

Transporte reactivo bajo condiciones cíclicas de saturación. Aplicación a la oxidación de piritas en una balsa de estériles

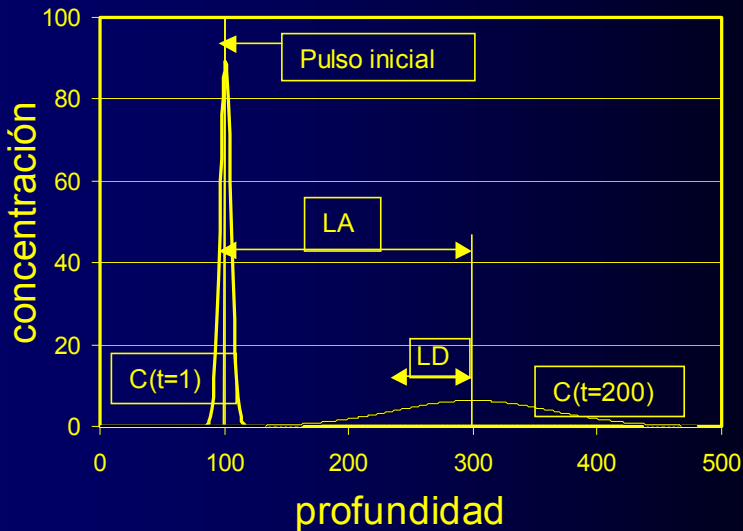
Maarten W. Saaltink,
Jesús Carrera, Carlos Ayora



Dep. de Ingeniería del Terreno (UPC)
Instituto Jaime Almera (CSIC)
Barcelona

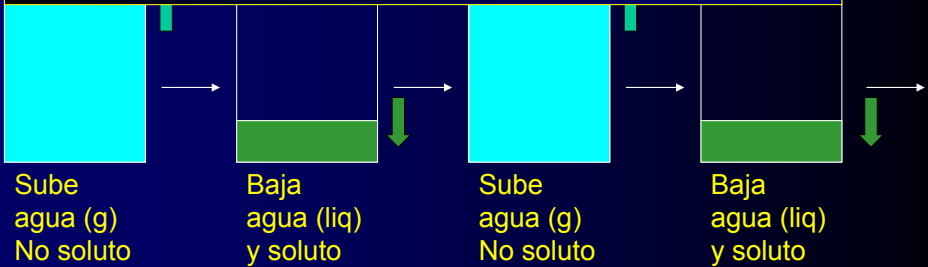


Motivación: ¿Cómo se mueven los solutos en el suelo?



Entender en detalle los procesos en la superficie del suelo es relevante para:

- Estrategias de descontaminación de suelos
- Aplicación de fertilizantes (especialmente purines)
- Cuantificación de meteorización y velocidades de disolución de minerales



Alto flujo de agua y $[O_2]$, zona muy reactiva

¿Flujo neto de soluto hacia abajo, sin flujo neto de agua?

Computación: ¿balance de masas?, ¿ Δt para flujo y transporte?

Estructura y objetivos

- Revisar ecuaciones y proponer mejoras computacionales para regímenes cíclicos
- Primera aproximación al problema de la oxidación de piritas
- Estudio detallado de procesos de flujo y transporte en suelos
- Líneas de trabajo futuro

Ecuaciones: balances de masa y energía

- Agua

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_l^w \rho_l S_l \phi + \omega_g^w \rho_g S_g \phi) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_l^w + \mathbf{j}_g^w) = f^w$$

- Aire

$$\frac{\partial}{\partial t} (\omega_l^a \rho_l S_l \phi + \omega_g^a \rho_g S_g \phi) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_l^a + \mathbf{j}_g^a) = f^a$$

- Calor

$$\frac{\partial}{\partial t} (E_s \rho_s (1 - \phi) + E_l \rho_l S_l \phi + E_g \rho_g S_g \phi) + \nabla \cdot (\mathbf{i}_c + \mathbf{j}_{El} + \mathbf{j}_{Eg}) = f^Q$$

Leyes constitutivas

- Ley de darcy
- Curva de retención
 - p.e.: van Genuchten
- Permeabilidad relativa
 - p.e.: van Genuchten
- Ley de Fourier
- Ley psicrométrica
- Ley de los gases
- etc

$$\mathbf{q}_\alpha = -\frac{\mathbf{k}k_{r\alpha}}{\mu_\alpha}(\nabla P_\alpha - \rho_\alpha \mathbf{g})$$

$$S_l = \left(1 + \left(\frac{P_g - P_l}{P_0} \right)^{\frac{1}{1-n}} \right)^{-n}$$

$$k_{rl} = \sqrt{S_l} \left(1 - (1 - S_l^{1/n})^n \right)^2$$

$$\mathbf{i}_c = -\lambda \nabla T$$

$$P_v = P_{v,0}(T) \exp\left(\frac{P_l - P_g}{RT} \frac{m_w}{\rho_l} \right)$$

$$\rho_g = \frac{P_g}{RT} \frac{m_a}{1 + \omega_g^w \left(\frac{m_a}{m_w} - 1 \right)}$$

Formulación básica de transporte reactivo

- N_s reacciones de transporte

$$\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = L(\mathbf{c}) + (\mathbf{S}_e)^T \mathbf{r}_e + (\mathbf{S}_k)^T \mathbf{r}_k$$

- Para especies móviles
- Para especies inmóviles

$$L(\cdot) = -\frac{q}{\phi} \nabla(\cdot) + \frac{1}{\phi} \nabla D \nabla(\cdot)$$

$$L(\cdot) = 0$$

- N_r ecuaciones químicas

$$\mathbf{S}_e \log \mathbf{a} = \log \mathbf{K}$$

- Variables: \mathbf{c} (N_s) y \mathbf{r}_e (N_r)

Eliminación de r_e

- Definimos matriz de componente \mathbf{U}
($(N_s - N_r) \times N_s = N_c \times N_s$)

$$\mathbf{U}(\mathbf{S}_e)^T = \mathbf{0}$$

- Multiplicamos ecuación de transporte por \mathbf{U}

$$\mathbf{U} \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} = \mathbf{U}L(\mathbf{c}) + \mathbf{U}(\mathbf{S}_e)^T \mathbf{r}_e + \mathbf{U}(\mathbf{S}_k)^T \mathbf{r}_k(\mathbf{c})$$

- Quedan $N_s - N_r$ ecuaciones de transporte más N_r ecuaciones químicas
- Variables: \mathbf{c} (N_s)

Aspectos numéricos

- Elementos Finitos
- Balance de masas (Pond. temporal inversa)
- Discretización temporal (flujo vs transporte)

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{q} + S$$

FD

$$\frac{\theta^{k+1} - \theta^k}{\Delta t} \approx -\nabla \cdot \mathbf{q}^{k+\varepsilon} + S^{k+\varepsilon}$$

Flujo

Substitución

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = -\nabla \cdot (\mathbf{q}c) + \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c) + S c_s$$

FD

Transporte

$$\frac{\theta^{k+1} c^{k+1} - \theta^k c^k}{\Delta t} \approx -\nabla \cdot (\mathbf{q}^{k+\varepsilon} c^{k+\eta}) + \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c^{k+\eta}) + S^{k+\varepsilon} c_s$$

Forma divergente

Substitución

$$\theta \frac{\partial c}{\partial t} = -\mathbf{q} \cdot \nabla c + \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c) + S(c_s - c)$$

FD

$$\theta^{k+\varepsilon} \frac{c^{k+1} - c^k}{\Delta t} \approx -\mathbf{q}^{k+\varepsilon} \cdot \nabla c^{k+\eta} + \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c^{k+\eta}) + S^{k+\varepsilon} (c_s - c^{k+\eta})$$

Forma convectiva con ponderación directa

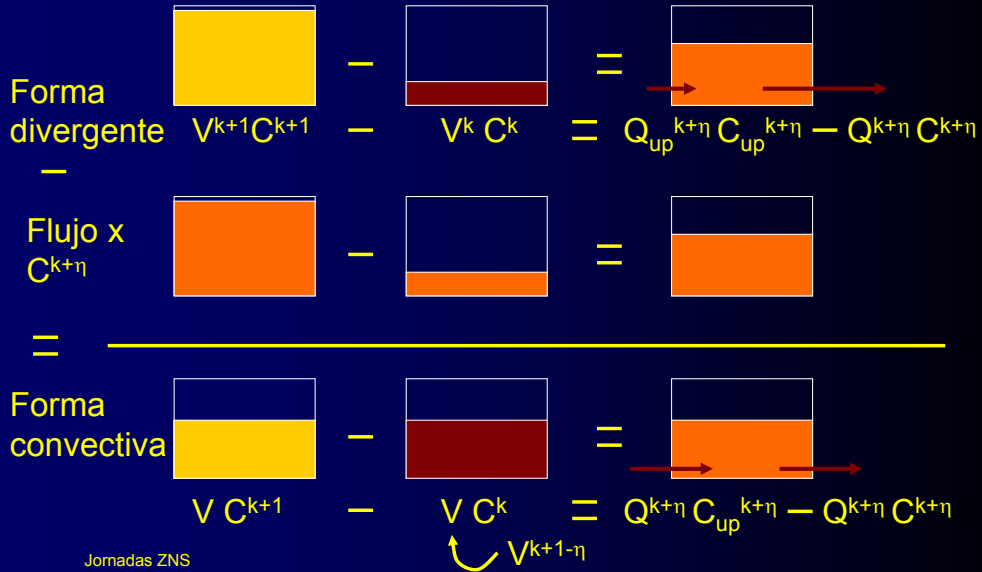
FD/FE

$$\theta^{k+1-\eta} \frac{c^{k+1} - c^k}{\Delta t} \approx -\mathbf{q}^{k+\varepsilon} \cdot \nabla c^{k+\eta} + \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla c^{k+\eta}) + S^{k+\varepsilon} (c_s - c^{k+\eta})$$

Forma convectiva ponderación inversa

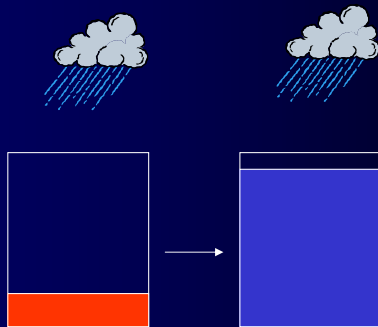
FD/FE

Derivación de la forma convectiva

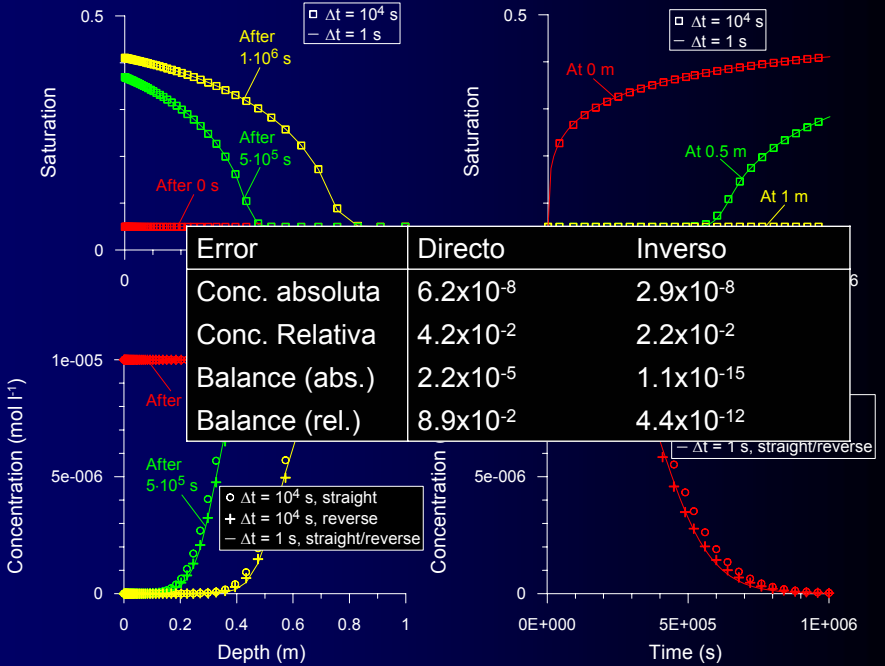


Ejemplo de comparación entre ponderación directa e inversa

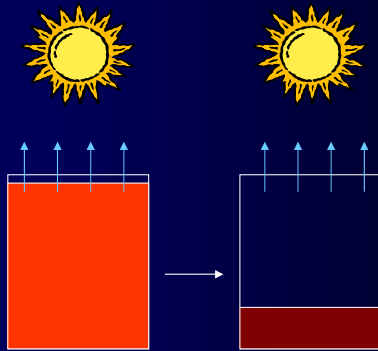
- Infiltración of agua limpia en un suelo seco y contaminado



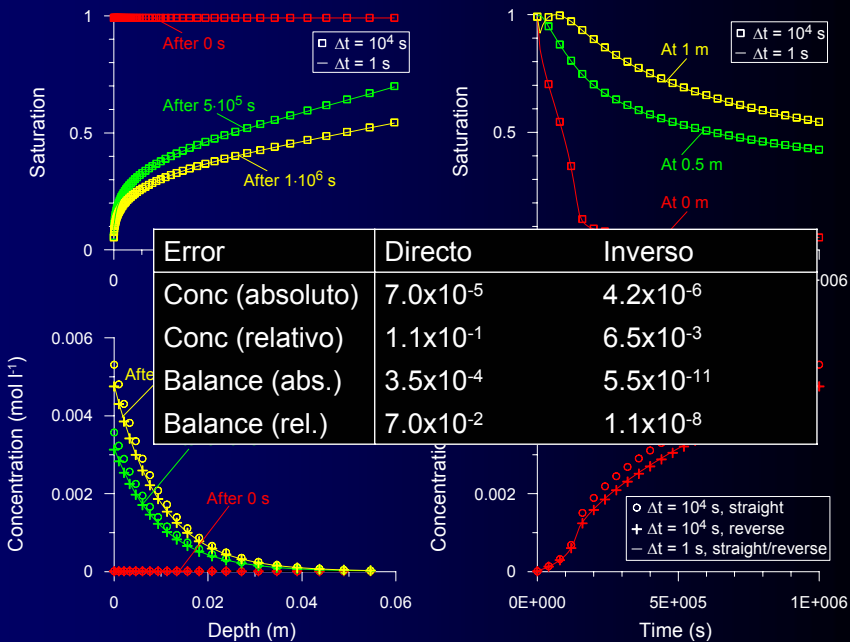
Resultados



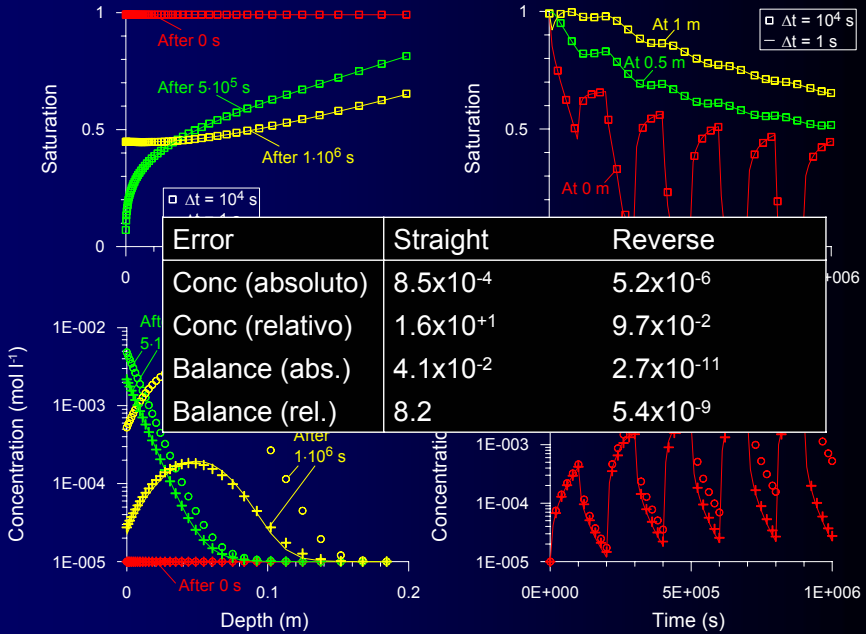
Ejemplo 2: Evaporación desde un suelo contaminado



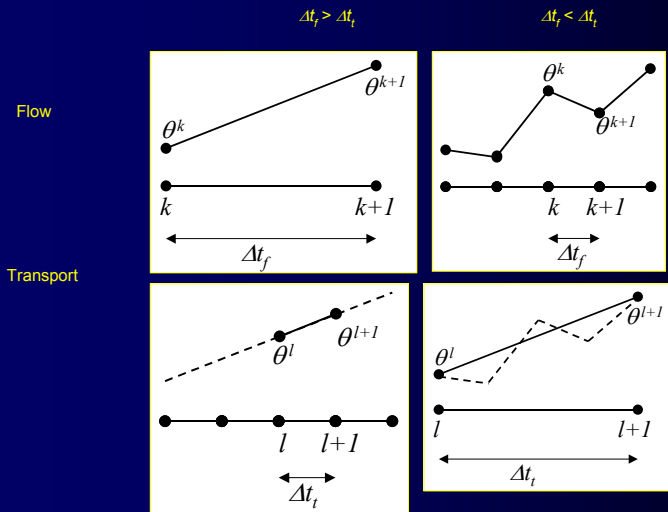
Resultados EVA



Resultados



Discretización temporal



Oxidación de sulfuros en el suelo: contexto

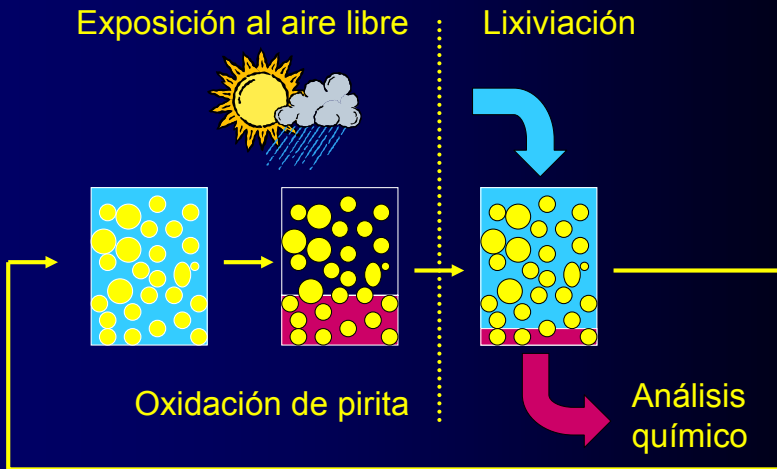
- Accidente de balsa de lodos mineros piríticos de Aznalcóllar
- Peligro de contaminación por acidez y metales pesados
- Experimentos de columnas para estudiar los procesos de meteorización
- En general, aguas ácidas de mina

Descripción del experimento

- Dos columnas
 - Arena + lodo
 - Arcilla + lodo
- Exposición al aire libre
- Lixiviación para medir productos de oxidación

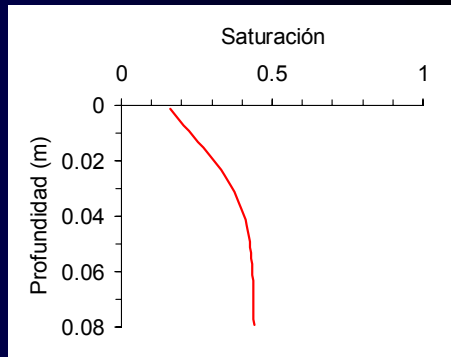


Esquema del experimento



Modelo de transporte reactivo

- Exposición
 - 1D
 - No hay flujo
 - Sólo la mezcla con lodo
 - Saturación, temperatura
 - Constante en el tiempo
 - Promedio del modelo de flujo
- Lixiviación
 - Modelo simple de mezcla y especiación



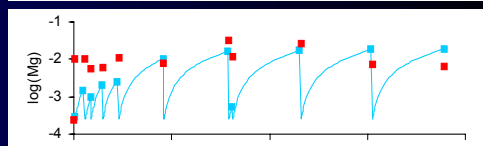
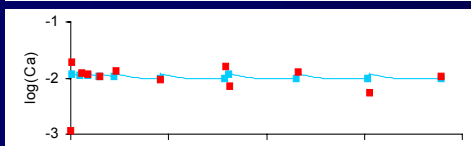
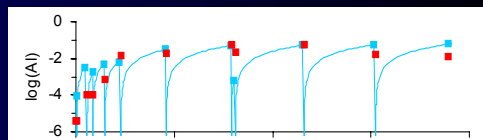
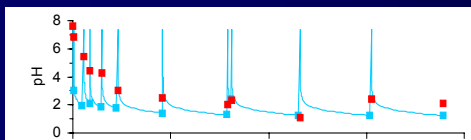
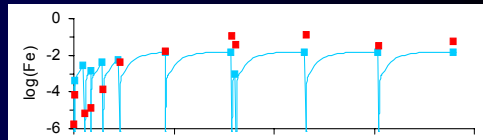
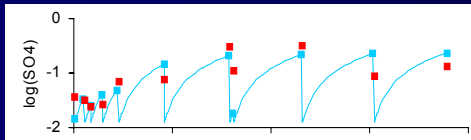
Sistema químico

- $O_2(l) \rightarrow O_2(g)$
- Oxidación de piritita (FeS_2)
 - $FeS_2 + 3.5O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H^+$
 - $FeS_2 + 14Fe^{3+} + 8 H_2O \rightarrow 15Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$
 - $Fe^{2+} + 0.25O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 0.5H_2O$
- Disolución de silicatos
 - Illita, feldespato, plagioclase, tremolita, clorita
- Precipitación de minerales secundarios
 - Yeso, ferrihidrita, jarosita ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$)
- Co-precipitación con Zn, Cu, Pb y As
- Complejos acuosos (16)

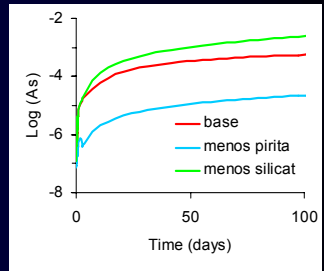
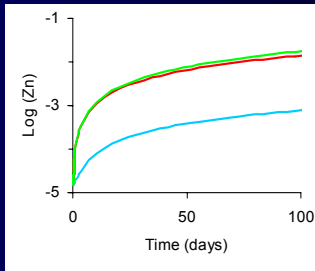
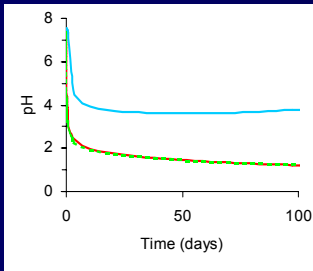
Calibración

- Parámetros a estimar
 - Constantes de las leyes cinéticas de pirita y superficies reactivas de los silicatos
- Ajustar a concentraciones medidas

Resultados transporte reactivo



Predicciones



Estudio detallado de procesos: motivación



Estudio detallado de procesos en columna de arena



0,5 m

$Q = 0$

Arena fina:

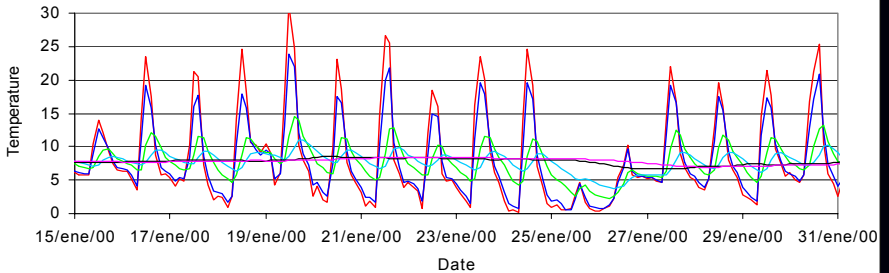
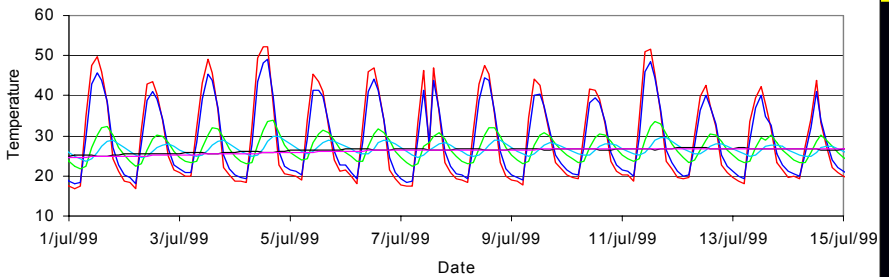
Retención: $P_0 = 0.02 \text{ MPa} = 2 \text{ m}$.
 $\text{Lambda} = 0.4$

$K = 10^{-13} \text{ m}^2 = 0.09 \text{ m/s}$

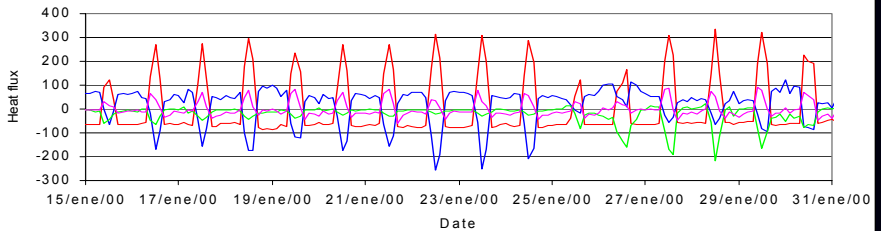
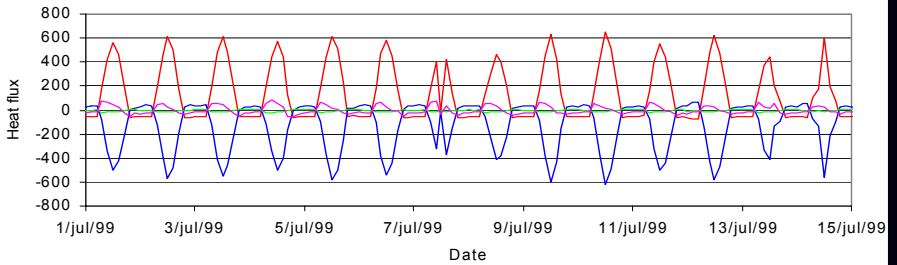
Condición de contorno en superficie: atmósfera de Barcelona, se repiten ciclos anuales (Balance neto de agua y energía nulo).

En un momento dado, se supone que toda el agua está contaminada con concentración constante

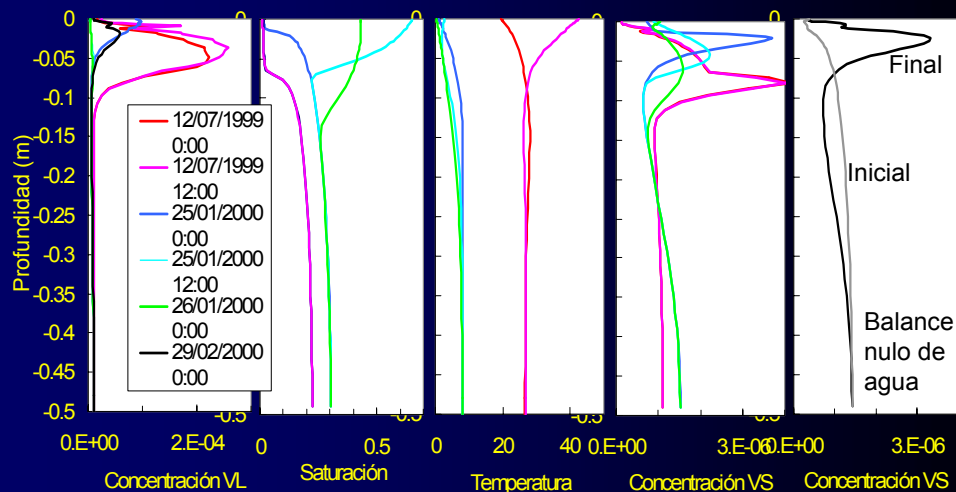
Temperatura a varias profundidades



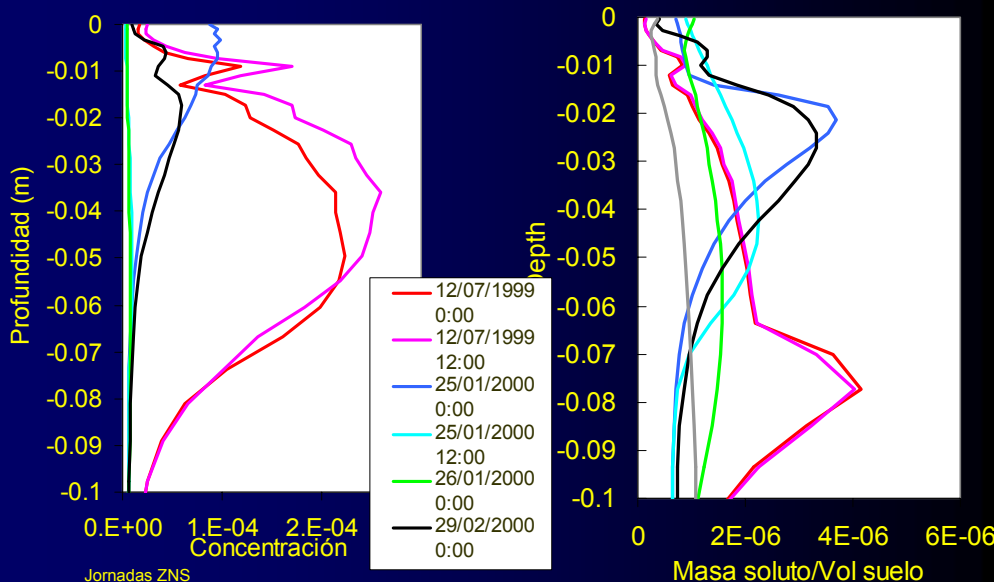
Flujos de calor



Flujo y transporte conservativo en arena

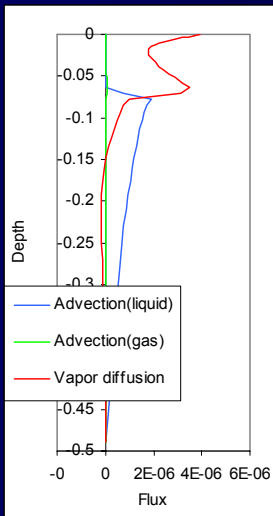


Comportamiento de los 10 cm superiores

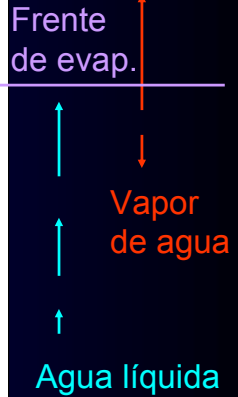
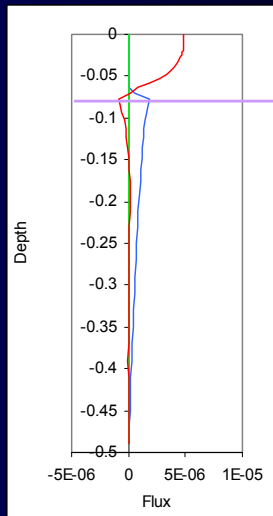


Flujos de agua el 12 de Julio

A las 0:00



A las 12:00



Procesos Químicos

Disuelve pirita por oxidación:



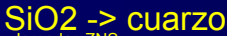
Como consecuencia de pH bajo disuelven silicatos



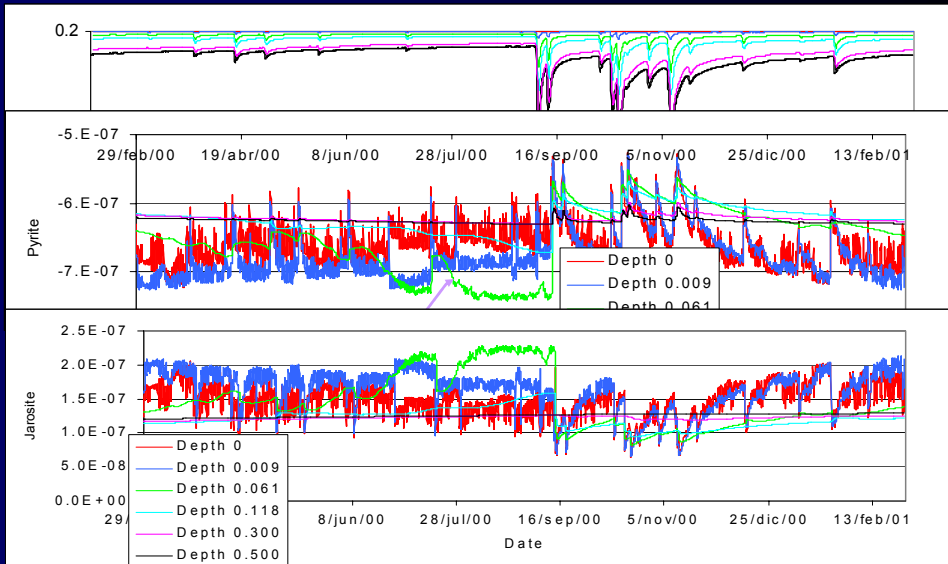
Por los contenidos altos de Fe y SO₄ (de pirita) y K (de muscovita) precipita jarosita:



También precipita cuarzo por el contenido alto de SiO₂



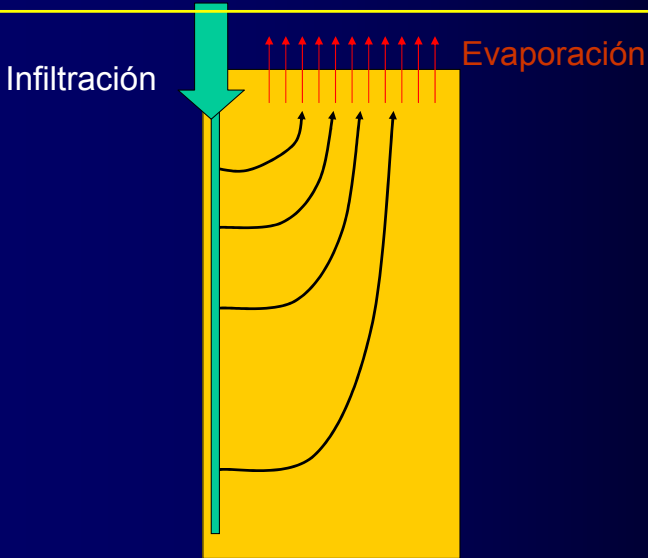
Oxidación de pirita y precipitación de jarosita



1D no es suficiente

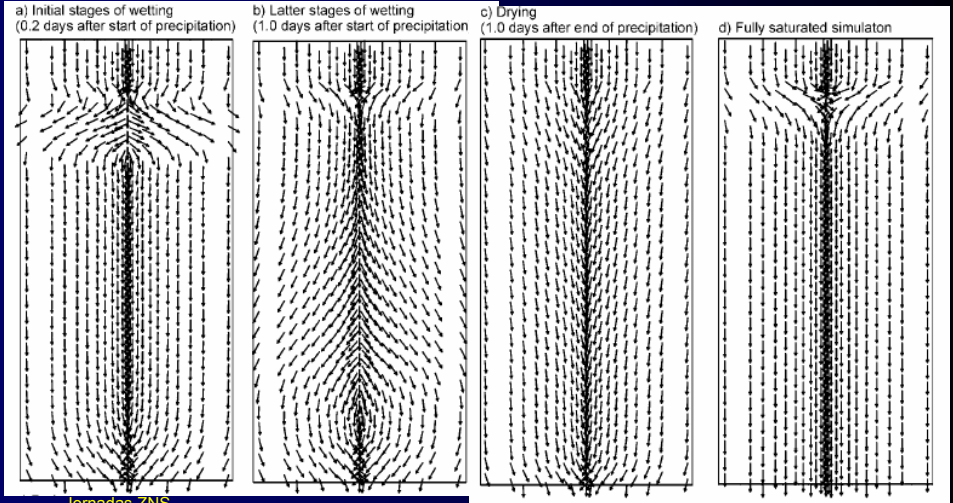


1d no es suficiente



1d no es suficiente

Van der Hoven et al, 2003



Conclusiones

- Ojo aspectos numéricos (balance de masas)
- Ojo al flujo de vapor (perfiles anómalos de concentraciones)
- La química se entiende a nivel global y local, pero no su interacción con transporte