



Transporte reactivo a escala de poro con geometría variable: aplicaciones en geociencias

Guillermo Sánchez Guiscardo

Tutor académico: Juan Manuel Paz García

Tutor profesional 1: Andrés Idiart

Tutora profesional 2: Elena Abarca

8 de junio de 2022



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

| uma.es



Índice

- Introducción
- Objetivos
- Materiales y métodos
- Teoría
- Resultados y discusión
- Conclusiones
- Referencias



Introducción

- La deformación en minerales y rocas ocurre mediante diferentes procesos
- Las reacciones químicas ocurren continuamente
- Hay diferentes tipos de reacciones
- El estudio de procesos geoquímicos se ha desarrollado con el tiempo
- Sirven para desarrollar avances tecnológicos como la captura de CO₂



Introducción

- Este proceso conlleva tener en cuenta la precipitación y deformación por reacciones químicas
- Estudios de diferentes condiciones de almacenaje muestran un impacto en la calcita (CaCO_3)
- La escala poro hace que sea difícil obtener resultados precisos
- El desarrollo de los software CFD ha mejorado los estudios
- Creación de modelos matemáticos para estudiar los sistemas geoquímicos.
- Importante definir bien los límites

Introducción

- En este trabajo se va a estudiar la deformación de una partícula de calcita
- En presencia de una corriente ácida
- Es un mineral común con una disolución lenta pero con ácido se acelera





Objetivos

- Simular el equilibrio de la calcita con las especies más relevantes
- Simular el sistema químico en un dominio para comprobar que es correcto
- Simular la deformación en presencia de una corriente ácida.



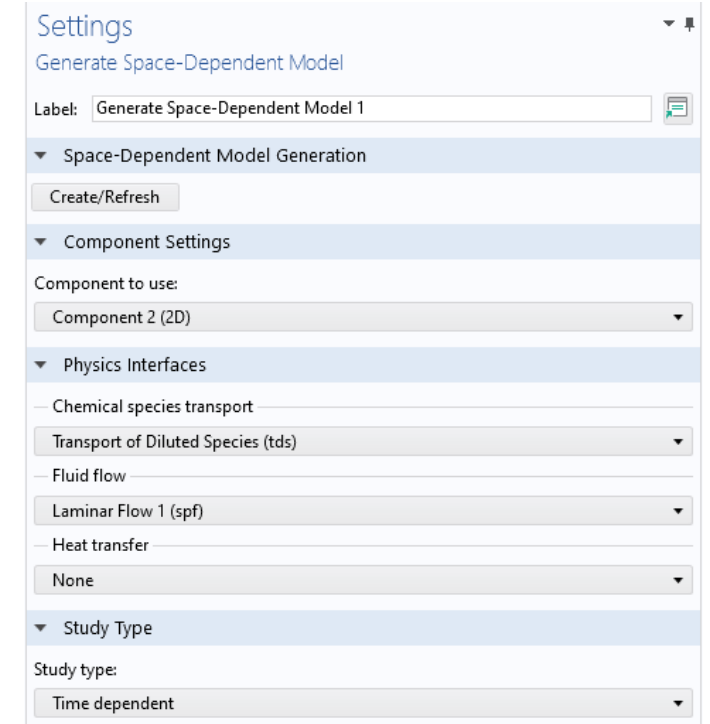
Materiales y métodos

- El modelo se construye con COMSOL Multiphysics
- Formado con dos componentes
- El componente 1 en 0 dimensiones para simular el sistema químico
- El componente 2 en 2 dimensiones para el modelo completo
- El componente 2 se simula para dos configuraciones distintas

Materiales y métodos: componente 1

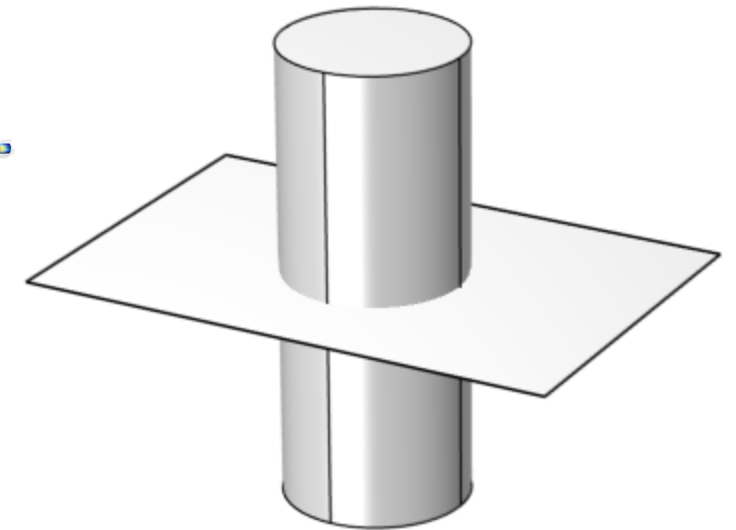
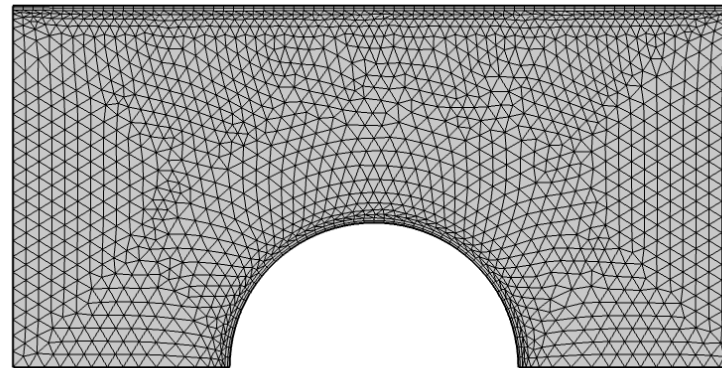
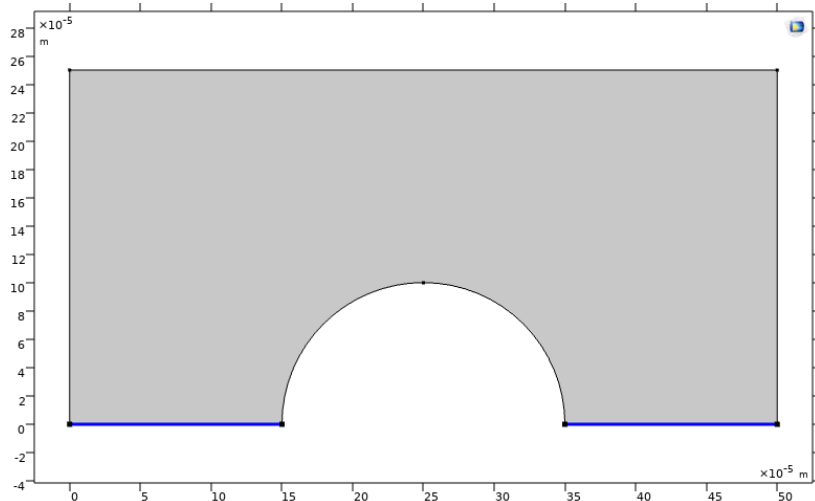
- Módulo de Ingeniería Química
- Reacciones más relevantes
- No necesita mallado
- Estudio temporal
- Genera el componente 2

Nombre de reacción	Ecuación de reacción	Constante de equilibrio (K)	Constante cinética (k)
Calcite	$\text{CaCO}_3 (\text{s}) \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	10E-8.48 (mol^2/L^2)	1E-8 ($\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
Carbonic Acid	$\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10E-7.329	-
Bicarbonate	$\text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	10E-10.681	-
Water equilibrium	$\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	1E-8	-



Materiales y métodos: componente 2

- Módulos Geometría Deformada, Química, Reacciones de Superficie, Transporte de Especies Diluidas, Flujo laminar y Corriente de Distribución Secundaria
- Acopla la química, el transporte de especies, la convección del fluido y la deformación
- Geometría simétrica para reducir el tiempo de cómputo
- Material del fluido agua y de la partícula CaCO_3
- Mallado fino controlado por la física



Teoría: componente 1

- Concentración de calcita constante de 0.1 mol/m²

Especies	Cálculo de valor inicial	Valor inicial (mol/m ³)
H ⁺	10E-pH	0.1
OH ⁻	K _w /[H ⁺]	1 E-20
Ca ²⁺	1E-20	1 E-7
CO ₃ ⁻	1E-20	1 E-20
HCO ₃ ⁻	[H ⁺] · [CO ₃ ⁻]/10E-7.329	2.133 E-14
H ₂ CO ₃	[H ⁺] ² · [CO ₃ ⁻]/10E-10.681	4.797 E-12
H ₂ O	-	1/18

- Variable pH

$$\text{pH} = -\log_{10}(\text{re.c}_{\text{H}_1\text{p}}/C_{\text{ref}}/1000) \quad (3)$$

$$R_j = \sum_j \nu_{ij} r_j \quad (1)$$

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{eq}0} \quad (2)$$

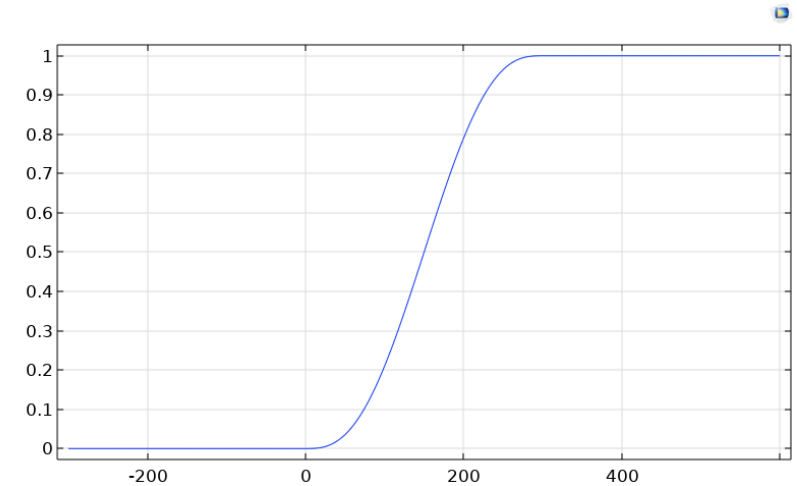
Reacción	Tasa de reacción
Calcite dissociation	kf_CaCO3 *(1-(re.c_Ca_2p*re.c_CO3_2m/K_eq_CaCO3))
Carbonic Acid	re.c_H_1p*re.c_CO3_2m*1[m^3/mol]/re.c_HCO3_1m-re.Keq0_2
Bicarbonate	re.c_CO3_2m*(re.c_H_1p*1[m^3/mol])^2/re.c_H2CO3-re.Keq0_4
Water equilibrium	re.c_OH_1m*re.c_H_1p-re.Keq0_3

Teoría: componente 2

- Dos variables: r_{CaCO_3} and Q_{CaCO_3}
- Se crea una función promedio (aveop1)
- Geometría deformada en todo el dominio
- Módulo de química generado
- Transporte de especies generado
 - Se establece condición de simetría
 - Se establece entrada por la izquierda y salida por la derecha
 - Concentración de entrada igual que la inicial

$$r_{\text{CaCO}_3} = -\text{chem.r}_1 \quad (4)$$

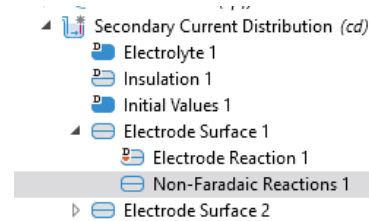
$$Q_{\text{CaCO}_3} = \text{chem.c}_{\text{Ca}_2\text{p}} \cdot \text{chem.c}_{\text{CO}_3_2} m/K_{\text{eq}_{\text{CaCO}_3}} \quad (5)$$



Función step 1

Teoría: componente 2

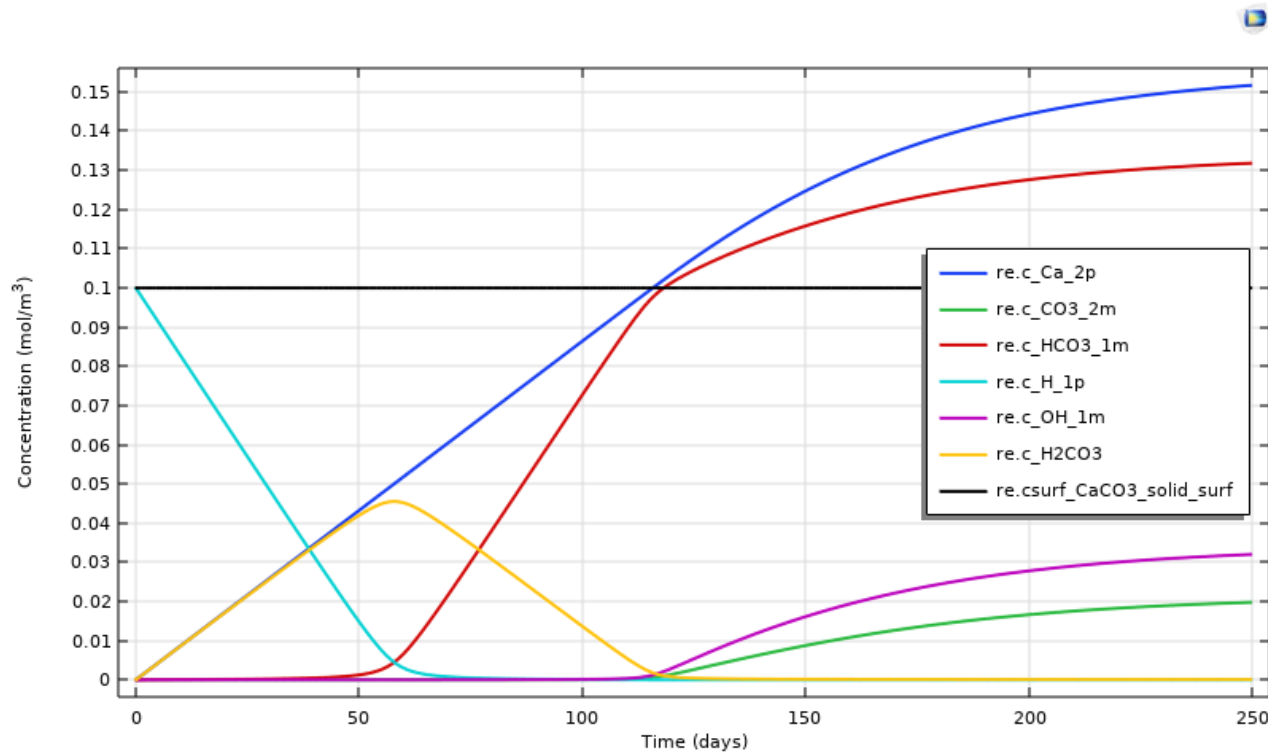
- Flujo Laminar generado
 - Se establece condición de simetría
 - Se establece entrada por la izquierda y salida por la derecha
 - Velocidad de entrada = 0.1 cm/min · función step 1
- Acoplado con la multifísica de flujo reactivo (convección)
- Corriente de Distribución Secundaria añadida
 - Superficie electrodo 1 en la partícula → Se añade reacción no farádica con valor r_{CaCO_3}
 - Superficie electrode 2 contorno superior → Sin reacción
- Se establece 0 en los coeficientes de reacción electroquímica
- Se indica la masa molecular y la densidad de la calcita



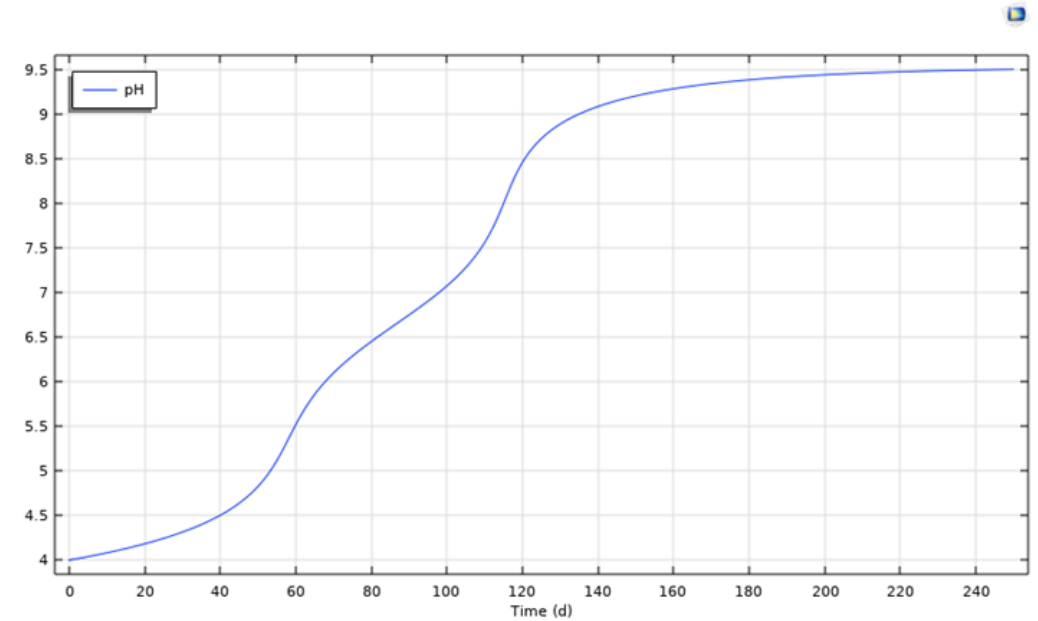
Reaction rate for dissolving-depositing species	
Species	Reaction rate (mol/(m ² *s))
s1	r_CaCO3

Dissolving-Depositing Species		
Species	Density (kg/m ³)	Molar mass (kg/mol)
s1	rho_CaCO3	M_CaCO3

Resultados y discusión: componente 1



Evolución del sistema químico y de la concentración de las especies hasta alcanzar el equilibrio



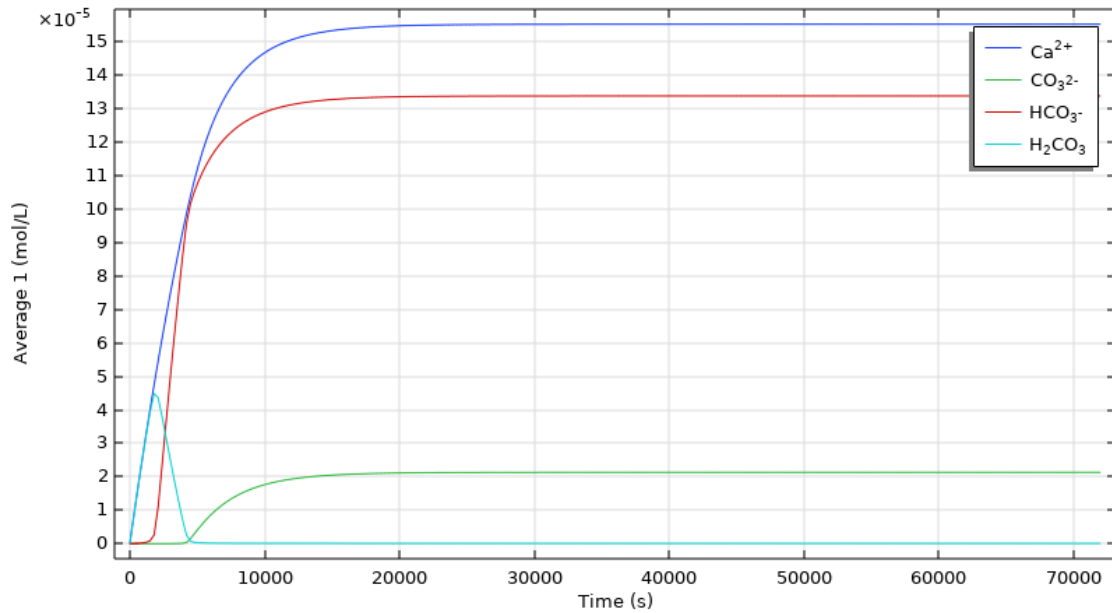
Evolución del pH hasta alcanzar el equilibrio

Resultados y discusión: componente 2 parte 1

Reaction Rate

Reaction rate for dissolving-depositing species

Species	Reaction rate (mol/(m ² *s))
s1	r_CaCO3*1e5



Evolución de la concentración de las especies en el dominio

-----Description of solution-----

pH = 9.557 Charge balance
pe = -3.887 Adjusted to redox equilibrium

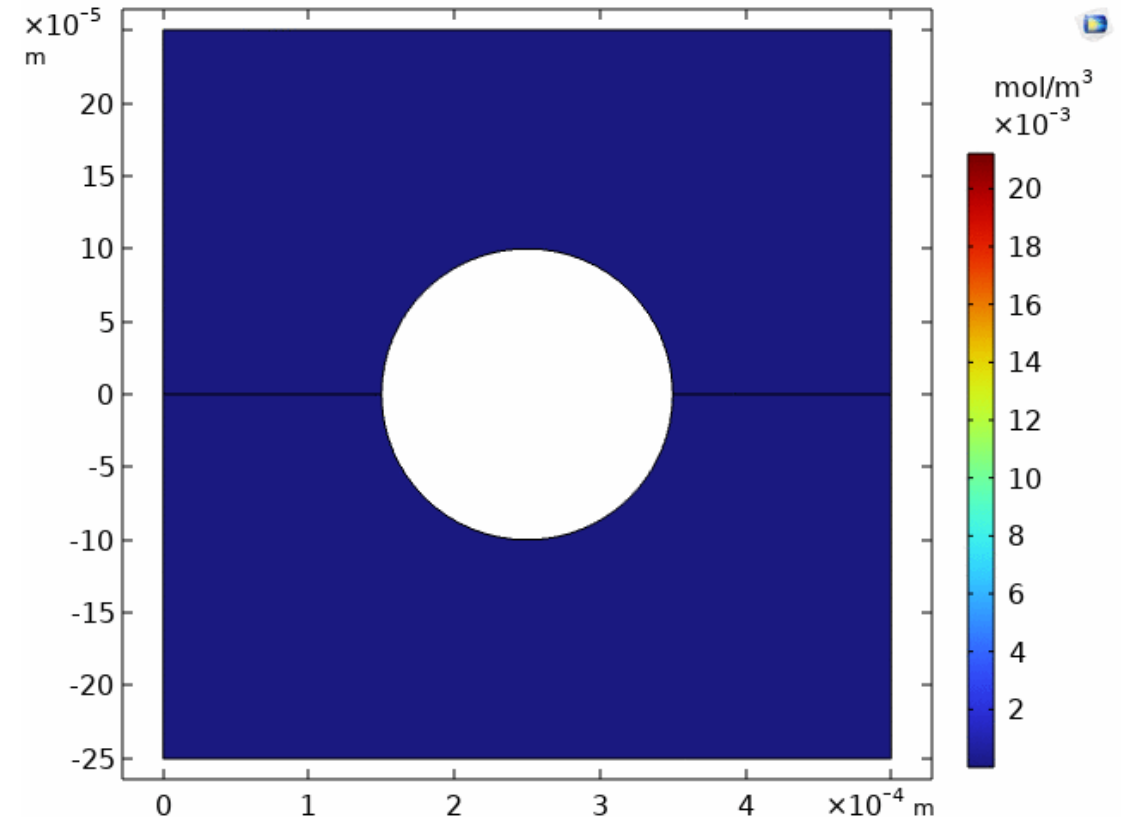
-----Distribution of species-----

Species	Molality	Activity	Log Molality	Log Activity	Log Gamma	mole V cm ³ /mol
OH-	3.747e-05	3.652e-05	-4.426	-4.438	-0.011	-4.12
H+	2.842e-10	2.772e-10	-9.546	-9.557	-0.011	0.00
H2O	5.551e+01	1.000e+00	1.744	-0.000	0.000	18.07
C(-4)	8.939e-29					
CH4	8.939e-29	8.940e-29	-28.049	-28.049	0.000	35.46
C(4)	1.681e-04					
HCO3-	1.371e-04	1.337e-04	-3.863	-3.874	-0.011	24.67
CO3-2	2.505e-05	2.262e-05	-4.601	-4.646	-0.044	-5.31
CaCO3	5.562e-06	5.563e-06	-5.255	-5.255	0.000	-14.60
CaHCO3+	2.562e-07	2.497e-07	-6.591	-6.603	-0.011	9.66
CO2	8.330e-08	8.331e-08	-7.079	-7.079	0.000	34.43
(CO2) 2	1.274e-16	1.274e-16	-15.895	-15.895	0.000	68.87
Ca	1.681e-04					
Ca+2	1.622e-04	1.464e-04	-3.790	-3.834	-0.044	-18.17

Valores de equilibrio de la calcita en Phreeqc

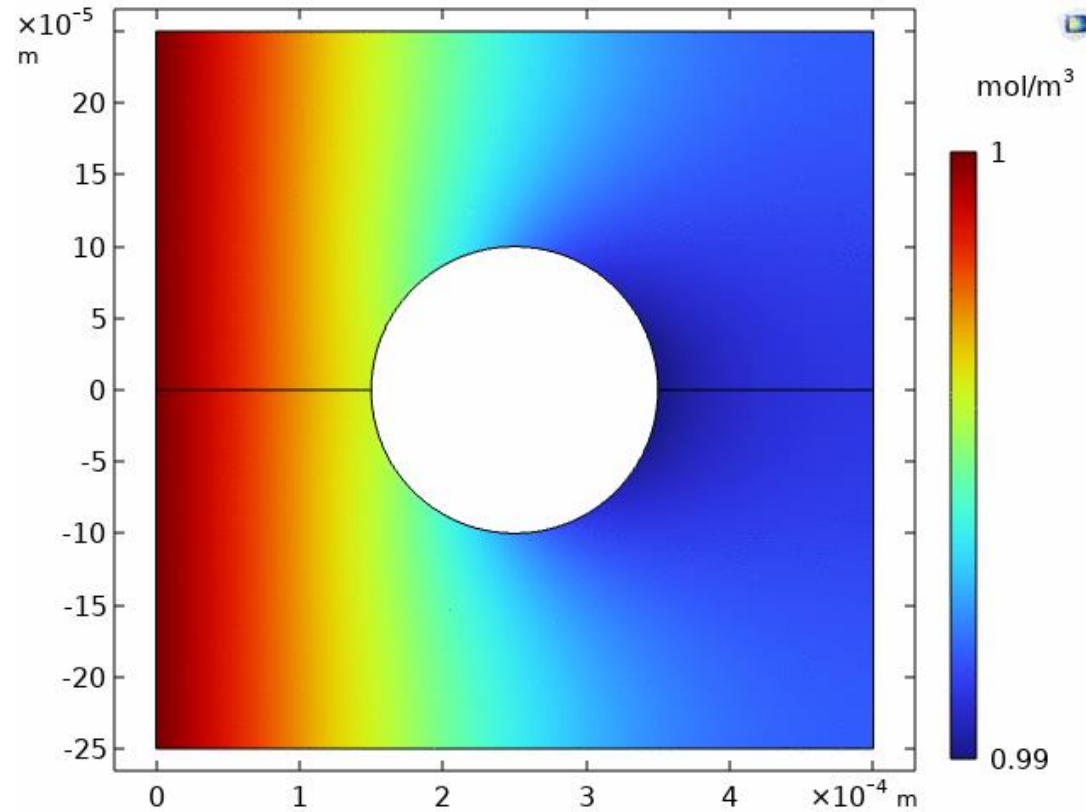
Resultados y discusión: componente 2 parte 1

- Tarda en comenzar debido a que es una reacción lenta
- Se observa el aumento de concentración de CO_3^{2-}
- Se observa la deformación de la partícula



Evolución de la concentración de CO_3^{2-} y de la deformación con el tiempo

Resultados y discusión: componente 2 parte 2



Conclusiones

- En este trabajo se ha conseguido simular la deformación de una partícula de calcita con una corriente de protones con COMSOL Multiphysics. Para ello:
- Se ha establecido el sistema químico con el módulo de Ingeniería Química
- Se ha confirmado que el modelo era correcto comparándolo con una simulación con Phreeqc
- Se ha simulado el proceso descrito mediante los módulos de Geometría deformada, Química, Reacción de superficie, Transporte de Especies Diluidas, Flujo Laminar y Corriente de Distribución Secundaria.

Referencias

A. Sainz-Garcia, E. Abarca, A. Nardi, F. Grandia, and E. H. Oelkers, “Convective mixing fingers and chemistry interaction in carbon storage,” *Int. J. Greenh. Gas Control*, vol. 58, pp. 52–61, 2017, doi: 10.1016/j.ijggc.2016.12.005.

F. Jiang and T. Tsuji, “Changes in pore geometry and relative permeability caused by carbonate precipitation in porous media,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 90, no. 5, 2014, doi: 10.1103/PhysRevE.90.053306.

A. Nardi, A. Idiart, P. Trinchero, L. M. De Vries, and J. Molinero, “Interface COMSOL-PHREEQC (iCP), an efficient numerical framework for the solution of coupled multiphysics and geochemistry,” *Comput. Geosci.*, vol. 69, pp. 10–21, 2014, doi: 10.1016/j.cageo.2014.04.011.

A. Jyoti and R. R. Haese, “Validation of a multicomponent reactive-transport model at pore scale based on the coupling of COMSOL and PhreeqC,” *Comput. Geosci.*, vol. 156, no. June, p. 104870, 2021, doi: 10.1016/j.cageo.2021.104870.

C. I. Steefel, L. E. Beckingham, and G. Landrot, “Micro-continuum approaches for modeling pore-scale geochemical processes,” *Pore Scale Geochemical Process.*, no. January, pp. 217–246, 2015, doi: 10.2138/rmg.2015.80.07.

R. L. Payton, Y. Sun, D. Chiarella, and A. Kingdon, “Pore Scale Numerical Modelling of Geological Carbon Storage Through Mineral Trapping Using True Pore Geometries,” *Transp. Porous Media*, vol. 141, no. 3, pp. 667–693, 2022, doi: 10.1007/s11242-021-01741-9.

V. Starchenko, “Pore-Scale Modeling of Mineral Growth and Nucleation in Reactive Flow,” *Front. Water*, vol. 3, no. January, pp. 1–13, 2022, doi: 10.3389/frwa.2021.800944.

MU COM



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

| uma.es



Addlink
Software Científico

 **COMSOL**