

MODELACIÓN DEL TRANSPORTE Y DE LA BIODEGRADACIÓN DE  
HIDROCARBUROS EN SUELOS NO SATURADOS.

JOSE F. MUÑOZ<sup>1</sup>  
CEDRIC LITTLE<sup>2</sup>

RESUMEN

Se presenta un modelo numérico bidimensional que simula el comportamiento de los componentes asociados a un derrame de hidrocarburos en la zona no saturada. Se incluyen los procesos de movimiento de fases, traspaso de masas entre fases, transporte de solutos y efectos bióticos. Se comparan los resultados numéricos con resultados experimentales para el flujo de las fases de agua y agua-aire-hidrocarburo obteniéndose resultados satisfactorios.

Se presenta un método eficiente de resolución de sistemas de ecuaciones lineales implícitas.

<sup>1</sup> Civil Dr. Ing. Depto Ingeniería Hidráulica y Ambiental P. Universidad Católica de Chile  
<sup>2</sup> Civil de Industrias mención Química, en Programa de Magister Escuela de Ingeniería P.U.C.

## 1.- INTRODUCCIÓN

El peligro de un derrame de hidrocarburos en el suelo está presente todos los días y constituye una seria amenaza para el agua subterránea, especialmente en zonas donde este recurso es la única fuente de agua potable.

El transporte y la biodegradación de hidrocarburos, involucra un sinnúmero de procesos diferentes que puede ser modelado matemáticamente de manera de simular y predecir su comportamiento. El flujo de hidrocarburos en un suelo no saturado se puede modelar considerando el transporte multifásico de aire, de agua y de una fase inmiscible (mezcla de hidrocarburos) a través de un medio poroso. El flujo de un hidrocarburo en esta zona puede ocurrir de tres maneras: disuelto en agua, volatilizado en la fase gaseosa o en forma inalterada.

Las ecuaciones que representan los distintos fenómenos involucrados en este proceso se obtienen al aplicar el principio de conservación de la masa a un volumen infinitesimal de suelo considerando la Ecuación de Richards para cada una de las fases líquidas. Se consideran también los procesos de intercambio de masa entre las fases hidrocarburo-agua (disolución) e hidrocarburo aire (volatilización). Finalmente se incluyen las ecuaciones que representan las cinéticas de Monod para la caracterización de los fenómenos bióticos, incluyendo al oxígeno y en su defecto al nitrato como aceptores de electrones.

El modelo numérico desarrollado para un medio bidimensional vertical, en base a un programa computacional en código Fortran, resuelve las ecuaciones diferenciales por medio de diferencias finitas, proponiéndose un método de solución matricial exacto y rápido basado en una adaptación del método de Cholesky, que reemplaza eficientemente a los métodos aproximados como el SIP y PCG.

El modelo entrega resultados del contenido de cada una de las fases y de los solutos involucrados, en función del tiempo para cada punto del perfil de suelo. De esta manera se puede obtener fácilmente el frente de contaminación del hidrocarburo, su degradación en el tiempo, la masa microbiana restante, incluyéndose también la incorporación de hidrocarburo al flujo de agua subterránea.

Se valida el modelo propuesto comparándolo con resultados experimentales obtenidos de la literatura y también con resultados analíticos para ciertos casos especiales de flujo y transporte de solutos.

## 2.- ECUACIONES DE LOS DISTINTOS FENÓMENOS INVOLUCRADOS

Los fenómenos o procesos que ocurren en un derrame comienzan por el movimiento de cada una de las fases, estableciéndose el contacto entre los distintos fluidos, produciéndose simultáneamente el resto de los procesos: traspaso de masa entre fases, transporte de solutos y finalmente intercambios de masa entre solutos debido a efectos tanto fisicoquímicos como bióticos.

### 2.1.- Flujo de fases en condiciones no saturadas

Para describir el movimiento de un fluido a través de un medio poroso se utiliza la ecuación de Richards, ecuación que describe la conservación de la masa de un fluido, cuya solución permite obtener la presión capilar(h) y los contenidos de humedad de cada fase en cada punto del espacio y en el tiempo. Esta ecuación se aplica para cada fase líquida, y se estima la fase gaseosa a partir del espacio restante. La ecuación de Richards para una fase alfa (agua o hidrocarburo) se puede escribir en términos de la carga hidráulica H y de la conductividad hidráulica K como:

$$\frac{dH^\alpha}{dt} = \frac{d}{dx} \left( K^\alpha \frac{dH^\alpha}{dx} \right) + \frac{d}{dz} \left( K^\alpha \frac{dH^\alpha}{dz} \right) \quad (1)$$

donde  $C(h^\alpha)$  representa la capacidad capilar del suelo. El movimiento del agua desplaza al hidrocarburo(hc) luego, el hidrocarburo se desplaza, adaptando también su permeabilidad dada la presencia del agua. La permeabilidad se adapta según la relación dada por Faust:

$$K_{rw} = \frac{(K_{int} * \rho_w * 980665)}{\mu_w} \left( \frac{\theta_w}{n} \right)^{\frac{2+3*b}{b}} \quad (2)$$

$$K_{ro} = \frac{(K_{int} * \rho_o * 980665)}{\mu_o} \left[ \left( \frac{\theta_w + \theta_o}{n} \right)^{\frac{2+*b}{b}} - \left( \frac{\theta_w}{n} \right)^{\frac{2+*b}{b}} \right] \quad (3)$$

Los flujos de cada fase se obtienen a partir de la Ley de Darcy, considerando una proporción de la conductividad hidráulica con respecto al gradiente de energía en cada dirección respectiva, por:

$$q_{\alpha x} = -K_\alpha * \frac{\partial H_\alpha}{\partial x} \quad q_{\alpha z} = -K_\alpha * \frac{\partial H_\alpha}{\partial z} \quad (4)$$

El flujo de cada fase se asume que circula por el espacio restante para cada líquido según la siguiente relación para el agua y para el hc:

$$n_{disponible} = n - \theta_{w_{irr}} = \theta_{w_{libre}} + (\theta_{o_{irr}} + \theta_{o_{libre}}) + \theta_g \quad (5)$$

$$n_{disponible} = n - (\theta_{w_{irr}} + \theta_{w_{libre}}) - \theta_{o_{irr}} = \theta_{o_{libre}} + \theta_g \quad (6)$$

donde  $\theta_w$  y  $\theta_o$  son los respectivos espacios que cada líquido tiene disponible para ocupar al fluir.  $\theta_{w_{libre}}$  y  $\theta_{o_{libre}}$  son los espacios por donde efectivamente fluye cada fase. Estas relaciones se describen en la figura 1. Se observa el pequeño espacio por el cual debe circular el hidrocarburo ( $\theta_{o_{libre}}$ ) en comparación al agua. La velocidad se calcula dividiendo el flujo de un compuesto por

su respectivo espacio libre es decir:

$$V_{W_x} = \frac{q_{W_x}}{\theta_{W_{libre}}}, V_{W_z} = \frac{q_{W_z}}{\theta_{W_{libre}}}, V_{O_x} = \frac{q_{O_x}}{\theta_{O_{libre}}}, V_{O_z} = \frac{q_{O_z}}{\theta_{O_{libre}}} \quad (7)$$

## 2.2.- Traspasos de masas entre las fases.

El traspaso de masa entre fases se puede presentar como solubilización, volatilización o adsorción, estos procesos están caracterizados por las siguientes ecuaciones.

Para la volatilización de hc a la fase gas se emplea la ecuación de Raoult que se expresa como:

$$H_{ah}^i = \frac{p_m^i p^i}{RT} \quad (8)$$

Este proceso se describe en la figura 2, donde se idealizan los contenidos promedios de suelo, agua, hidrocarburo y aire.

Para el caso de la evaporación de agua se utiliza la Ley de Henry:

$$p^i = K^i C_w^i = \left( \frac{RT}{p_m^i} \right) C_g^i \quad (9)$$

En cuanto a la disolución de hc a fase agua líquida, se utiliza una relación determinada por Corapcioglu y Baehr:

$$C_w^i = H_{wh}^i X_h^i Y^i \quad (10)$$

Este proceso ocurrirá en las regiones donde la fase hidrocarburo esté presente, tal como lo describe la figura 3, la cual muestra sólo el perfil de la porosidad que variará de saturado a no saturado según se acerque a la superficie.

Cierta parte de los solutos de hc y de los microorganismos permanecerán disueltos y otra parte se adsorberá al sustrato sólido, siendo esto determinado por la cantidad de fracción orgánica contenida en el suelo.

Para la adsorción se puede considerar un modelo de intercambio de masa isotérmico lineal, de Freunlich o de Langmuir. Se escogerá según el tipo de soluto a modelar. En general para hidrocarburos se recomienda lineal:

$$\begin{aligned} C_s^i &= K_d C_w^i && \text{lineal} \\ C_s^i &= K_1 (C_w^i)^{K_2} && \text{Freunlich} \\ C_s^i &= \frac{(K_3 C_w^i)}{(1 + K_4 C_w^i)} && \text{Langmuir} \end{aligned} \quad (11)$$

## Transporte de solutos

Una vez obtenidos los flujos y las velocidades se calculan los cambios en las concentraciones de los solutos disueltos debido a los efectos de dispersión y advección. El cambio en las concentraciones debido a la difusión no depende del flujo, sino de los gradientes de concentración de los solutos. Las ecuaciones que caracterizan estos efectos son las siguientes:

$$\begin{aligned} q_{dif}^{ij} &= -\theta^j D d^{ij} \nabla(C^{ij}) \\ q_{dis}^{ij} &= -\theta^j D m^{ij} \nabla(C^{ij}) \\ q_{adv}^{ij} &= q^j C^{ij} \end{aligned} \quad (12)$$

## Cinéticas de biodegradación

Finalmente para contabilizar las interacciones biodegradativas, se considera como primer aceptor de electrones al oxígeno disuelto y en su defecto los microorganismos utilizarán nitrato como reemplazante. Las cinéticas biodegradativas utilizadas corresponden a las ecuaciones de Monod. El sistema de ecuaciones en el caso de presencia de oxígeno queda:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} \Big|_{bio} &= -Mk \frac{1}{r_{fc}} \left( \frac{1 + r_{fm}}{r_{fm}} \right) \left( \frac{C}{k_c + C} \right) \left( \frac{A}{k_A + A} \right) \\ \frac{dA}{dt} \Big|_{bio} &= -MkF \left( \frac{1 + r_{fm}}{r_{fm}} \right) \left( \frac{C}{k_c + C} \right) \left( \frac{A}{k_A + A} \right) \\ \frac{dM}{dt} \Big|_{bio} &= MkY \left( \frac{C}{k_c + C} \right) \left( \frac{A}{k_A + A} \right) + \left( \frac{r_{fm} k_n Y C_n}{1 + r_{fm}} \right) - bM \end{aligned} \quad (13)$$

Donde A corresponde al aceptor de electrones que es en este caso el oxígeno. En el caso de no existir de oxígeno el mismo sistema de ecuaciones funciona con un aceptor de electrones que es el nitrato.

## MODELO NUMÉRICO

### 1.- Descripción

Dado lo complejo que es trabajar analíticamente con estos sistemas de ecuaciones se desarrolla un modelo numérico, implementándolo como un programa computacional.

El modelo numérico consiste en resolver cada una de las ecuaciones que describen el conjunto de fenómenos involucrados.

El modelo está definido para un medio bidimensional vertical, el cual es un rectángulo que por su lado izquierdo posee un eje de simetría y por el lado derecho posee una trinchera con un nivel de agua constante, el fondo del suelo se define impermeable.

Se definen estímulos que son interpretados como derrames de hidrocarburos o de agua con concentraciones determinadas de solutos. Los estímulos se entregan en cualquier parte del dominio y pueden ser puntuales, lineales o de área. La figura 4 describe el dominio y muestra un estímulo superior por el lado superior izquierdo.

Para resolver numéricamente cada una de las ecuaciones diferenciales se utiliza el método de las diferencias finitas, que se traduce en un complejo sistema de ecuaciones matricial a resolver. Se definen las dimensiones espaciales del dominio y de las celdas y así se obtiene una cantidad determinada de celdas, donde cada una representa a un fragmento del dominio. La discretización temporal se define a partir de un incremento fijo de tiempo.

Para definir las condiciones de borde se considera las superficies de simetría como impermeables. El borde no saturado que está por el lado izquierdo de la trinchera, es decir en contacto con el aire también se considera como impermeable. Se considera una celda como impermeable creando una celda externa imaginaria de igual energía hidráulica ubicada simétricamente con respecto al eje impermeable. El borde restante está constituido por el borde derecho saturado, el que está en contacto con el nivel de agua constante de la trinchera y podría poseer una parte que esté en contacto con el aire. Estas situaciones se describen en la figura 5 tanto para el agua como para el hidrocarburo.

El modelo numérico resuelve primero la situación bajo condiciones iniciales, es decir previo a los estímulos.

El modelo numérico posee un algoritmo, el cual reparte las labores a realizar en etapas sucesivas. Estas etapas están determinados en el siguiente orden.

- cálculo de movimiento de fases.
- cálculo de transporte de solutos.
- cálculo de traspaso de masa entre fases.
- cálculo de traspaso de masa entre solutos debido a cinéticas biodegradativas.

Esta secuencia se realiza completamente una vez por cada incremento de tiempo, así hasta completar el tiempo final. Cada etapa de resolución numérica tiene distintas características en cuanto al planteamiento numérico. En el caso del cálculo de movimiento de fases, se expresa una relación implícita para una mayor precisión, lo que resulta en un sistema de ecuaciones lineales que se resuelve planteando una ecuación matricial. Para el resto de las etapas el planteamiento es explícito.

### 3.2.- Solución Matricial

Se propone un método de solución matricial exacto y rápido basado en una adaptación del método de Cholesky, que reemplaza eficientemente a los métodos SIP y PCG.

Para el caso de la matriz A en la ecuación matricial  $[A][H]=[b]$ , se tiene que esta cumple las condiciones de ser simétrica debido a su construcción, esto es que todo elemento  $a_{ij} = a_{ji}$  para todo  $i, j$  que esté contenido en la matriz ( $i, j = 1, \dots, N$ ), así también es positiva definida, esto es que  $v \cdot A \cdot v > 0$  para todos los vectores  $v$ . Esto último se cumple siempre mientras el dominio del modelo se mantenga al menos con algún nodo vadoso y no completamente saturado bajo condiciones de inyección de fluido.

Al cumplir estas dos condiciones la matriz se puede factorizar a través del método de Cholesky, método que es al menos 2 veces más rápido que otros métodos alternativos para resolver sistemas de ecuaciones lineales. Se busca para descomponer la matriz un factor triangular inferior

transpuesta  $L^T$ , es el factor triangular superior, es decir, se reemplaza la ecuación  $L \cdot U = A$  por  $L \cdot L^T = A$ . Los elementos  $L_{ij}$  de la factorización L, se obtiene a partir de su definición matricial,

$$L_{ji} = \frac{1}{L_{ii}} \left( a_{ij} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik} L_{jk} \right) \quad (15)$$

Si las dos ecuaciones anteriores son aplicadas en el orden  $i=1, \dots, N$ , se podrá observar que las variables determinadas por un  $j$  son necesarias para ser definidas al mismo tiempo que lo son para entregar su valor. Así también, sólo los componentes  $ii$ , con  $j > i$  son referenciados, (esto a partir de que A es simétrico implica completa información), luego

$$L_{ii} = \left( a_{ii} - \sum_{k=1}^{i-1} L_{ik}^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Diseñando el barrido de las asignaciones de valores de manera adecuada se puede obtener los valores para componer L. La descomposición de Cholesky posee una estabilidad numérica buena por lo que no es necesario uso de técnicas de pivote. Al ser utilizada en un ordenador se minimiza la estabilidad numérica al agrandar la palabra de la variable que la contiene. En el caso de FORTRAN con una definición de DOUBLE PRECISION ó REAL\*8 se obtienen resultados con un error de orden  $-14$ .

### Validación del modelo

Se valida el modelo propuesto comparándolo con resultados experimentales obtenidos de la literatura y también resultados analíticos para ciertos casos especiales de flujo, transporte de solutos y biodegradación de hidrocarburos en suelos no saturados.

11.- Flujo de agua en condiciones no saturadas. En el caso del cálculo del flujo monofásico se utilizan valores experimentales (Khanji, 1975). En las figuras 6 y 7 se muestran los valores utilizados en la caracterización del suelo(a), y del movimiento de un frente de infiltración de agua con respecto al tiempo en un perfil de suelo(b). Se puede apreciar el buen ajuste que representan los resultados obtenidos por el modelo frente a los valores experimentales.

12.- Flujo de agua e hidrocarburos. En el caso del cálculo del flujo bifásico se utilizan valores experimentales obtenidos por Sunada y Eckberg (1984). En la figura 8 se muestran los valores para la caracterización del suelo(8a), y para el movimiento de un frente de hidrocarburo(8b) en un suelo inicialmente humedecido con agua. En la figura 8b se puede apreciar el frente de hidrocarburo ascendiendo dado por sus valores experimentales y por los valores entregados por el modelo, donde se aprecia lo cercano de estos valores.

#### 4.- CONCLUSIONES

Se observa un buen ajuste en los resultados obtenidos de los movimientos de las fases. Actualmente se trabaja en la validación de los fenómenos de transporte de solutos y las cinéticas biodegradativas. Se concluye que el modelo propuesto representa adecuadamente el fenómeno de contaminación de un suelo por hidrocarburos, representando las etapas de infiltración, degradación, contaminación del acuífero e incorporación a la napa subterránea.

#### REFERENCIAS

- JALAL EL DINE KHANJL, 1975. Etude de la recharge de nappes à surface libre par infiltration. Memoria para optar al título de Docteur ès-sciences physiques. I. Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- SUNADA, DANIEL K., EKBERG DAVID K. 1984. Nonsteady Three - Phase immiscible Fluid Distribution in Porous Media. Water Resources Research, Volume 20 Number 12, July, 1891 - 1897.

Fig. 1 Esquema de los espacios que ocupan las fases

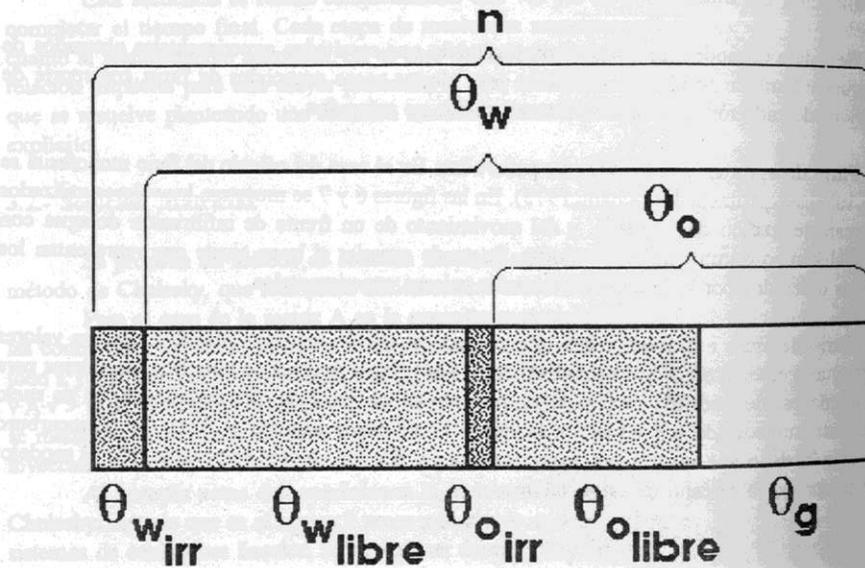


Fig. 2 Volatilización del hidrocarburo

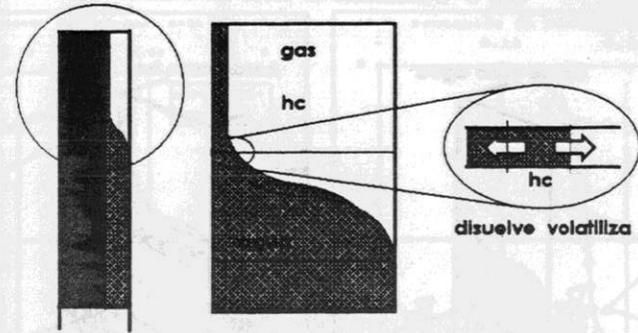
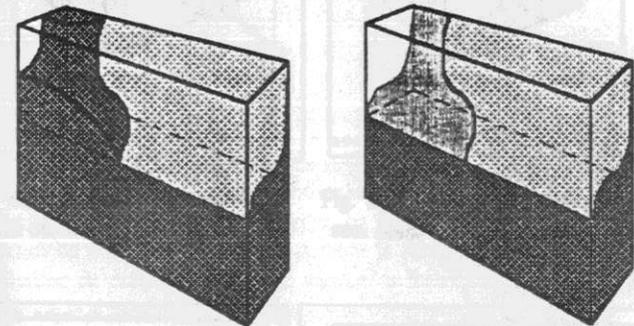


Fig. 3 Disolución de hidrocarburo a fase agua líquida derrame de hc superficie de contacto



mecanismos de transporte  
advección  
dispersión difusión.

Fig. 4 Dominio de aplicación del modelo



4. CONCLUSIONES

Fig. 5 Condiciones de borde del dominio

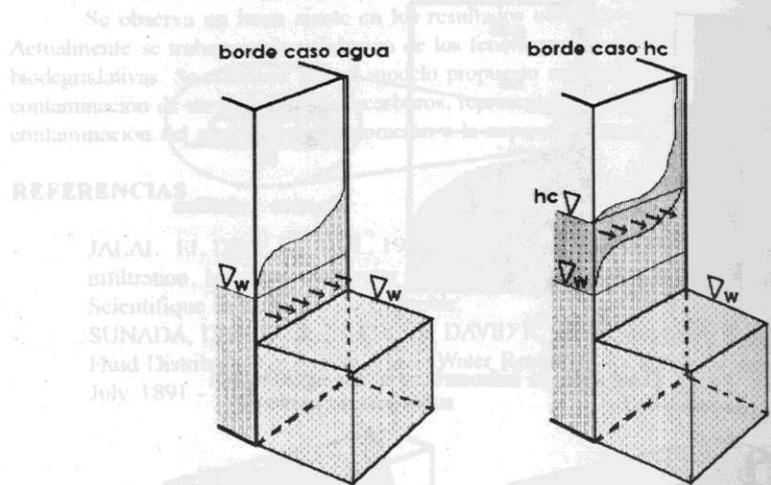


Fig. 6(a) Características del suelo

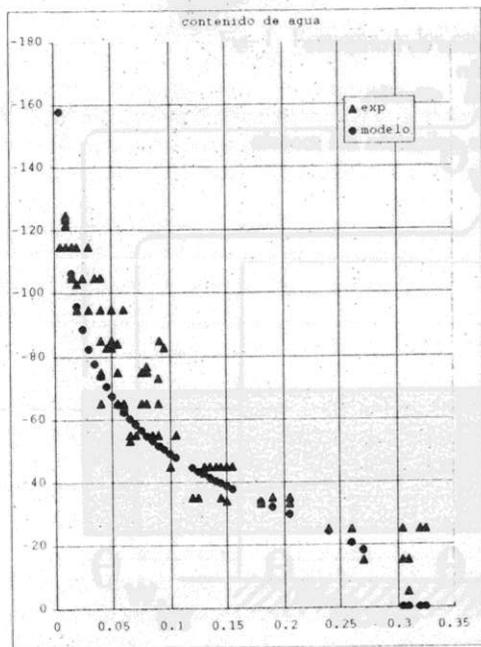


Fig. 6(b) Frente de infiltración

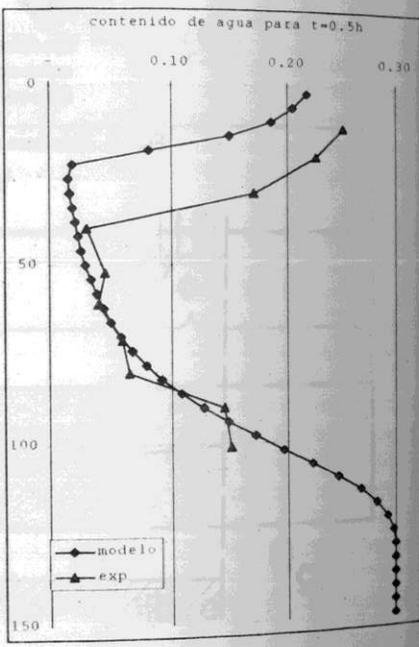


Fig. 7(a) Características del suelo

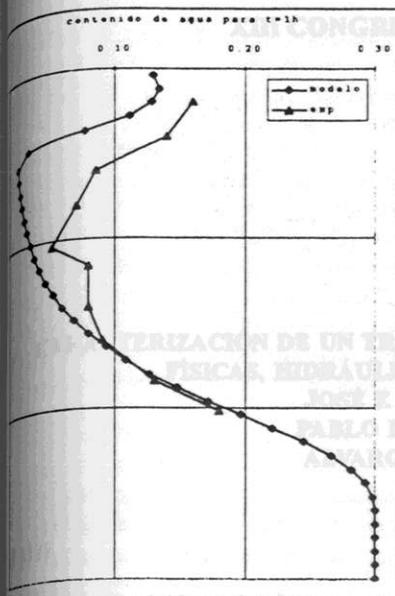


Fig. 8(a) Características del suelo

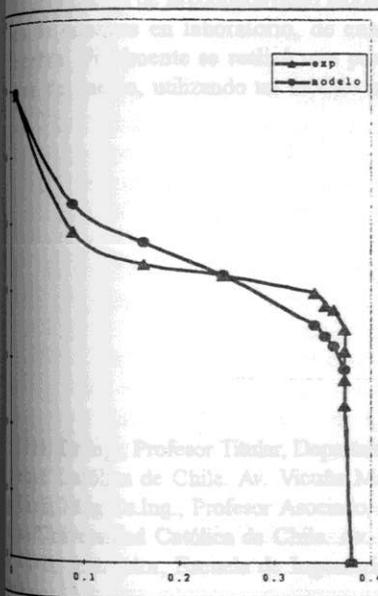


Fig. 7(b) Avance del frente de infiltración

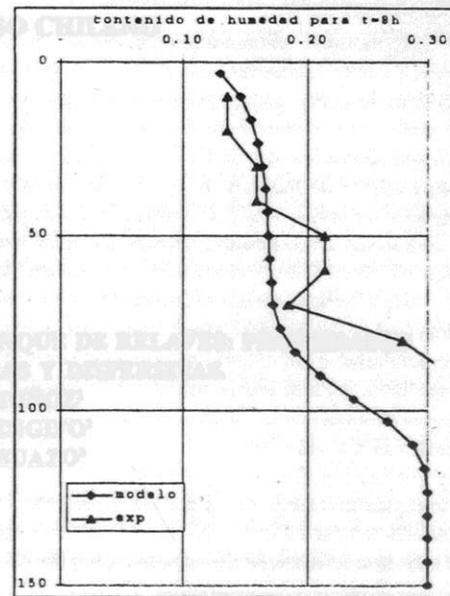
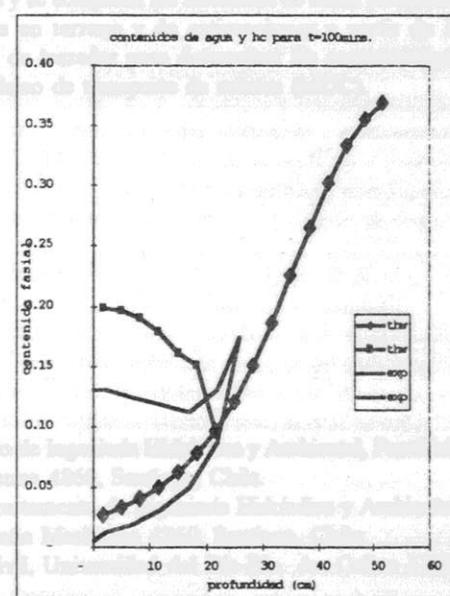


Fig. 8(b) Avance del frente de hidrocarburos. Valores experimentales de Sunada y modelo propuesto.



4.- CARACTERIZACIÓN DE UN TRANQUE DE RELAVES: PROPIEDADES FÍSICAS, HIDRÁULICAS Y DISPERSIVAS.

JOSÉ F. MUÑOZ<sup>1</sup>  
 PABLO RENGIFO<sup>2</sup>  
 ALVARO SUAZO<sup>3</sup>

RESUMEN

La lixiviación ácida in-situ de tranques de relaves de minerales de cobre, mediante pozos de extracción y de bombeo, requiere caracterizar adecuadamente el medio permeable. En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en ensayos en laboratorio de análisis granulométricos, geológicos y químicos a muestras extraídas durante la construcción de los pozos. Además, se presentan los resultados de pruebas de terreno realizadas durante la construcción de los pozos, para la determinación de la conductividad hidráulica y se comparan los resultados de dicho parámetro obtenido de ensayos en laboratorio, de ensayos en terreno y de estimaciones a partir de la geología. Finalmente se realizó una prueba de trazador para determinar las características dispersivas del medio, utilizando un modelo numérico de transporte de solutos (MOC).

<sup>1</sup> Ing. Civil, Dr.Ing., Profesor Titular, Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Pontificia Universidad Católica de Chile. Av. Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile.  
<sup>2</sup> Ing. Civil, Mag.Cs.Ing., Profesor Asociado, Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental, Pontificia Universidad Católica de Chile. Av. Vicuña Mackenna 4860, Santiago, Chile.  
<sup>3</sup> Ing. Civil, Instructor, Escuela de Ingeniería Civil, Universidad del Bio-Bio. Av. Collao 1202, Concepción.

Fig. 5 Condiciones de flujo

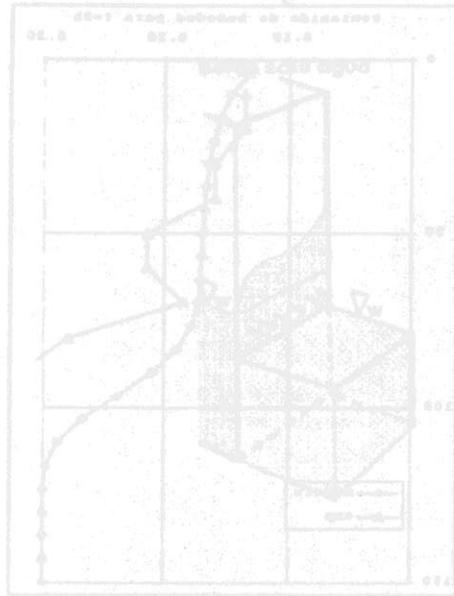


Fig. 6: Vista del tipo de flujo

