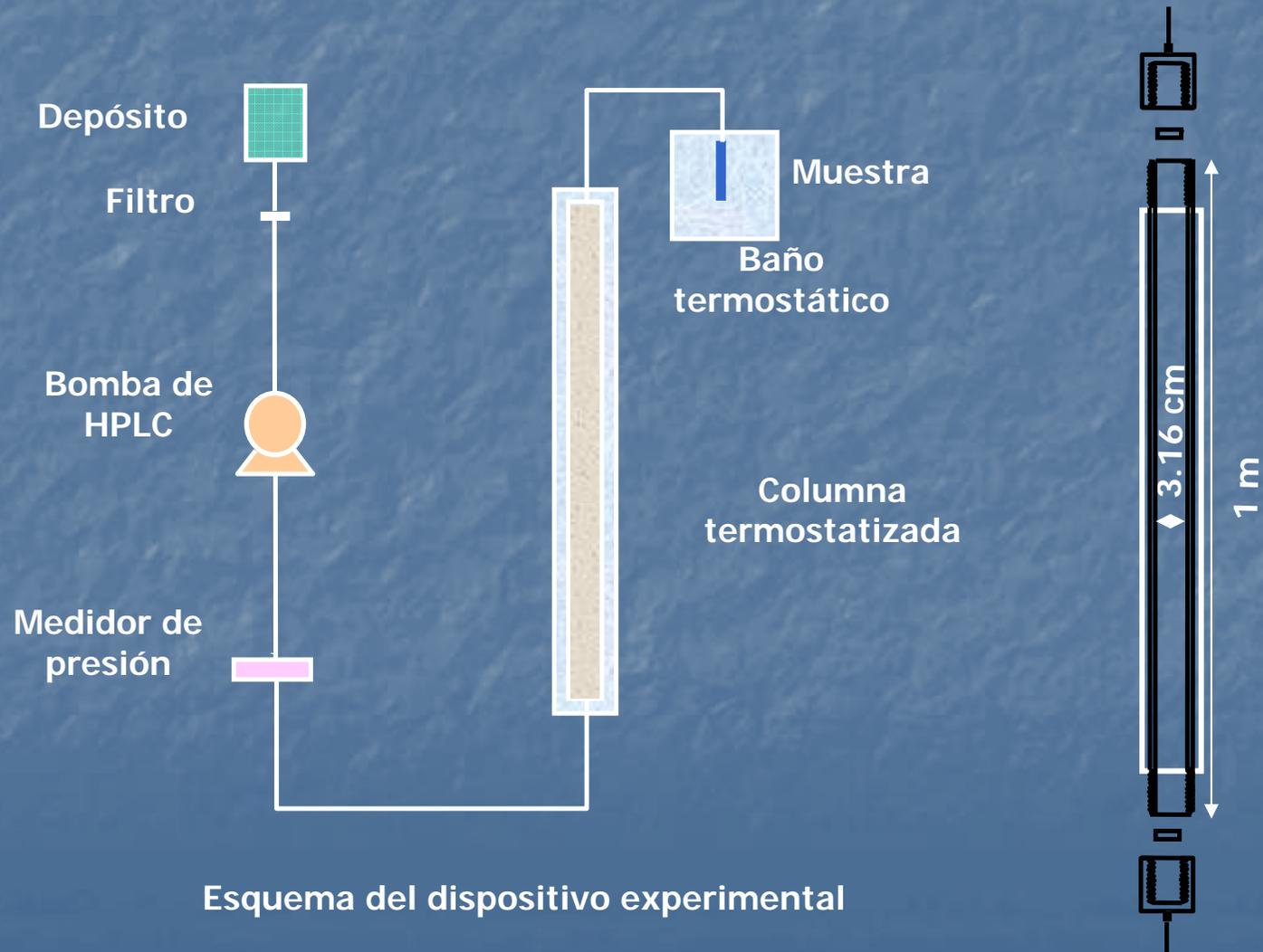
## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Obtención de datos de intrusión marina a partir de simulaciones en columnas de laboratorio (Boluda, 1994)



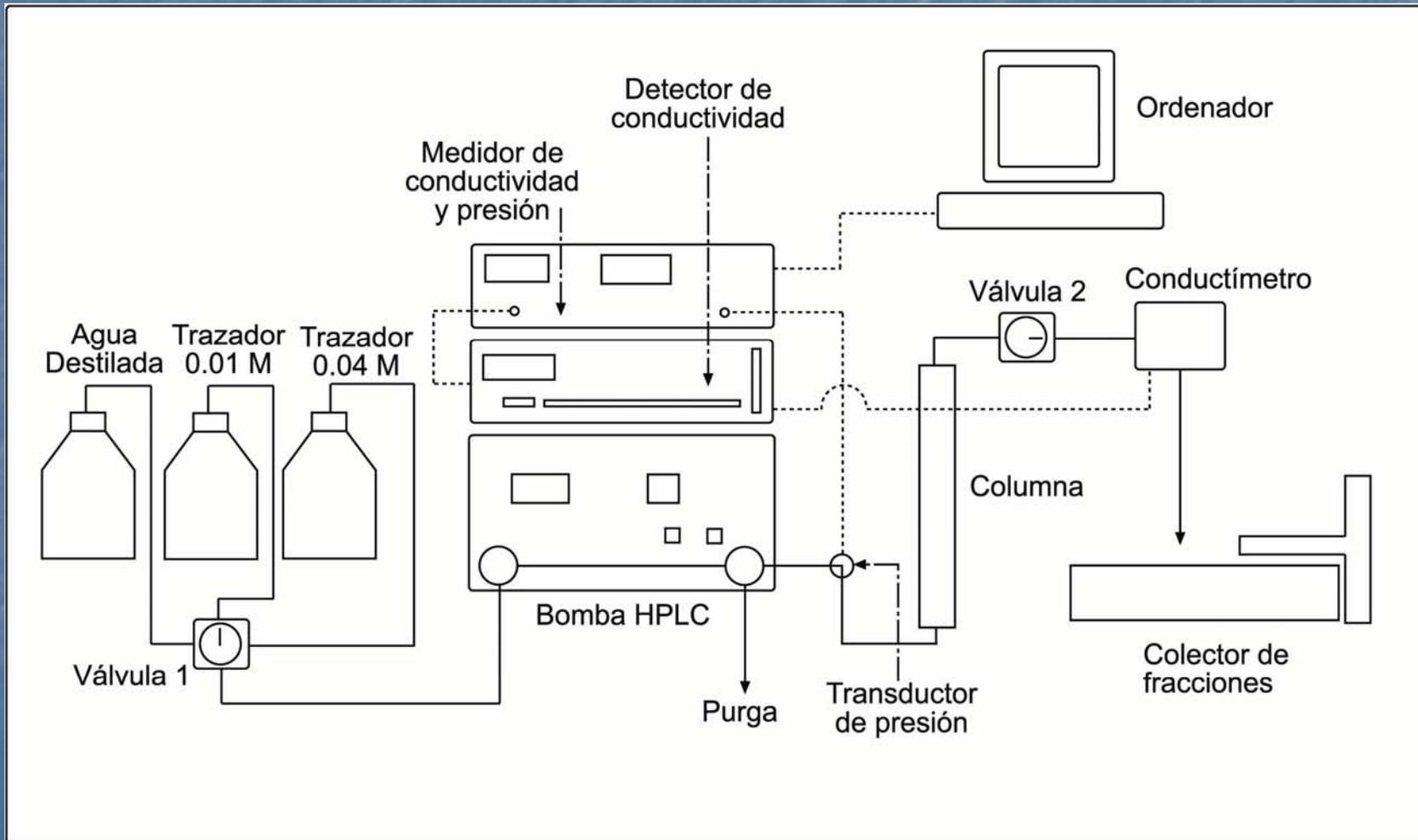
## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Obtención de datos de intrusión marina a partir de simulaciones en columnas de laboratorio



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Obtención de datos de intrusión marina a partir de simulaciones en columnas de laboratorio (V. P. Cases, 2009)



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Obtención de datos de intrusión marina a partir de simulaciones en columnas de laboratorio (Boluda, 1994)

Composición del agua dulce sintética y del agua de mar

Características del material acuífero

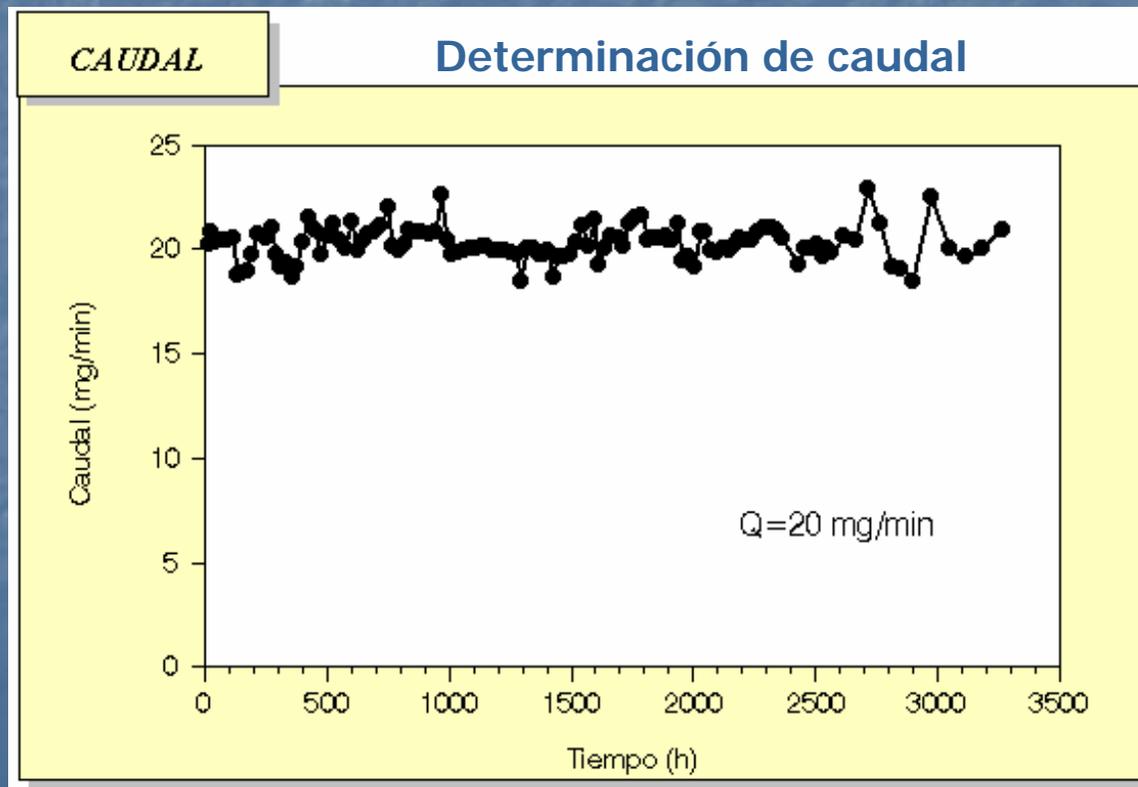
Composición	%
Carbonato cálcico	53
Cuarzo	35
Arcilla	12
CEC	7 meq/100g

Ion	Agua dulce		Agua de mar	
	mg/L	mmol/L	mg/L	mmol/L
Na <sup>+</sup>	50	2.17	12000	522
K <sup>+</sup>	3.4	0.0872	400	10.3
Ca <sup>2+</sup>	125	3.13	450	11.3
Mg <sup>2+</sup>	15	0.617	1500	61.7
Cl <sup>-</sup>	105	2.96	21500	606
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	165	1.72	2900	30.2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	200	3.28	130	2.13

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Obtención de datos de intrusión marina a partir de simulaciones en columnas de laboratorio

Toma de muestras continua a la salida de la columna



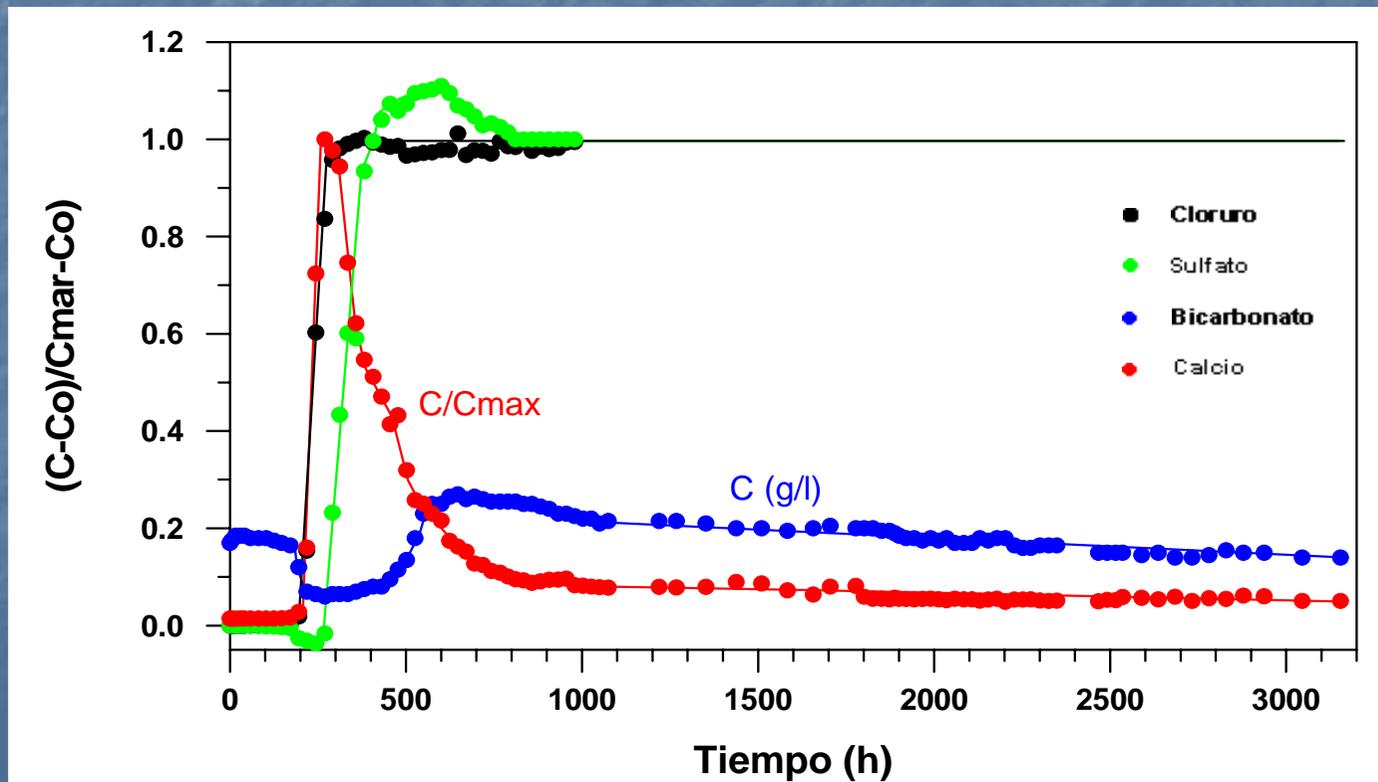
Parámetros analizados:

Cloruro  
Sulfato  
Bicarbonato  
pH  
Sodio  
Potasio  
Calcio  
Magnesio

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Obtención de datos de intrusión marina a partir de simulaciones en columnas de laboratorio

Variación con respecto al tiempo de  $[\text{Cl}^-]$  y  $[\text{SO}_4^{2-}]$  normalizada,  $[\text{Ca}^{2+}]$  con respecto al punto máximo y  $[\text{HCO}_3^-]$  en g/L de Exp. I ( $Q=20$  mg/min)



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

La ecuación generalizada de advección-reacción-dispersión es el punto de inicio de la modelización química del transporte en aguas subterráneas, que en su forma unidimensional viene dada por la siguiente ecuación (Drever, 2002):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \pm (\text{términos reactivos})$$

donde  $C$  representa la concentración del soluto,  $x$  la distancia,  $t$  el tiempo,  $D$  es la dispersión hidrodinámica y  $v$  es la velocidad intersticial.

En la mayoría de casos no se encuentra una solución analítica de la ecuación anterior y debe recurrirse a la resolución numérica.

En el documento ESTUDIO DE LA HIDROQUIMICA DE LA INTRUSION MARINA. DESARROLLO DE UN MODELO DE TRANSPORTE REACTIVO (<http://hdl.handle.net/10045/13362>) se muestra el desarrollo completo.

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

Modelo de transporte multicomponente / reactivo (Gomis et al., 1996)

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial x^2} - v \frac{\partial C_j}{\partial x} + R_j$$

$$j = 1 \dots J$$

$$\varepsilon \frac{\partial C_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 \varepsilon C_j}{\partial x^2} - u \frac{\partial C_j}{\partial x} + \varepsilon R_j$$

Bryant y col. (1986)

$$\frac{\partial(\varepsilon C_i^T)}{\partial t} = -u \frac{\partial \left( \sum h_{ij} C_j \right)}{\partial x} + \frac{\partial^2 \left( \varepsilon \sum D_j h_{ij} C_j \right)}{\partial x^2}$$

$$i = 1 \dots I$$

$$C_i^T = \sum h_{ij} C_j + \sum g_{ik} \hat{C}_k + \sum f_{im} \bar{C}_m$$

$$x_D = \frac{x}{L} \quad t_D = \frac{ut}{\varepsilon L}$$

$$\frac{\partial C_i^T}{\partial t_D} + \frac{\partial \left( \sum h_{ij} C_j \right)}{\partial x_D} - (Pe)^{-1} \frac{\partial^2 \left( \sum h_{ij} C_j \right)}{\partial x_D^2} = 0$$

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

#### Modelo de transporte reactivo

7 elementos (I=7): Na, K, Ca, Mg, Cl, S y C

20 especies disueltas (J=20):

10 iones libres:

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;

10 pares iónicos:

$\text{NaSO}_4^-$ ,  $\text{KSO}_4^-$ ,  $\text{CaSO}_4^0$ ,  $\text{MgSO}_4^0$ ,  $\text{NaHCO}_3^0$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  
 $\text{MgHCO}_3^+$ ,  $\text{NaCO}_3^-$ ,  $\text{CaCO}_3^0$ ,  $\text{MgCO}_3^0$

4 especies retenidas por intercambio iónico (M=4): Na, K, Ca y Mg

2 minerales (K=2): calcita y yeso.

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

#### Modelo de transporte reactivo

7 ecuaciones diferenciales: Na, K, Ca, Mg, Cl, S y C

$$\frac{\partial([Ca_s] + [Ca_a] + [Ca_c] + [Ca_y])}{\partial t_D} = -\frac{\partial[Ca_s]}{\partial x_D} + Pe^{-1} \frac{\partial^2[Ca_s]}{\partial x_D^2}$$

7 ecuaciones de balance de materia: Na, K, Ca, Mg, Cl, S y C

$$C_{Ca}^T = [Ca_s] + [Ca_a] + [Ca_c] + [Ca_y]$$

12 ecuaciones de equilibrio: 10 de pares iónicos y 2 del sist. carbonato / CO<sub>2</sub>



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

#### Modelo de transporte reactivo

1 ecuación de electroneutralidad

$$\sum^J z_j C_j = 0$$

1 ecuación de capacidad de cambio catiónico (CEC)

$$\text{CEC} = \sum^M z_m \bar{C}_m$$

2 ecuaciones de equilibrio de solubilidad



$$Ks_1 = (a_{\text{Ca}^{2+}})(a_{\text{CO}_3^{2-}})$$



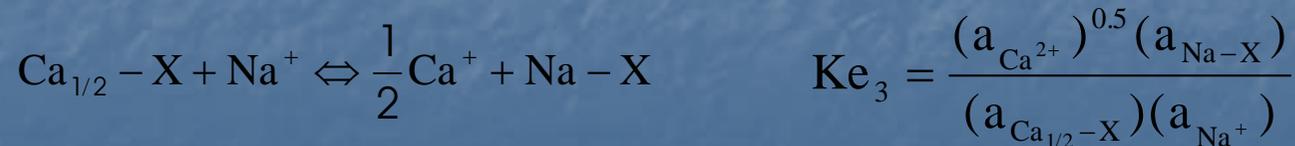
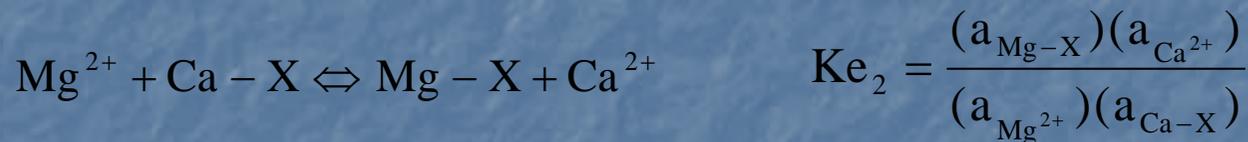
$$Ks_2 = (a_{\text{Ca}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}})$$

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

#### Modelo de transporte reactivo

3 ecuaciones de equilibrio de intercambio catiónico

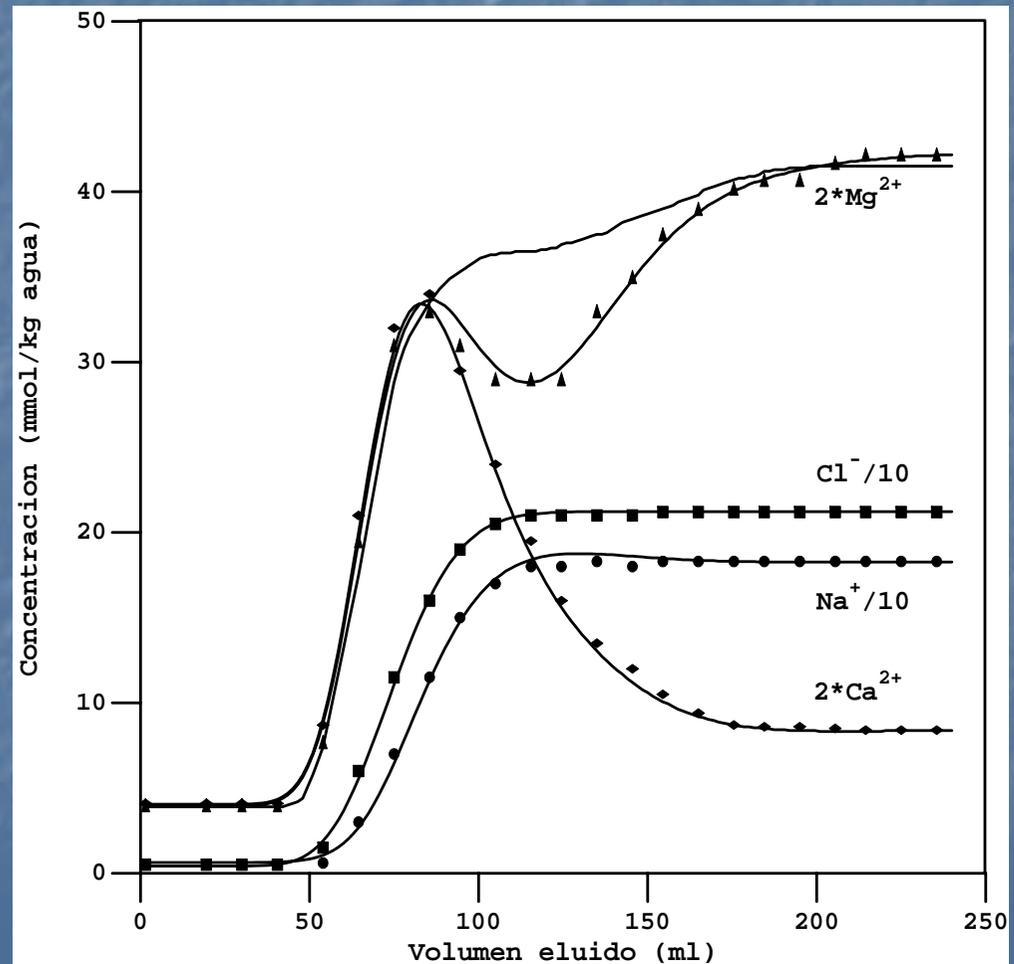


## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

#### Validación del modelo

Símbolos:                    datos experimentales de Appelo and Willemssen, 1987. Líneas: aplicación del modelo de Gomis et al., 1996



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

#### *Composición del agua*

Ion	Agua dulce (mmol/L)	Agua de mar (mmol/L)
Sodio	2.17	522
Potasio	0.0872	10.3
Calcio	3.13	11.3
Magnesio	0.617	61.7
Cloruro	2.96	606
Sulfato	1.72	30.2
Bicarbonato	3.28	2.13

#### *Propiedades del sedimento*

Porosidad	0.37
Densidad del solido (kg/m <sup>3</sup> )	2700
CEC (meq/100g)	7
Número de Péclét	150
Calcita en el sedimento	50%

#### *Constantes de interc. iónico*

$K_{e1} = \frac{(a_{K-X})(a_{Na^+})}{(a_{K^+})(a_{Na-X})}$	41
$K_{e2} = \frac{(a_{Mg-X_2})(a_{Ca^{2+}})}{(a_{Mg^{2+}})(a_{Ca-X_2})}$	0.51
$K_{e3} = \frac{(a_{Ca_{0.5-X}})(a_{Na^+})}{(a_{Ca^{2+}})^{0.5}(a_{Na-X})}$	2.78

#### Datos utilizados en el modelo de transporte reactivo.

Gomis, V. Boluda, N. and Ruiz, F. 1996. Application of a model for simulating transport of reactive multispecies components to the study of the hydrochemistry of salt water intrusions. J. of Cont. Hydrol. 22: 67-81.

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina

---

#### *Constantes de equilibrio*

---

$K_{a1} (\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-)$	$4.47 \cdot 10^{-7}$
$K_{a2} (\text{HCO}_3^-\text{-CO}_3^{2-})$	$4.68 \cdot 10^{-11}$
$K_{S1} (\text{calcita})$	$3.31 \cdot 10^{-9}$
$K_{S2} (\text{yeso})$	$2.63 \cdot 10^{-5}$
$K_{st} (\text{NaSO}_4^-)$	5.01
$K_{st} (\text{KSO}_4^-)$	7.08
$K_{st} (\text{CaSO}_4^0)$	$1.69 \cdot 10^2$
$K_{st} (\text{MgSO}_4^0)$	$1.78 \cdot 10^2$
$K_{st} (\text{NaHCO}_3^0)$	$5.62 \cdot 10^{-1}$
$K_{st} (\text{CaHCO}_3^+)$	$1.28 \cdot 10^1$
$K_{st} (\text{MgHCO}_3^+)$	$1.17 \cdot 10^1$
$K_{st} (\text{NaCO}_3^-)$	$1.86 \cdot 10^1$
$K_{st} (\text{CaCO}_3^0)$	$1.65 \cdot 10^3$
$K_{st} (\text{MgCO}_3^0)$	$9.55 \cdot 10^2$

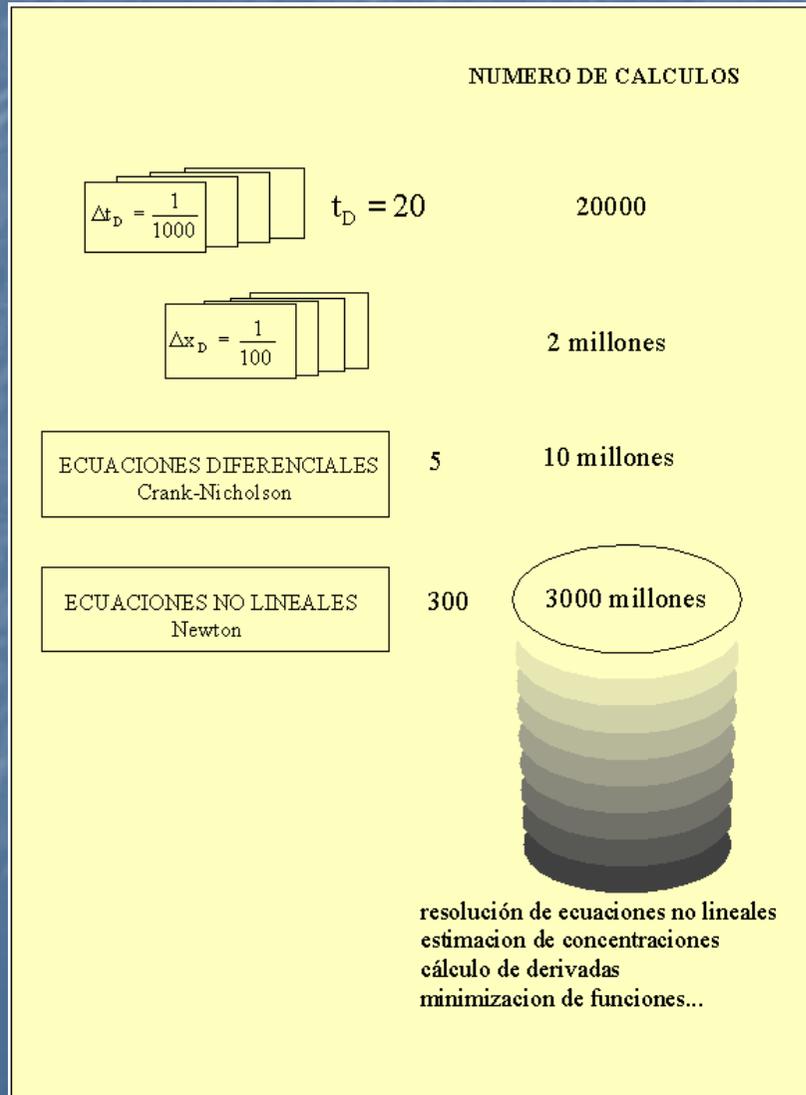
---

#### Datos utilizados en el modelo de transporte reactivo.

Truesdell, A.H. and Jones, B.F., 1974. WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. U.S. Geol. Surv. J. Res., 2: 233-248.

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Desarrollo de modelos aplicados a la intrusión marina



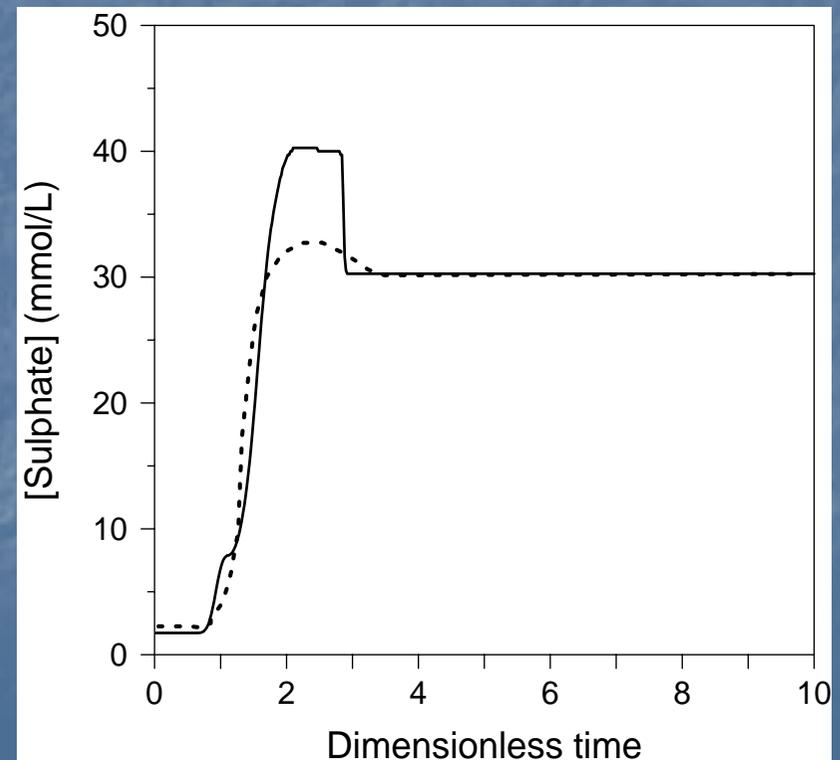
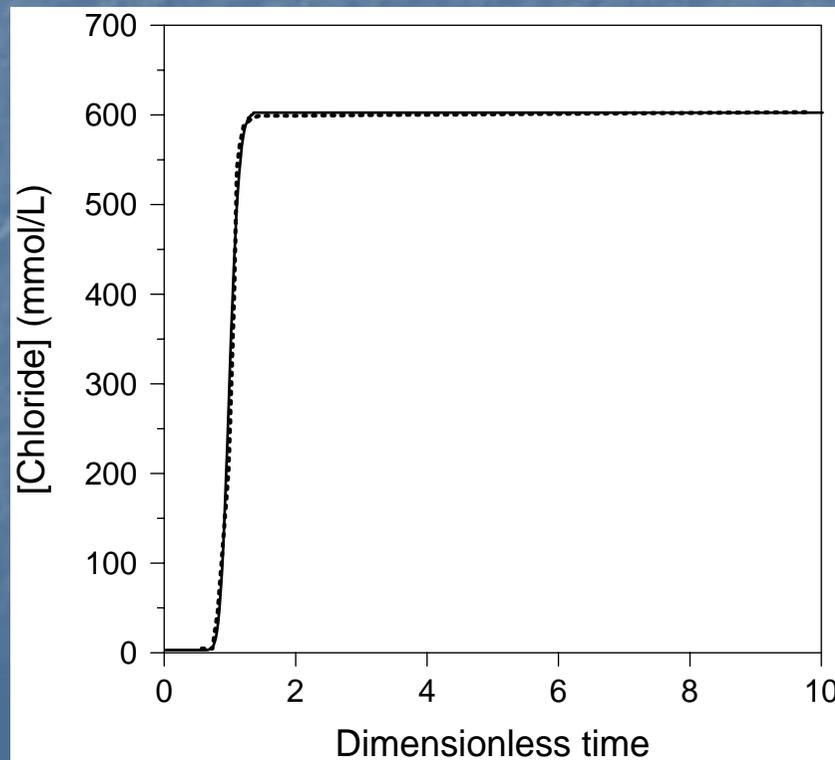
Estimación del número de cálculos realizados para la resolución del modelo de transporte reactivo.

## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Comparación de datos experimentales de la simulación con los resultados de la modelización (Gomis et al., 2000)

Evolución de la concentración de iones. Línea continua: modelo teórico.

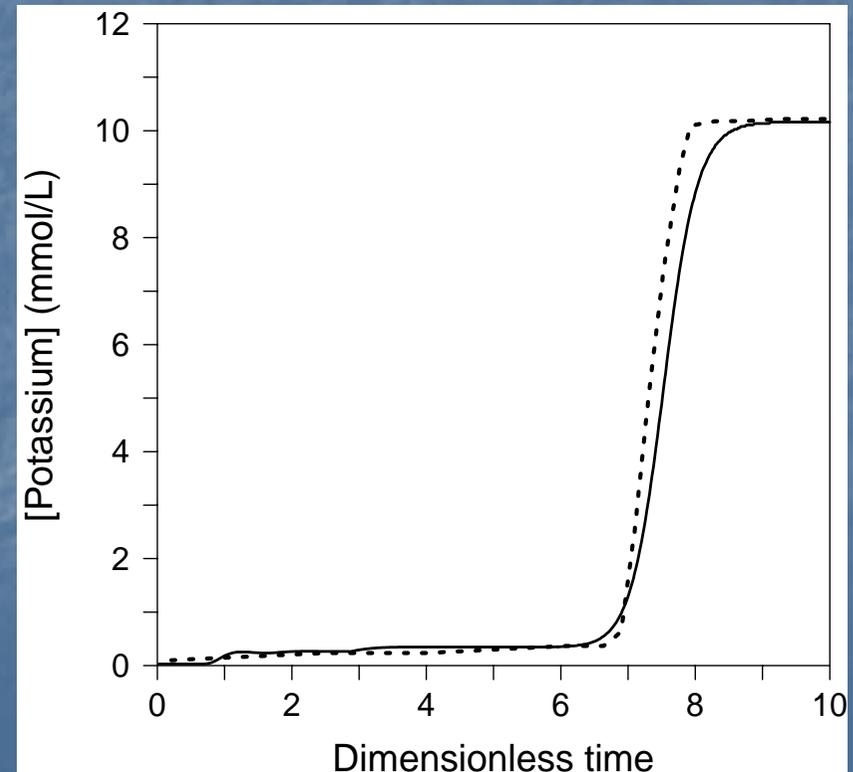
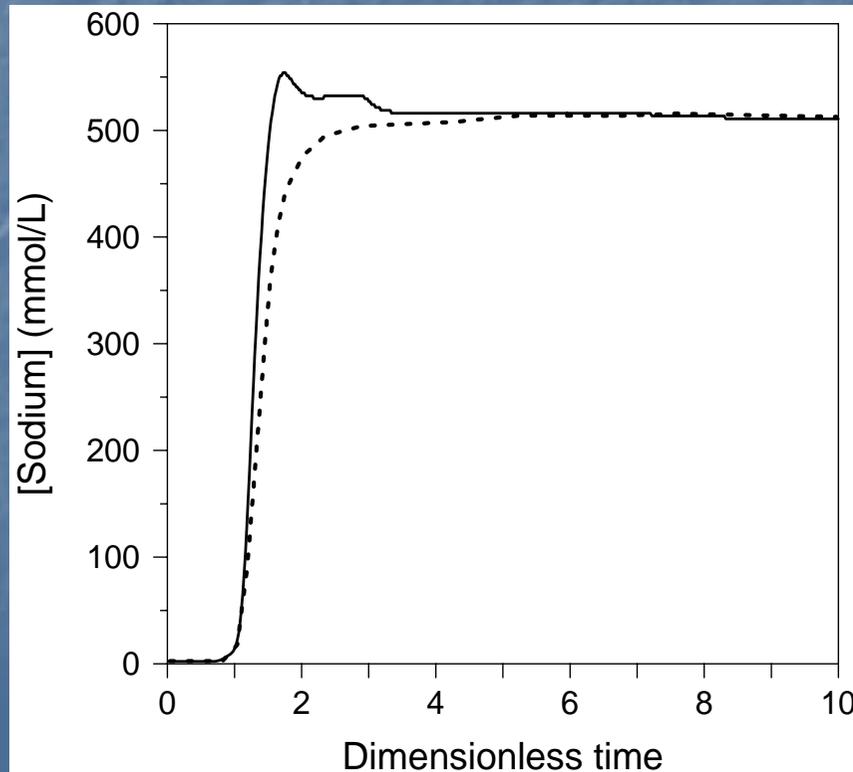
Discontinua: resultados Exp. I ( $Q=20$  mg/min), Exp. II ( $Q=35$  mg/min).



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Comparación de datos experimentales de la simulación con los resultados de la modelización

Evolución de la concentración de iones. Línea continua: modelo teórico.  
Discontinua: resultados Exp. I ( $Q=20$  mg/min), Exp. II ( $Q=35$  mg/min).

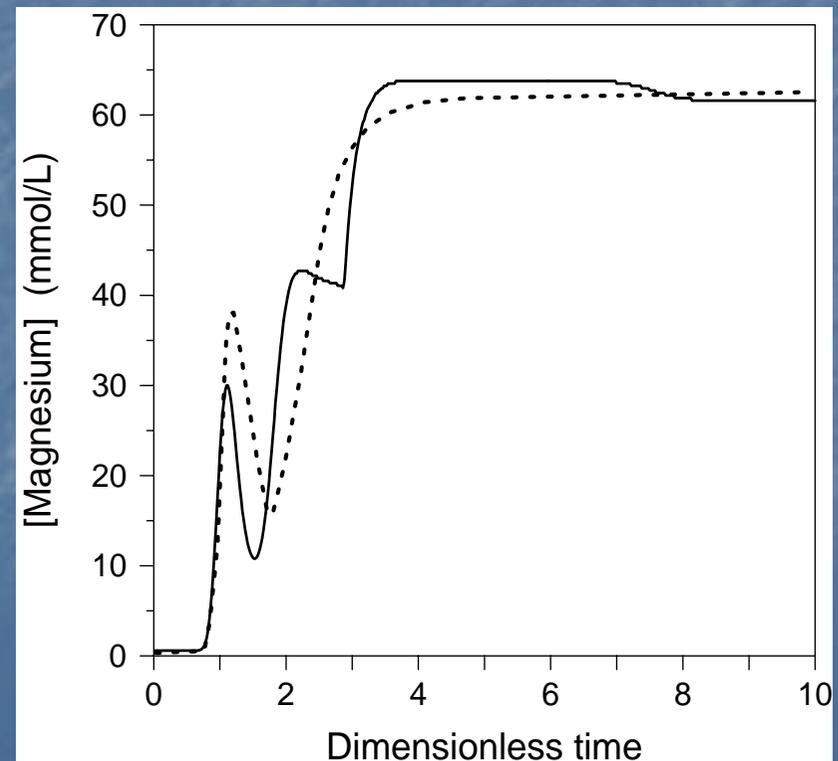
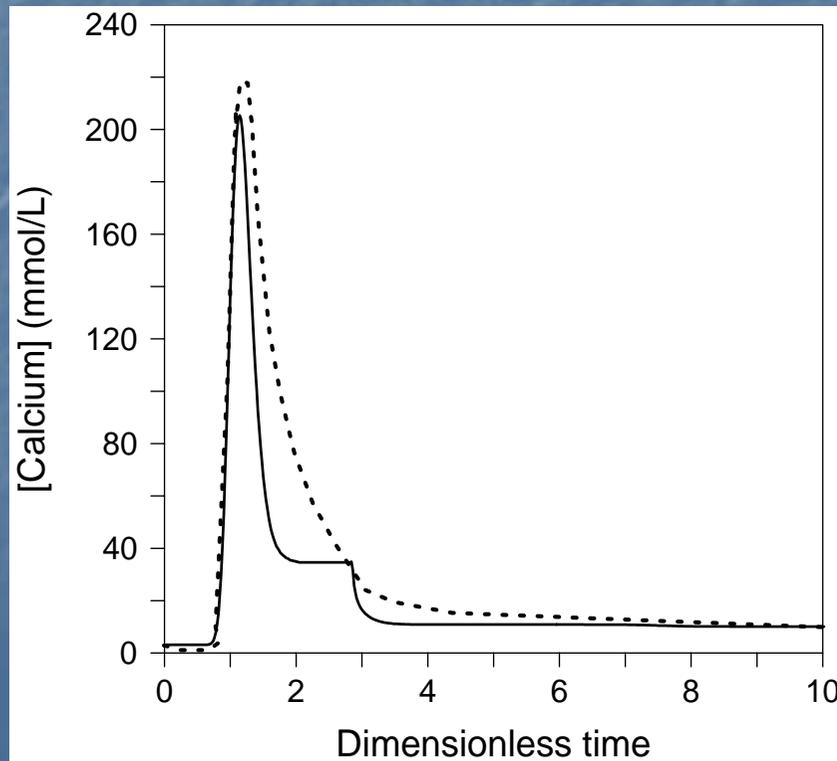


## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

### Comparación de datos experimentales de la simulación con los resultados de la modelización

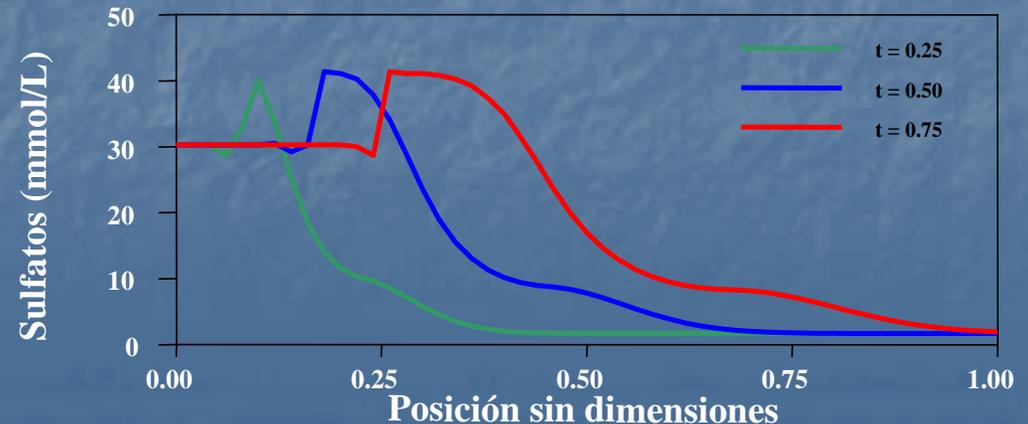
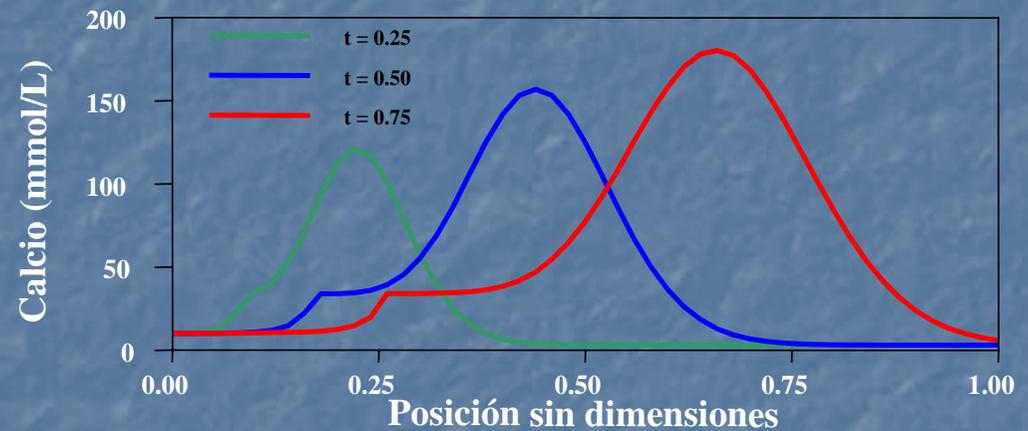
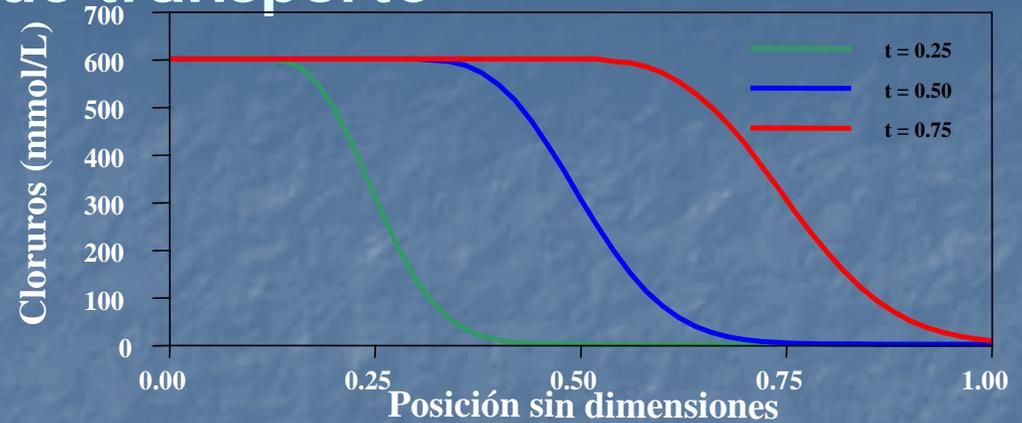
Evolución de la concentración de iones. Línea continua: modelo teórico.

Discontinua: resultados Exp. I ( $Q=20$  mg/min), Exp. II ( $Q=35$  mg/min).



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Conclusiones de la investigación y contribución al conocimiento de la hidrogeoquímica de la intrusión marina en estudios de campo



## 4.2 Estudio de procesos de transporte con reacción química

Conclusiones de la investigación y contribución al conocimiento de la hidrogeoquímica de la intrusión marina en estudios de campo

Concentración de sulfato en función de la posición adimensional:  
a) modelo, b) mezcla conservativa, c) producto de solubilidad (Gomis-Yagües et al., 2000).

