

MODELOS DE FLUJO MULTIFÁSICO NO ISOTERMO Y TRANSPORTE REACTIVO MULTICOMPONENTE EN MEDIOS POROSOS: 1 FORMULACIÓN FÍSICO-MATEMÁTICA

Ricardo Juncosa⁽¹⁾, Javier Samper⁽¹⁾, Vicente Navarro⁽²⁾ y Jorge Delgado⁽¹⁾

Resumen

El diseño y construcción de almacenamientos de residuos tóxicos en formaciones geológicas poco permeables requiere disponer de herramientas que permitan predecir el comportamiento a largo plazo del sistema. Por ello, es necesario el desarrollo de modelos numéricos para el estudio y predicción del comportamiento acoplado térmico, hidrodinámico, mecánico y geoquímico (THMG) tanto de la formación geológica como de los materiales arcillosos utilizados como barrera de ingeniería. En este artículo se presenta la formulación físico-matemática del flujo multifásico (agua, aire y otros gases), del transporte de un sistema multicomponente de solutos y las interacciones químicas en condiciones no isotermas. Esta formulación ha servido de base para la puesta a punto de un potente código de cálculo, FADES-CORE[®] (Juncosa, 1999; Juncosa y Navarro, 2000, Juncosa et al., 2001b), desarrollado en el marco de proyectos de investigación financiados por ENRESA en el contexto del almacenamiento geológico profundo de residuos radioactivos. En el segundo artículo esta serie de dos artículos (Juncosa et al., 2001a) se presenta el modelo numérico termo-hidro-geoquímico de un ensayo de laboratorio de hidratación y calentamiento realizado por CIEMAT para caracterizar las propiedades de contención y sellado de bentonitas compactadas. Aunque se ha desarrollado en el marco del almacenamiento de residuos radiactivos, la formulación matemática que se presenta así como su implementación numérica son aplicables al estudio de los procesos de flujo y transporte de solutos en la zona no saturada.

Palabras clave: Flujo Multifásico, Transporte Reactivo, Modelo termo-hidro-geoquímico, transporte contaminante.

INTRODUCCIÓN

Para resolver el transporte de solutos reactivos con condiciones no isotermas es necesario resolver previamente el flujo de líquido y gas, es decir, el flujo multifásico. El estudio y la modelización del flujo y transporte multifásico en medios porosos tiene una larga trayectoria en la ingeniería del petróleo y la geotermia. Los modelos de Corapcioglu y Baehr (1987) sobre contaminación de medios porosos por productos derivados del petróleo consideran que el medio está constituido por una fase líquida, una fase gaseosa y una tercera fase no acuosa (hidrocarburos). Los métodos numéricos desarrollados por Kaluarachchi y Parker (1989), Lenhard et al. (1989), Parker (1989), Falta et al. (1992a,b), Adenekan et al. (1993) han hecho posible el estudio y análisis no sólo del flujo de

contaminantes derivados del petróleo, sino también del comportamiento hidrodinámico de las distintas fases que conforman las barreras de contención de los almacenamientos radiactivos de media y alta actividad (Pollock, 1986; Walton 1994).

En el marco de la mecánica de suelos no saturados se han desarrollado códigos de flujo multifásico que resuelven el flujo multifásico no isoterma acoplado a deformaciones del medio sólido. Entre ellos cabe citar: CODE-BRIGHT (Olivella, 1995), COMPASS (Thomas, 1995) y FADES (Navarro, 1997). En hidrología subterránea estas herramientas se han comenzado a utilizar más recientemente. Entre los códigos existentes cabe citar la familia de códigos derivados del código TOUGH2 (Pruess, 1991) que resuelve el flujo multifásico no isoterma utilizando el método de diferencias finitas integra-

⁽¹⁾ Departamento de Tecnología de la Construcción. E. T. S. de Ingenieros de Caminos. Universidad de La Coruña. Campus de Elviña s/n. 15192 La Coruña. España. Tlf: 981-167000. Ext: 1431, E-mail: juncosa@iccp.udc.es, Tlf: 981-167000. Ext: 1433, E-mail: samper@iccp.udc.es, Tlf: 981-167000. Ext: 1429, E-mail: delgado@iccp.udc.es

⁽²⁾ En Comisión de Servicios en la E. T. S. de Ingenieros de Caminos. Universidad de Castilla La Mancha. Ciudad Real. Tlf: 926-295300. Ext: 3275, E-mail: vnavarro@ccp-cr.uclm.es

Artículo recibido el 4 de octubre de 2001, recibido en forma revisada el 18 de junio de 2002 y aceptado para su publicación el 18 de septiembre de 2002. Pueden ser remitidas discusiones sobre el artículo hasta seis meses después de la publicación del mismo siguiendo lo indicado en las "Instrucciones para autores". En el caso de ser aceptadas, éstas serán publicadas conjuntamente con la respuesta de los autores.

das. Son muy pocos los códigos existentes que además del flujo multifásico no isoterma resuelven el transporte de solutos reactivos. Uno de ellos es TOUGH2-CHEM (White, 1995) derivado de TOUGH2. Recientemente, Xu y Pruess (1998) han desarrollado TOUGHREACT también a partir de TOUGH, aunque, actualmente, está en fase de verificación y validación. Lichtner (1996) desarrolló el código MULTIFLO y más recientemente Juncosa (1999) ha desarrollado el código FADES-CORE[®] mediante el acoplamiento del código termo-hidromecánico FADES[®] (Navarro, 1997) y con el código de flujo y transporte reactivo, CORE-LE[®] (Samper et al., 2000).

En este artículo se presenta la formulación matemática de los procesos de flujo de agua y gas y de transporte de energía y de solutos con reacciones químicas (Juncosa et al., 1999). Esta formulación matemática se ha resuelto de forma numérica mediante el código FADES-CORE[®], que se describe en Juncosa et al. (2001a), y que ha sido aplicado al estudio de las propiedades y evolución termohidrogeoquímica de bentonitas compactadas (ver el segundo artículo) (Juncosa et al., 2001b).

FORMULACIÓN MATEMÁTICA DE LOS DISTINTOS PROCESOS

Un medio poroso parcialmente saturado está compuesto por especies que pueden estar presentes en diferentes fases. Una fase es una región físicamente y termodinámicamente homogénea. Las especies son los constituyentes de las fases. La fase principal que sirve de almacén del medio poroso es la matriz sólida, que actúa como esqueleto firme alrededor del cual se encuentran las demás fases (líquido y gas). Tanto la fase líquida como la gaseosa tienen mayor facilidad de movimiento, por la estructura molecular que presentan, que las fases sólidas, las cuales pueden moverse, por deformación, en respuesta a variaciones en el estado tensional. Entre las diferentes fases hay relaciones de equilibrio, que determinan los flujos de especies entre fases. Las especies que forman parte de una fase se denominan componentes de dicha fase. Así la especie agua en la fase gaseosa se denomina el componente vapor.

El agua se mueve a través del medio poroso tanto en estado líquido, en respuesta al gradiente hidráulico (Ley de Darcy), como en forma de vapor, en respuesta a gradientes de humedad (Ley de Fick) y de forma convectiva asociada al movimiento del aire del medio.

El paso de vapor a líquido o viceversa se produce mediante los procesos de evaporación y condensación. Cuando un frente líquido alcanza una zona muy seca, parte del líquido se evapora. Por el contrario, si se produce un descenso de la temperatura o de la presión del líquido, parte del vapor de agua puede condensarse. Los procesos de evaporación/condensación conllevan un alto intercambio energético (585 cal/g para el agua a 293 K). Por ello, estos procesos suelen controlar la transferencia de calor a través del sistema. El análisis del flujo multifásico requiere considerar los siguientes procesos (Navarro, 1997; Juncosa, 1999): a) flujo advectivo de agua líquida, b) flujo advectivo y difusivo de vapor, c) flujo de aire en fase gaseosa por advección y difusión, d) flujo advectivo del aire disuelto en agua, e) flujo conductivo de calor en el conjunto de las fases del sistema, f) flujo de calor asociado al flujo del líquido y g) flujo de calor asociado al flujo de la fase gaseosa.

A partir de los anteriores procesos se formulan las ecuaciones de conservación de masa y energía obteniéndose un sistema de ecuaciones diferenciales. En dicha formulación hay que tener en cuenta las siguientes relaciones de equilibrio (Navarro, 1997; Juncosa, 1999): a) equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor (ecuación de Kelvin o ecuación psicrométrica), donde la presión de vapor se expresa en función de la temperatura, succión y densidad del líquido, b) equilibrio térmico entre las diferentes fases en cada punto, de modo que cualquier desequilibrio térmico entre fases se disipa de forma casi instantánea, c) equilibrio entre el aire disuelto y el aire de la fase gaseosa, d) equilibrio entre el aire disuelto y el líquido (Ley de Henry) y e) equilibrio entre el aire y el vapor de la fase gaseosa (Ley de Dalton), donde la presión total del gas es igual a la suma de las presiones parciales del vapor y el aire.

Los principales mecanismos de transporte de solutos son (Juncosa, 1999): a) advección, b) difusión molecular y c) dispersión mecánica. Cada uno de ellos produce un flujo másico de soluto por unidad de superficie del medio y por unidad de tiempo. Los solutos además pueden sufrir procesos de degradación y desintegración radiactiva e interacción química con reacciones homogéneas (entre especies químicas presentes en una misma fase) y reacciones heterogéneas (entre especies químicas presentes en diferentes fases como los procesos de disolución-precipitación) (Anderson y Crear, 1993).

Flujo advectivo de líquido y gas

El flujo de líquido, \underline{q}_l , a través del medio poroso viene dado por la ley de Darcy (Pollock, 1986, Navarro y Alonso, 1999) que relaciona el flujo de agua con el gradiente de presión de líquido P_l (Pa) y de la cota geométrica z ,

$$\underline{q}_l = - \frac{\underline{K}_{il} k_{rl}}{\mu_l} (\nabla P_l + \rho_l g \nabla z) ; \underline{q}_l \text{ en m/s} \quad (1)$$

donde k_{rl} es la permeabilidad relativa del líquido que depende del grado de saturación o de la succión, \underline{K}_{il} es el tensor de permeabilidad intrínseca del líquido que depende de las características del medio (m^2), μ_l es la viscosidad dinámica del líquido que varía con la temperatura y la salinidad del agua ($kg/m \cdot s$), ρ_l es la densidad del líquido que depende de la temperatura, de la presión del líquido y de las concentraciones de los solutos en el líquido (kg/m^3) y g es la aceleración de la gravedad (m/s^2).

El flujo advectivo de la fase gaseosa, \underline{q}_g , viene dado por una expresión similar a la del flujo de la fase líquida:

$$\underline{q}_g = - \frac{\underline{K}_{ig} k_{rg}}{\mu_g} (\nabla P_g + \rho_g g \nabla z) ; \underline{q}_g \text{ en m/s} \quad (2)$$

donde k_{rg} es la permeabilidad relativa del gas que depende del grado de saturación o de la succión, \underline{K}_{ig} es el tensor de permeabilidad intrínseca del gas que depende de las características del medio (m^2), μ_g es la viscosidad dinámica del gas que es función de la temperatura ($kg/m \cdot s$), ρ_g es la densidad del gas que depende de la temperatura y de la presión del gas (kg/m^3) y P_g es la presión de gas (Pa). La viscosidad del gas se considera constante.

Flujo difusivo

El flujo difusivo \underline{j}_g^v del vapor en el gas se calcula mediante la ley de Fick generalizada (Pollock, 1986),

$$\underline{j}_g^v = - S_g \phi \rho_g \tau_v D_{a0}^v \underline{I} \nabla X_g^v \quad (3)$$

donde X_g^v es la fracción másica del vapor en el gas, τ_v es la tortuosidad del medio al vapor, S_g el grado de saturación del gas, ϕ es la porosidad del medio, \underline{I} es el tensor identidad de segundo orden y D_{a0}^v es el coeficiente de difusión binaria del vapor en aire. Este coeficiente mide la capacidad del vapor para difundirse en una atmósfera infinita en contacto

con una superficie de agua líquida. Su valor, en m^2/s , se calcula con la siguiente expresión (Pollock, 1986)

$$D_{a0}^v = 5.9 \times 10^{-6} \frac{T^{2.3}}{P_g} \quad (4)$$

donde T es la temperatura en K y P_g es la presión del gas en Pa.

La fracción másica de vapor en el gas, X_g^v , se define mediante la siguiente expresión

$$X_g^v = \frac{M_v}{M_g} = \frac{\rho_v}{\rho_g} \quad (5)$$

donde ρ_v es la densidad de vapor y M_g y M_v son las masas de gas y vapor, respectivamente. En la Ecuación (5) se supone que los volúmenes de gas, V_g , vapor, V_v y aire, V_a , son iguales, es decir $V_g = V_v = V_a$. En consecuencia la densidad del gas, ρ_g , se calcula a partir de:

$$\rho_g = \frac{M_g}{V_g} = \frac{M_v}{V_g} + \frac{M_a}{V_g} \quad (6)$$

donde M_a es la masa de aire seco. Por tanto,

$$\rho_g = \rho_v + \rho_a \quad (7)$$

Para bajas presiones y altas temperaturas las densidades del vapor y del aire se pueden calcular a partir de la ecuación de Boyle-Mariotte.

Análogamente a la Ecuación (5), la fracción másica del aire en el gas, X_g^a , viene dada por,

$$X_g^a = \frac{M_a}{M_g} = \frac{\rho_a}{\rho_g} \quad (8)$$

donde ρ_a es la densidad del aire. Puesto que esta fracción está relacionada con X_g^v mediante

$$X_g^a = 1 - X_g^v \quad (9)$$

A partir de la Ecuación (3) se deduce que

$$\underline{j}_g^a = - \underline{j}_g^v \quad (10)$$

Transporte conductivo de energía

El flujo conductivo de calor del componente i a través de la fase k , \underline{q}_{ik}^i , viene dado por la Ley de Fourier:

$$\mathbf{q}_{-c k}^i = -\Lambda_k^i \nabla T \quad (11)$$

donde Λ_k^i es la conductividad térmica del componente i de la fase k (J/m/s/K), T la temperatura en K, y el flujo conductivo de calor viene expresado en J/m²/s. En la práctica se suele utilizar una conductividad térmica media ponderada del medio poroso Λ de tal forma que se considera un flujo conductivo medio de energía \mathbf{q}_c . La conductividad térmica es un tensor de segundo orden que depende de las conductividades térmicas del agua, del sólido y del gas y del grado de saturación del líquido y del gas mediante expresiones del tipo:

$$\Lambda = \phi S_l \Lambda_l^w + \phi S_g (\Lambda_g^v + \Lambda_g^a) + H \phi S_l \Lambda_l^a + (1 - \phi) \Lambda_r \quad (12)$$

donde S_g y S_l son los grados de saturación del gas y del líquido, respectivamente, H es la expresión volumétrica de la ley de Henry (relación entre el volumen de aire disuelto y el volumen total del líquido), Λ_l^w , Λ_g^v , Λ_l^a , Λ_g^a y Λ_r son las conductividades térmicas del agua, del vapor, del aire disuelto, del aire en el gas y de la matriz sólida, respectivamente. Generalmente, $\Lambda_a = \Lambda_l^a = \Lambda_g^a$. La conductividad térmica Λ también se puede calcular con otras expresiones empíricas diferentes a la Ecuación (12) que pueden ajustarse mejor a los datos experimentales.

Transporte de energía debido al flujo de las fases móviles

El transporte de agua líquida, vapor y aire, da lugar a un transporte de energía. El flujo de las componentes de cada fase está constituido por un flujo advectivo y un flujo difusivo. Ambos flujos llevan asociado el transporte de energía. Esta energía se cuantifica mediante las entalpías específicas de cada componente y cada fase, que se definen, como las entalpías por unidad de masa. De esta forma, las entalpías específicas del líquido, h_l , y del gas, h_g , se calculan a partir de las entalpías específicas del agua, h_w , del vapor, h_v , del aire, h_a , de los solutos, h_c^i , y del sólido, h_r , mediante

$$h_l = h_a X_l^a + h_w X_l^w + \sum_{i=1}^{N_c} h_c^i X_l^i \quad (13)$$

$$h_g = h_a X_g^a + h_v X_g^v \quad (14)$$

donde, a su vez, las entalpías específicas de cada componente se calculan a partir de:

$$h_w = c_w (T - T_0) \quad (15)$$

$$h_v = c_v (T - T_0) + h_0 \quad (16)$$

$$h_a = c_a (T - T_0) \quad (17)$$

$$h_r = c_r (T - T_0) \quad (18)$$

$$h_c^i = c_{sol}^i (T - T_0) \quad (19)$$

donde c_w , c_v , c_a , c_r y c_{sol}^i son los calores específicos del agua, del vapor, del aire, del sólido y del soluto i (J/kg·K), respectivamente, N_c es el número de solutos en el líquido, T_0 es la temperatura de referencia, h_0 (J/kg) es el calor latente de vaporización a la temperatura de referencia; y X_l^w , X_l^a y X_l^i son las fracciones másicas de agua, de aire y del soluto i en el líquido, respectivamente, que vienen dadas por:

$$X_l^w = \frac{M_w}{M_l} \quad (20)$$

$$X_l^a = \frac{M_a}{M_l} \quad (21)$$

$$X_l^i = \frac{M_i}{M_l} \quad (22)$$

donde M_w , M_l y M_i son las masas de agua, del líquido y del soluto i , respectivamente.

En disoluciones diluidas las concentraciones de los solutos son pequeñas, pudiéndose ignorar los términos $h_c^i X_l^i$ por lo que la Ecuación (13) se reduce a (White, 1995)

$$h_l \approx h_a X_l^a + h_w X_l^w \quad (23)$$

Procesos de transporte de solutos

Los mecanismos de transporte más relevantes suelen ser: a) advección, b) difusión molecular y c) dispersión mecánica. Cada uno de estos procesos produce un flujo de masa de soluto por unidad de superficie del medio y por unidad de tiempo.

La advección hace referencia a la migración del soluto asociado al movimiento del agua. Si el flujo volumétrico de agua es \mathbf{q}_l , el flujo advectivo de masa viene dado por

$$\mathbf{F}_A = \rho_l X_l^w \mathbf{q}_l C_i \quad (24)$$

donde C_i es la concentración molal total de la i -ésima especie química.

La difusión molecular es un fenómeno de transporte molecular resultante de la tendencia a la homogeneización en la distribución espacial del soluto. Es un fenómeno asociado al movimiento Browniano de las moléculas del soluto que, a gran escala, da lugar a un flujo másico en la dirección del máximo gradiente en concentración. La expresión del flujo difusivo se calcula mediante la Ley de Fick

$$\underline{F}_D = -\rho_l X_l^w \theta_l \tau D_0^i \nabla C_i \quad (25)$$

donde D_0^i es el coeficiente de difusión molecular del soluto i en agua (m^2/s), τ es la tortuosidad del soluto y θ_l es el contenido de humedad. El coeficiente de difusión binaria se puede expresar en función de la viscosidad y la temperatura mediante:

$$D_0^i(T) = D_0^i(T_0) \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{\mu_1^0}{\mu_1} \quad (26)$$

donde $D_0^i(T_0)$ y μ_1^0 son el coeficiente de difusión de una especie genérica y la viscosidad del líquido a la temperatura T_0 . Existen diferentes expresiones para la tortuosidad de los solutos como la propuesta por Simunek y Suarez (1994) deducida a partir de Millington y Quirk (1961)

$$\tau = \frac{\theta_l^{7/3}}{\phi^2} \quad (27)$$

La dispersión mecánica es debida a las heterogeneidades del medio. Generalmente se supone que este proceso de transporte también se rige por la Ley de Fick:

$$\underline{F}_H = -\rho_l X_l^w \theta_l \underline{D}_h \nabla C_i \quad (28)$$

donde \underline{D}_k es el tensor de dispersión mecánica. La componente a lo largo de la dirección del flujo viene dada por

$$D_L = \alpha_L \left| \frac{q_l}{\theta_l} \right| \quad (29)$$

y la componente transversal

$$D_T = \alpha_T \left| \frac{q_l}{\theta_l} \right| \quad (30)$$

donde α_L y α_T son las dispersividades longitudinal y transversal (m), respectivamente. En general, \underline{D}_k es un tensor simétrico cuyas componentes en dos dimensiones son:

$$D_{xx} = \frac{\alpha_L v_x^2 + \alpha_T v_y^2}{|\underline{v}_l|} \quad (31)$$

$$D_{yy} = \frac{\alpha_L v_y^2 + \alpha_T v_x^2}{|\underline{v}_l|} \quad (32)$$

$$D_{xy} = D_{yx} = (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_x v_y}{|\underline{v}_l|} \quad (33)$$

donde v_x y v_y son las componentes del vector velocidad real del agua definido como

$$v_x = \frac{q_{lx}}{\theta_l} \quad (34)$$

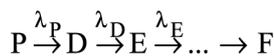
$$v_y = \frac{q_{ly}}{\theta_l} \quad (35)$$

En la práctica, la difusión y la dispersión mecánica se agrupan en un único tensor denominado tensor de dispersión, \underline{D}^i (el superíndice i hace referencia al i -ésimo soluto), cuya expresión es:

$$\theta_l \underline{D}^i = D_m^i \underline{I} + \theta_l \underline{D}_h \quad (36)$$

donde \underline{I} es el tensor unidad y $D_m^i = \phi_l \tau D_0^i$ es el coeficiente de difusión efectivo del soluto en el medio poroso.

Para los solutos que sufren procesos de degradación y/o desintegración radiactiva, es necesario incorporar dichos procesos en la ecuación de transporte. En una cadena radiactiva los radionucleidos hijos, formados a partir de la desintegración del radionucleido padre, son también radiactivos y presentan su propia constante de desintegración. La desintegración del radionucleido padre no está influenciada por la inestabilidad de los hijos, y se rige por la ley exponencial de desintegración radiactiva. El radionucleido hijo originado puede desintegrarse en otro también radiactivo y éste a su vez en otro. El número de átomos y la actividad de los radionucleidos hijos varía con el tiempo de forma más compleja. Esta secuencia de desintegración se repite hasta que se llega a un isótopo estable. El resultado de estos procesos es una cadena de desintegración en la cual una sucesión de radionucleidos se desintegra como en cascada y llega a uno o varios compuestos estables. A lo largo de los escalones de la cascada, algunos radionucleidos pueden tener dos o más modos simultáneos de desintegración que pueden competir entre sí. Las reacciones de desintegración de una cadena radiactiva son del tipo



donde P es el radionucleido padre y D y E son el primer y segundo radionucleido hijo de la serie. En el caso del primer hijo, la cantidad de D varía con el tiempo de la siguiente manera:

$$\frac{dC_D}{dt} = \lambda_P C_P - \lambda_D C_D \quad (37)$$

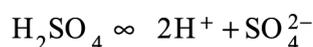
donde la concentración del radionucleido padre C_P viene dada por (McNab y Narasimhan, 1993):

$$C_P = C_P^0 \exp(-\lambda_P t) \quad (38)$$

donde, C_P es la concentración del radionucleido padre, C_P^0 es su concentración inicial y λ_P es su constante de desintegración (Montenegro et al., 1997).

FORMULACIÓN DE PROCESOS QUÍMICOS

Una especie química es una entidad química distinguible del resto, tanto por su composición química como por la fase en la cual se presenta. El sistema químico queda definido a través de una serie de componentes químicas o especies primarias. Las concentraciones del resto de las especies se obtienen mediante combinación estequiométrica de las especies químicas primarias. La adecuada elección de las especies químicas primarias permite considerar un variado número de especies acuosas gaseosas, fases minerales, así como los procesos de intercambio catiónico y adsorción. El número de especies secundarias ha de ser igual al número de reacciones. Las especies secundarias se expresan como una combinación lineal de las primarias. Si, por ejemplo, se seleccionan como especies primarias SO_4^{2-} y H^+ , el ácido fuerte H_2SO_4 es una especie secundaria que se relaciona con las primarias mediante



Suponiendo que esta reacción se encuentra en equilibrio químico, la concentración de ácido sulfúrico se calcula a partir de las concentraciones de sulfato, de protones H^+ y de la constante de equilibrio de esta reacción. Las reacciones químicas consideradas son homogéneas y heterogéneas.

Reacciones homogéneas

Las reacciones homogéneas son las que se producen entre especies químicas de una misma fase. A este grupo pertenecen las reacciones de for-

mación de complejos, ácido-base y redox (Samper y Ayora, 1993). La concentración disuelta total de las especies primarias, C_i , se obtiene a partir de la siguiente expresión (Xu, 1996)

$$C_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_x} v_{ji} x_j \quad (39)$$

donde c_i es la concentración molal de la i -ésima especie primaria acuosa, x_j es la concentración molal de la j -ésima especie secundaria a partir de la cual se obtiene la especie primaria i , v_{ji} es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción de disociación de la j -ésima especie secundaria, N_x es el número de especies secundarias y C_i es la concentración total molal de la i -ésima especie primaria. Aplicando la ley de acción de masas a la reacción de disociación del j -ésimo complejo acuoso en función de las N_c especies primarias se obtiene

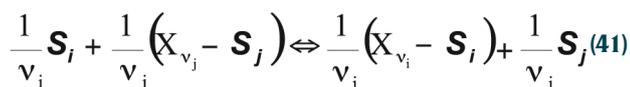
$$x_j = K_j^{-1} \gamma_j^{-1} \prod_{i=1}^{N_c} \gamma_i^{v_{ji}} c_i^{v_{ji}} \quad (40)$$

donde K_j es la constante de equilibrio de la reacción. La actividad de la especie i se expresa en función de su coeficiente de actividad, γ_i , y de su concentración molal c_i (Samper y Ayora, 1993). Una descripción detallada del tratamiento matemático de las distintas reacciones homogéneas se puede encontrar en Samper y Ayora (1993).

Reacciones heterogéneas

Las reacciones heterogéneas son las que se producen entre especies pertenecientes a distintas fases. La discontinuidad existente entre las fases llega a ser en muchos casos una barrera para la transferencia de masa entre ellas, lo que implica que no se justifique el equilibrio local para aquellas reacciones que ocurren entre dichas fases. Las principales reacciones heterogéneas son: el intercambio catiónico, la adsorción y las reacciones de disolución-precipitación. El intercambio catiónico y la adsorción se suelen englobar en un único término denominado sorción.

El intercambio catiónico se produce cuando los cationes disueltos se intercambian con los cationes del complejo de cambio de la fase sólida. La constante de equilibrio se conoce con el nombre de coeficiente de intercambio que depende de la fuerza iónica de la disolución. La expresión general de acuerdo con la convención de Gaines-Thomas es (Appelo y Postma, 1993):



donde v_i y v_j son los coeficientes estequiométricos (cargas) de los cationes disueltos S_i y S_j , respectivamente, y $(X_{v_i} - S_i)$ y $(X_{v_j} - S_j)$ representan cationes de cambio de la fase sólida. La constante de equilibrio de la reacción (41) es:

$$K_{ij}^* = \frac{\bar{w}_i^{1/v_i} a_j^{1/v_j}}{\bar{w}_j^{1/v_j} a_i^{1/v_i}} \quad (42)$$

donde K_{ij}^* es el coeficiente de intercambio o selectividad, que puede ser función, a su vez, de las actividades de las especies disueltas, a_j es la actividad de la j -ésima especie disuelta y \bar{w}_i es la actividad del i -ésimo catión de cambio, que se supone igual a su fracción equivalente β_i , es decir

$$\bar{w}_i \equiv \beta_i = \frac{w_i}{N_w} \quad (43)$$

$$\sum_{i=1} w_i$$

donde w_i es la concentración del i -ésimo catión de cambio (expresada en equivalentes por unidad de masa de sólido) y N_w es el número total de cationes en el sólido. La suma total de las concentraciones de estos cationes de superficie se denomina capacidad de intercambio catiónico (CIC). Sustituyendo (43) en (42), y teniendo en cuenta las expresiones de la actividad en función de las concentraciones molales se obtiene la siguiente expresión:

$$K_{ij}^* = \frac{\beta_i^{1/v_i} (c_j \gamma_j)^{1/v_j}}{\beta_j^{1/v_j} (c_i \gamma_i)^{1/v_i}} \quad (44)$$

Por definición de fracción equivalente, se cumple que

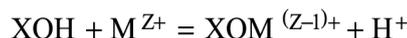
$$\sum_{j=2}^{N_w} \beta_j = 1 \quad (45)$$

donde N_w es el número de reacciones de intercambio. Despejando β_j en (44) y sustituyendo en (45) se obtiene la siguiente ecuación polinómica en β_i :

$$\sum_{j=1}^{N_w} (K_{ij}^*)^{v_j} c_j \gamma_j \left(\frac{\beta_i}{c_i \gamma_i} \right)^{v_j/v_i} = 1 \quad (46)$$

Esta expresión puede ser cuadrática, cúbica o de mayor orden dependiendo de los coeficientes estequiométricos y de la expresión del coeficiente de selectividad en función de las fracciones equivalentes.

Muchos minerales como los óxidos metálicos, hidróxidos, silicatos y filosilicatos en presencia de agua muestran sus superficies eléctricamente cargadas. La adsorción de solutos en superficies sólidas se puede describir mediante un conjunto de reacciones químicas que tienen lugar entre las especies acuosas y los grupos XOH de la superficie sólida. Así, por ejemplo, la adsorción de un metal M^{Z+} a un hidróxido se puede representar mediante la reacción:



cuya constante de equilibrio es

$$K_{intr} = \frac{[XOM^{(Z-1)+}] a_{H^+}}{[XOH] a_{M^{Z+}}} \quad (47)$$

donde K_{intr} es la constante de equilibrio intrínseca relativa a la reacción química (Dzombak y Morel, 1990). Puesto que en las reacciones de complejación superficial se crea un campo electrostático, la Ecuación (47) se debe corregir mediante un término electrostático, de acuerdo con la siguiente expresión:

$$K_{ads} = K_{intr} \cdot \exp\left(\frac{\Delta z F \psi_0}{RT}\right) \quad (48)$$

donde R es la constante de los gases ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T es la temperatura en K , K_{ads} es la constante de equilibrio aparente de la reacción de adsorción, Δz es la variación en la carga que se produce en la especie adsorbida, F es la constante de Faraday (96485 C/mol) y ψ_0 es el potencial medio de la superficie (V).

La contribución del término electrostático en la formulación del equilibrio de la reacción de adsorción introduce una nueva incógnita, el potencial medio de superficie ψ_0 . En consecuencia, es necesaria una nueva ecuación. Por ello, existen diferentes modelos teóricos que explican y relacionan el potencial medio de superficie con la densidad de carga superficial (Xu, 1996). Estos modelos son: (1) el de capacitancia constante (Schindler et al., 1976), (2) el de la capa difusa (Dzombak y Morel, 1990) y (3) el de la triple capa (Yates et al., 1974; Davies y Leckie, 1978). Los dos primeros se pueden considerar casos particulares del modelo de la triple capa.

En general, aplicando la ley de acción de masas a la reacción de adsorción se obtiene

$$y_i = K_i^{-1} \prod_{j=1}^{N_C} (c_j \gamma_j) v_{ij}^y \prod_{j=1}^{N_S} s_j^s \quad (49)$$

donde K_i es la constante de equilibrio, N_S es el número de especies primarias que forman parte de las reacciones de adsorción y v_{ij}^s es el coeficiente estequiométrico de la especie de adsorción j en la reacción de desorción del complejo de superficie i .

La formulación de la sorción se puede simplificar utilizando un modelo simplificado basado en el uso de isothermas de sorción lineales que relacionan la concentración de la especie adsorbida con la concentración en la fase acuosa mediante un coeficiente de distribución, K_d^i . Con este modelo basta con introducir en la ecuación de transporte un coeficiente multiplicativo en el término de variación temporal de masa, θ , coeficiente de retardo Re_i , cuya expresión es

$$Re_i = \left(1 + \frac{\rho_d K_d^i}{\theta_1} \right) \quad (50)$$

donde ρ_d es la densidad seca o aparente del medio que se relaciona con la densidad de la fase sólida ρ_r mediante

$$\rho_d = \rho_r (1 - \phi) \quad (51)$$

K_d^i se define como el cociente entre la masa de especie química i sorbida por unidad de masa de sólido, y la concentración de dicha especie en disolución.

Las reacciones de disolución son aquellas en las que una fase mineral se disuelve aportando especies disueltas. En las reacciones de precipitación, las especies disueltas pueden reaccionar entre sí para formar un compuesto sólido bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. En condiciones de equilibrio se cumple:

$$X_m \zeta_m K_m = \prod_{i=1}^{N_C} c_i^{v_{mi}^p} \gamma_i^{v_{mi}^p} \quad (52)$$

donde X_m es la fracción molar de la m -ésima fase sólida, ζ_m es su coeficiente de actividad termodinámico (para fases puras X_m y ζ_m son iguales a la unidad), c_i y γ_i son la concentración y el coeficiente de actividad de la especie disuelta i , respectivamente, v_{mi}^p es el coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción de disolución de la fase sólida m y K_m es la constante de equilibrio (Samper y Ayora, 1993).

La descripción del sistema químico requiere conocer el número de especies acuosas y minerales. Algunos minerales son conocidos inicialmente y otros pueden aparecer en la evolución del sistema químico siempre y cuando cumplan el principio de mínima energía libre. El cambio de energía libre G con el progreso de la reacción χ_m viene dado por

$$\frac{\partial G}{\partial \chi_m} = 2.303 RT \log \Omega_m \quad (53)$$

donde Ω_m es el índice de saturación del m -ésimo mineral, definido mediante

$$\Omega_m = \frac{1}{K_m} \prod_{i=1}^{N_C} a_i^{v_{mi}^p} \quad (54)$$

El equilibrio se alcanza cuando Ω_m es igual a la unidad. Cuando el índice de saturación es superior a la unidad el mineral tiende a precipitar. Por el contrario, cuando el índice de saturación es menor que la unidad el mineral se disuelve.

ECUACIONES DE BALANCE DE MASA

La ecuación general del balance de masas de una especie i viene dada por Juncosa (1999)

$$\frac{\partial m^i}{\partial t} = -\nabla \cdot \underline{q}_{tot}^i + r^i \quad (55)$$

donde m^i es la masa de la i -ésima especie por unidad de volumen de medio poroso, \underline{q}_{tot}^i es el flujo másico total de la especie i (advectivo más 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 (55) es aplicable a cualquier especie del sistema (agua, aire y solutos) y al calor. El flujo másico total de una especie se compone de una parte convectiva, asociada al flujo advectivo de cada fase en la que está presente, y otra difusiva. Así mismo, puesto que la i -ésima especie puede estar presente en varias de las N_F fases, su masa total m^i se calcula mediante

$$m^i = \phi \sum_{k=1}^{N_F} S_k \rho_k X_k^i \quad (56)$$

donde ϕ es la porosidad, ρ_k y S_k son la densidad y el grado de saturación de la k -ésima fase, respectivamente, y X_k^i es la fracción másica de la especie i en la fase k . Sustituyendo (56) en (55) y expresando el flujo másico total como la suma del flujo advectivo y el difusivo se obtiene

$$\frac{\partial \left(\sum_{k=1}^{N_F} \phi S_k \rho_k X_k^i \right)}{\partial t} = \sum_{k=1}^{N_F} \left[-\nabla \cdot \left(\rho_k X_k^i \underline{q}_k + \underline{j}_k^i \right) \right] \quad (57)$$

donde \underline{q}_k es el flujo advectivo (volumétrico) de la fase k , \underline{j}_k^i es el flujo difusivo de la i -ésima especie en la fase k . Particularizando para el agua, aire y calor se

$$\frac{\partial \left(\phi S_l \rho_l X_l^w + \phi S_g \rho_g X_g^v \right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho_l X_l^w \underline{q}_l + \rho_g X_g^v \underline{q}_g + \underline{j}_g^v \right) + r^w \quad (58)$$

$$\frac{\partial \left(\phi S_l \rho_l X_l^a + \phi S_g \rho_g X_g^a \right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho_l X_l^a \underline{q}_l + \rho_g X_g^a \underline{q}_g + \underline{j}_g^a \right) + r^a \quad (59)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho_r (1 - \phi) h_r + \sum_{k=1}^{N_{Fm}} \left(\phi S_k \rho_k h_k \right) \right) = -\nabla \cdot \left[\Lambda \nabla T + \sum_{k=1}^{N_{Fm}} h_k \rho_k \underline{q}_k + \sum_{k=1}^{N_{Fm}} \sum_{i=1}^{N_k} \underline{j}_k^i h_i \right] + r^q \quad (60)$$

donde N_{Fm} es el número de fases móviles, y r^w , r^a , r^q son los términos fuente/sumidero de agua, aire y calor, respectivamente. La ecuación (58) engloba el balance conjunto de agua líquida y vapor. Las ecuaciones de continuidad para el agua líquida y el vapor son:

$$\frac{\partial \left(\phi S_l \rho_l X_l^w \right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho_l X_l^w \underline{q}_l \right) + r^w + r_c - r_e \quad (61)$$

$$\frac{\partial \left(\phi S_g \rho_g X_g^v \right)}{\partial t} = -\nabla \cdot \left(\rho_g X_g^v \underline{q}_g + \underline{j}_g^v \right) - r_c + r_e \quad (62)$$

donde r_c y r_e son los términos de la condensación y evaporación, respectivamente. Obviamente, sumando (61) y (62) se obtiene la ecuación (58).

En las anteriores ecuaciones intervienen variables dependientes y variables independientes.

Las variables dependientes se calculan a partir de las variables independientes. La elección de un tipo de variable como independiente condiciona el algoritmo de resolución numérica. Generalmente las variables independientes se seleccionan de forma que sus valores calculados se puedan comparar de forma directa con las medidas experimentales. Por ello, para el flujo multifásico se suelen adoptar como incógnitas o variables independientes las presiones del líquido y del gas y la temperatura.

Para el transporte de solutos se consideran como variables independientes las concentraciones de las especies químicas disueltas. La ecuación del transporte de la j -ésima especie primaria viene dada por

$$\rho_l X_l^w \theta_l \frac{\partial C_j}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho_l X_l^w \theta_l P_j \right)}{\partial t} + \frac{\partial \left(\rho_l X_l^w \theta_l W_j \right)}{\partial t} + \quad (63)$$

$$\frac{\partial \left(\rho_l X_l^w \theta_l Y_j \right)}{\partial t} = L(C_j) + \rho_l X_l^w \theta_l \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq j}}^{N_C} \lambda_{kj} C_k + r_i (C_j^0 - C_j)$$

donde el subíndice l denota la fase líquida, el superíndice w denota el agua y el superíndice 0 representa la concentración del término de recarga r_i , λ_{kj} es la constante de desintegración radiactiva de la k -ésima especie en la j -ésima especie, θ_l es el contenido de humedad, y $L(\cdot)$ es un operador que viene dado por la siguiente expresión:

$$L(\cdot) = \nabla \cdot \left(\rho_l X_l^w \theta_l \underline{D}^j \nabla (\cdot) \right) - \rho_l X_l^w \underline{q}_l \nabla (\cdot) + \quad (64)$$

$$\left(r_e - r_c \right) (\cdot) - \rho_l X_l^w \theta_l (\cdot) \sum_{i=j+1}^{N_C} \lambda_{ji}$$

En la ecuación (63) C_j , P_j , W_j , y Y_j son las concentraciones totales disuelta, precipitada, intercambiada y adsorbida de la especie j , respectivamente, que vienen dadas por:

$$C_j = c_j + \sum_{i=1}^{N_x} v_{ij}^x x_i \quad (65)$$

$$P_j = \sum_{i=1}^{N_p} v_{ij}^p p_i \quad (66)$$

$$W_j = w_j \quad (67)$$

$$Y_j = \sum_{i=1}^{N_y} v_{ij}^y y_i \quad (68)$$

donde N_p , N_w y N_y son el número de fases precipitadas (minerales), especies intercambiadas (cationes de cambio) y adsorbidas en las que participa la especie j , respectivamente, p_i es la concentración molal del i -ésimo mineral, w_j es la concentración molal de la j -ésima especie intercambiada e y_i es la concentración molal de la especie adsorbida. Las concentraciones x_i , p_i , w_j y y_i se obtienen a partir de la ecuación (40) y de las ecuaciones obtenidas al aplicar la ley de acción de masas a las reacciones de intercambio catiónico (ecuaciones 43 y 46), adsorción y precipitación-disolución de minerales (ecuación 52), respectivamente.

Las ecuaciones de los procesos químicos (ecuaciones 40, 43, 46, 49, 52, 65 a 68) permiten calcular los términos

$$\frac{\partial(\rho_1 X_1^w \theta_1 P_j)}{\partial t}, \quad \frac{\partial(\rho_1 X_1^w \theta_1 W_j)}{\partial t} \quad \text{y} \quad \frac{\partial(\rho_1 X_1^w \theta_1 Y_j)}{\partial t}$$

de la ecuación de transporte (63).

La formulación matemática global del problema consta de (N_c+3) ecuaciones en derivadas parciales: las dos del flujo multifásico (ecuaciones 58 y 59), la del calor (ecuación 59) y N_c ecuaciones de transporte de las N_c especies químicas primarias (ecuación 62). Estas ecuaciones son altamente no lineales y están acopladas entre sí. Además el problema contiene una serie de ecuaciones algebraicas no lineales correspondientes a las ecuaciones de equilibrio químico.

Juncosa (1999) y Juncosa et al. (2001a) describen los métodos numéricos utilizados para resolver este problema mediante el código FADES-CORE[®] (Juncosa, 1999; Juncosa y Navarro, 2000) desarrollado a partir del acoplamiento de los códigos FADES[®] (Navarro, 1997) y CORE[®] (Samper et al., 2000). En el segundo artículo de esta serie de dos trabajos se presenta la aplicación de la formulación del flujo multifásico no isoterma con reacciones químicas a la modelización del comportamiento termo-hidro-geoquímico de bentonitas compactadas (Juncosa et al., 2001b).

CONCLUSIONES

Se ha presentado la formulación físico-matemática general del flujo multifásico (líquido y gas) en régimen no isoterma acoplado con el transporte de un sistema multicomponente de solutos reactivos. En la formulación se han descrito los procesos

de flujo y transporte y de transferencia de masa entre fases así como los procesos de transferencia de calor, de desintegración radiactiva de cadenas de radionucleidos y las reacciones químicas acuosas (ácido-base, redox y complejación) y las reacciones de transferencia de masa desde la fase sólida (disolución/precipitación, intercambio iónico y adsorción). Además se ha presentado la formulación de estos procesos y las correspondientes ecuaciones de conservación de masa que conducen a la formulación matemática del problema. El problema queda descrito con un conjunto de ecuaciones en derivadas parciales (dos para el flujo multifásico, una para el calor y N_c para las N_c especies químicas primarias) no lineales y acopladas entre sí y acopladas con una serie de ecuaciones algebraicas no lineales correspondientes a las ecuaciones de equilibrio químico. En el segundo artículo de esta serie de dos (Juncosa et al., 2001b) se presenta el modelo numérico acoplado termo-hidro-geoquímico de un ensayo de laboratorio de hidratación y calentamiento de una bentonita compactada resuelto con FADES-CORE[®] en el que se muestra el acoplamiento existente entre los procesos de flujo multifásico y los procesos geoquímicos y de transporte de solutos cuando se impone un gradiente de temperatura.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se ha desarrollado dentro del Proyecto FEBEX financiado por ENRESA a través convenios de investigación con la Universidad de La Coruña (Proyecto FEBEX, códigos 703231 y 770045). El conjunto del Proyecto FEBEX ha recibido financiación de la Comisión Europea (Proyectos F14W-CT95-006 y FIKW-CT-2000-0016 del Programa de Fisión Nuclear). Una parte de los trabajos también ha sido realizado dentro del Proyecto CICYT HID98-282. La elaboración de la formulación física y matemática presentada en este trabajo ha sido posible gracias a las sugerencias recibidas del resto de los grupos participantes en el proyecto FEBEX (ENRESA, CIEMAT, CSIC-Zaidín, AITEMIN y las Universidades Politécnica de Cataluña y de Madrid) así como a Luis Montenegro y Ana Vázquez.

SÍMBOLOS

TÉRMINOS GRIEGOS

α_L	coeficiente de dispersividad longitudinal
α_T	coeficiente de dispersividad transversal
β_i	fracción equivalente de la i-ésima especie
ϕ	porosidad
γ_i	coeficiente de actividad de la especie i
μ_l	viscosidad dinámica del líquido
μ_l^0	viscosidad dinámica del líquido a la temperatura T_0
μ_g	viscosidad dinámica del gas
λ_p	constante de desintegración de la especie P
λ_D	constante de desintegración de la especie D
λ_{ij}	constante de desintegración de la especie i en la j
θ_l	contenido de agua por unidad de medio
ρ_d	densidad seca
ρ_r	densidad de la fase sólida
ρ_l	densidad del líquido
ρ_g	densidad del gas
ρ_k	densidad de la fase k
ρ_v	densidad del vapor
τ	tortuosidad
τ_v	tortuosidad del vapor
v_i	valencia operacional asociada a la especie i
v_j	coeficiente estequiométrico de la especie j
v_{ji}	coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción j
v_{mi}^p	coeficiente estequiométrico de la especie primaria i para formar la especie sólida m
v_{ij}^v	coeficiente estequiométrico de la especie primaria j en la reacción de desorción del complejo de superficie i
v_{ij}^s	coeficiente estequiométrico de la componente de adsorción j en la reacción de desorción del complejo de superficie i
ζ_m	coeficiente de actividad termodinámico del mineral m
χ_m	variable de progreso de la reacción m
Ω_m	índice de saturación del mineral m
Ψ_0	potencial medio de superficie
$\Delta()$	operador de incremento
$\nabla()$	operador gradiente
Λ	conductividad térmica media
Λ_k^i	conductividad térmica del componente i en la fase k
Λ_l^w	conductividad térmica del agua
Λ_g^v	conductividad térmica del vapor
Λ_l^a	conductividad térmica del aire en la fase líquida
Λ_g^a	conductividad térmica del aire en la fase gas
Λ_a	conductividad térmica del aire
Λ_r	conductividad térmica de la matriz sólida

TÉRMINOS LATINOS

a_j	actividad del componente disuelta j
a_H	actividad del protón
a_{M^+}	actividad del metal
c_i	concentración de la especie primaria acuosa i
c_w	calor específico del agua
c_a	calor específico del aire
c_r	calor específico de la fase sólida
c_v	calor específico del vapor
c_{sol}^i	calor específico del i-ésimo soluto
C_i	concentración total de la especie primaria i
C_P	concentración de la especie P
C_D	concentración de la especie D
C_i^0	concentración total de la especie i en el exterior del contorno
C_P^0	concentración inicial de la especie P
D_L	coeficiente longitudinal de la dispersión mecánica
D_T	coeficiente transversal de la dispersión mecánica
D_{xx}	componente x del tensor de dispersión mecánica
D_{yy}	componente y del tensor de dispersión mecánica
D_{yx}	componente yx de la dispersión mecánica
D_{xy}	componente xy de la dispersión mecánica
D_0^i	coeficiente de difusión molecular en agua de la i-ésima especie
D_m^i	coeficiente de difusión molecular en el medio poroso de la i-ésima especie
D_a^v	coeficiente de difusión binaria del vapor en el aire
\underline{D}_h	tensor de dispersión mecánica
\underline{D}^i	tensor de dispersión de la especie i
F	constante de Faraday
\underline{F}_A	vector del flujo advectivo
\underline{F}_D	vector del flujo difusivo
\underline{F}_H	vector del flujo dispersivo
g	aceleración de la gravedad
G	función de Gibbs
h_w	entalpía específica del agua
h_a	entalpía específica del aire
h_g	entalpía específica del gas
h_l	entalpía específica del líquido
h_i	entalpía específica del i-ésimo componente
h_r	entalpía específica de la fase sólida
h_v	entalpía específica del vapor
h_0	calor latente de vaporización
h_c^i	entalpía específica del i-ésimo componente
H	expresión volumétrica de la ley de Henry
\underline{I}	tensor unidad
\underline{j}_g^a	vector del flujo difusivo del aire en el gas

\underline{j}_g^v	vector del flujo difusivo del vapor en el gas	\underline{q}_k	vector del flujo advectivo de la fase k
\underline{j}_k^i	vector del flujo difusivo del componente i en la fase k	\underline{q}_c	vector del flujo medio conductivo de calor
k_{rg}	permeabilidad relativa del gas	\underline{q}_{ck}^i	vector del flujo conductivo del i-ésimo componente de la fase k
k_{rl}	permeabilidad relativa del líquido	\underline{q}_{tot}^i	vector del flujo másico total del i-ésimo componente
\underline{K}_{ig}	permeabilidad intrínseca del gas	r^i	término fuente/sumidero
\underline{K}_{il}	permeabilidad intrínseca del líquido	r^w	término fuente/sumidero de agua en fase líquida
K_j	constante de equilibrio de la reacción j	r^a	término fuente/sumidero de aire
K_m	constante de equilibrio de la reacción de precipitación m	r^q	término fuente/sumidero de calor
K_{intr}	constante de equilibrio intrínseca	r_c	término fuente/sumidero de condensación
K_{ads}	constante de equilibrio aparente de adsorción	r_e	término fuente/sumidero de evaporación
K_i^p	constante de equilibrio de la reacción de precipitación	r_i	flujo másico de agua que entra (sumidero)
K_{ij}^*	coeficiente de intercambio o selectividad entre las especies i y j	R	constante universal de los gases
K_d^i	coeficiente de reparto de la especie i	Re_i	coeficiente de retardo de la especie primaria i
$L()$	operador lineal de la ecuación del transporte dispersivo y difusivo	s_i	concentración molal de la especie adsorbida
m^i	masa del i-ésimo componente por unidad de volumen de medio	S_g	grado de saturación del gas
M_i	masa del soluto i	S_l	grado de saturación del líquido
M_l	masa de líquido	S_k	grado de saturación de la fase k
M_w	masa de agua	S_i	catión de intercambio i
M_v	masa de vapor	t	tiempo
M_a	masa de aire	T	temperatura
M_g	masa de gas	T_0	temperatura de referencia
N_C	número de componentes	v_x	componente x de la velocidad real del líquido
N_c	número de especies primarias acuosas	v_y	componente y de la velocidad real del líquido
N_F	número de fases	\underline{v}_l	vector de la velocidad real del líquido
N_{Fm}	número de fases móviles	V_a	volumen que ocupa el aire
N_p	número de reacciones de disolución/precipitación	V_g	volumen que ocupa el gas
N_p	número de minerales implicados en las reacciones de disolución/precipitación	V_v	volumen que ocupa el vapor
N_w	número de reacciones de intercambio	w_i	concentración del i-ésimo catión de intercambio
N_w	número total de especies de intercambio	\bar{w}_i	actividad del i-ésimo catión de intercambio
N_y	número de reacciones de adsorción	W_j	concentración virtual de la j-ésima especie primaria en las N_w especies de intercambio
N_y	número total de especies de adsorción	x_i	concentración de la i-ésima especie secundaria acuosa
N_x	número de reacciones de complejación acuosa	X_m	fracción molar de la fase sólida m
N_x	número de especies acuosas secundarias	X_g^a	fracción másica del aire en el gas
N_s	número de especies primarias que forman parte de las reacciones de adsorción	X_l^a	fracción másica del aire en el líquido
p_i	moles del i-ésimo mineral por kilogramo de disolvente	X_k^i	fracción másica del i-ésimo componente en la fase líquida
P_j	concentración virtual de la j-ésima especie primaria en los N_p minerales	X_v^v	fracción másica del vapor en el gas
P_g	presión de gas	X_l^w	fracción másica del agua en el líquido
P_l	presión de líquido	X_k^i	fracción másica del i-ésimo componente en la fase k
q_{lx}	componente x del flujo de agua	$X_v, -S_i$	complejo de intercambio ocupado por el i-ésimo catión
q_{ly}	componente y del flujo de agua	y_i	concentración molal de la i-ésima especie adsorbida
\underline{q}_g	vector del flujo advectivo de gas	Y_j	concentración virtual de la j-ésima especie primaria en las N_y especies adsorbidas
\underline{q}_l	vector del flujo advectivo de líquido	z	cota geométrica

REFERENCIAS

ADENEKAN, A. E., PATZEK, T. W., PRUESS, K., (1993). Modeling of multiphase transport of multicomponent organic contaminants and heat in the subsurface: Numerical Formulation, *Water Resour. Res.*, 29, 3727-3740.

ANDERSON, G. M., CREAR, D. A., (1993). Thermodynamics in geochemistry. The equilibrium model. 566 pp. Ed. Oxford.

APPELO, C. A. J., POSTMA, D., (1993). Geochemistry, Groundwater and pollution. Ed. Balkema. Rotterdam. Brookfield. 537 pp.

CORAPCIOGLU, M. Y., BAEHR, A. L., (1987). A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products: 1. Theoretical considerations, *Water Resour. Res.*, 23, 191-200.

DAVIES, J.A., LECKIE, J. O., (1978). Surface ionization and complexation at oxide/water interface. II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions, *J. Colloid. Interface Sci.*, 67, 90-107.

DZOMBAK, D. A., MOREL, F. M. M., (1990). Surface Complexation Modeling, Wiley Interscience, New York.

FALTA, R. W., PRUESS, K., JAVANDEL, I., WITHERSPOON, P. A. (1992a). Numerical modeling of steam injection for the removal of nonaqueous phase liquids from the subsurface 1. Numerical formulation, *Water Resour. Res.*, 28, 443-449.

FALTA, R. W., PRUESS, K., JAVANDEL, I., WITHERSPOON, P. A. (1992b). Numerical modeling of steam injection for the removal of nonaqueous phase liquids from the subsurface 2. Code validation and application, *Water Resour. Res.*, 28, 451-465.

JUNCOSA, R., (1999). Modelos de flujo multifásico no isoterma y de transporte reactivo multicomponente en medios porosos. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Madrid. 346 pp.

JUNCOSA, R., SAMPER, J., NAVARRO, V., DELGADO, J., CARRETERO, P., (1999). Modelos de flujo multifásico no isoterma con reacciones químicas. En: Estudios de la Zona No Saturada. Eds. R. Muñoz-carpena, A. Ritter, C. Tascón. ICIA: Tenerife. pp: 169-174.

JUNCOSA, R., NAVARRO, V. (2000). Manual del usuario de FADDES-CORE (Versión 0.0a), E.T.S.I. Caminos, Canales y Puertos. Universidad de La Coruña. Informe FEBEX 70-ULC-H-5-006. 150 pp.

JUNCOSA, R., SAMPER, J., NAVARRO, V., DELGADO, J. (2001a) Formulación numérica en elementos finitos de problemas de flujo multifásico no isoterma y transporte de solutos reactivos en medios porosos. Remitido a la Revista Internacional de Métodos Numéricos de Cálculo y Diseño en Ingeniería, CIMNE. (Aceptado).

JUNCOSA, R., SAMPER, J., VÁZQUEZ, A. y MONTENEGRO, L. (2001b) Modelos de flujo multifásico no isoterma y transporte reactivo multicomponente en medios porosos: 2. Aplicaciones a bentonitas compactadas. Segundo artículo de la serie. Remitido a Ingeniería del Agua. (Aceptado).

KALUARACHCHI, J. J., PARKER, J. C. (1989). An efficient finite element method for modeling multiphase flow, *Water Resour. Res.*, 25, 43-54.

LENHARD, R. J., PARKER, J. C., KALUARACHCHI, J. J., (1989). A model for hysteretic constitutive relations governing multiphase flow 3. Refinements and numerical simulations, *Water Resour. Res.*, 25, 1727-1736.

LICHTNER, P. C., (1996). Continuum formulation of multicomponent-multiphase reactive transport, *Rev. Miner.*, Vol 34, MSA. 1-81.

MENABO, W. W., NARASIMHAN, T. N., (1993). A multiple species transport model with sequential decay chain interactions in heterogeneous subsurface environments, *Water Resour. Res.*, 29, 2737-2746.

MILLINGTON, R. J., QUIRK, J. M., (1961). Permeability of porous solids, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 1200-1207.

MONTENEGRO, L., JUNCOSA, R., SAMPER, J., DELGADO, J. (1997), Incorporación de procesos radiactivos en los modelos de flujo y transporte a través de bentonitas compactadas, XI Encontro Galego-Portugués de química. Ferrol. La Coruña, 269-270.

NAVARRO, V., (1997). Modelo de comportamiento mecánico e hidráulico de suelos no saturados en condiciones no isoterma. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña. 329 pp.

NAVARRO, V., ALONSO, E., (1999). Suelos parcialmente saturados. Simulación numérica del comportamiento termo-hidro-mecánico. *Revista de Obras Públicas* N° 3385. Año 146. 35-46.

OLIVELLA, S., Nonisothermal multiphase flow of brine and gas through saline media. Tesis Doctoral. Universidad Politécnica de Cataluña, 197 pp. 1995.

PARKER, J. C., (1989). Multiphase flow and transport in porous media, *Rev. Geophys.*, 27, 311-328.

POLLOCK, D.W., (1986). Simulation of fluid flow and energy transport processes associated with high-level radioactive waste disposal in unsaturated alluvium, *Water Resour. Res.*, 22, 765-775.

PRUESS, K. (1991) TOUGH2: A general-purpose numerical simulator for multiphase fluid and heat flow. Earth Sciences Division LBL. Berkeley. 102 pp.

SAMPER, J., AYORA, C., (1993). Acoplamiento de modelos de transporte de solutos y de modelos de reacciones químicas. *Estudios Geológicos*. 233-251.

SAMPER, J., JUNCOSA, R., DELGADO, J., MONTENEGRO, L. (2000) CORE2D, A code for nonisothermal water flow and reactive solute transport. Users manual Version 2, Publicación Técnica de ENRESA 6/2000, 125 pp.

SCHINDLER, P. W., FURST, B., DICK, R., WOLF, P. U., (1976). Ligand properties of surface silanol groups, I. Surface complex formation with Fe³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺, *J. Colloid. Interface Sci.*, 55, 469-475.

- SIMUNEK, J., SUAREZ, D., (1994). Two-dimensional transport model for variably saturated porous media with major ion chemistry, *Water Resour. Res.*, 30, 1115-1133.
- THOMAS, H. R., (1995). Model development and validation of the Thermo-hydraulic-mechanical and Geochemical code development and applications. Thermal-Hydraulic-Mechanical and Geochemical behaviour of the clay barrier. Final report Thermo-hydro-mechanical code development and applications. Codes developed at UWCC and their applications CEC Contract F12W-CT91-0102 (DOEO).
- WALTON, J. C., (1994). Influence of evaporation on waste package environment and radionuclide release from a tuff repository, *Water Resour. Res.*, 30, 3479-3487.
- WHITE, A. F., (1995). Multiphase nonisothermal transport of systems of reactive chemicals, *Water Resour. Res.*, 31, 1761-1772.
- XU, T., (1996). 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.
- XU, T., PRUESS, K., (1998). Coupled modeling of non-isothermal multi-phase flow, solute transport and reactive chemistry in porous and fractured media: 1. Model development and validation. Technical report. Earth Sciences Division.
- YATES, D. E., LEVINE, S., HEALY, T. W., (1974). Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface, *J. Chem. Faraday Trans. 1*, 70, 1807-1818.