

DESPLAZAMIENTO DE UNA SOLUCION SALINA EN UN MEDIO DE DOBLE POROSIDAD EN PRESENCIA DE ADSORCION.

Ing. Ricardo Chertcoff, Dr. Germán Drazer, Dra Marta Rosen

Grupo de Medios Porosos- Facultad de Ingeniería -Universidad de Buenos Aires

Resumen

En recuperación de petróleo cuando se utilizan métodos basados en el flujo de líquidos miscibles es común encontrarse con medios porosos que poseen una distribución de dos tamaños de poros y son además adsorbentes.

Analizamos este problema en un modelo de laboratorio, donde se desplaza una solución salina. El flujo de la misma se ve afectado por la estructura geométrica y la interacción con la superficie poral. Estudiamos el proceso de dispersión con adsorción de un radiotrazador en solución acuosa, en un medio poroso modelo que presenta una distribución de tamaño poral bimodal. La información se extrae analizando los perfiles de concentración en función del tiempo a lo largo del lecho.

En particular trabajamos con empaquetamientos de granos de tamaño uniforme. Los granos son de carbón activado y presentan una estructura poral con poros cercanos a la escala atómica, esto les proporciona una gran superficie específica donde el trazador puede ser adsorbido. Diversos mecanismos contribuyen a la dispersión. A velocidades bajas, la difusión molecular es dominante en la dispersión y como mecanismo de transporte. A velocidades altas la dispersión hidrodinámica resulta más importante. En los medios porosos aparece generalmente un tercer mecanismo dispersivo y es la retención de partículas del trazador, ya sea debido a la adsorción o debido a la presencia de zonas de fluido estancado. En los medios de doble porosidad además, un mecanismo importante involucrado en la dispersión, es el intercambio de trazador entre los poros pequeños en el interior de los granos y los poros de tamaño mayor, correspondientes a los intersticios entre granos. En nuestro caso, debido al enorme contraste de permeabilidad entre las zonas de poros grandes y pequeños, el transporte convectivo en el interior de los granos es despreciable y el mecanismo dominante de intercambio es la difusión molecular. Dos contribuciones fundamentales influyen en la difusividad en el interior del carbón activado: una contribución relacionada con la geometría del espacio poral, el grado de tortuosidad y la presencia de caminos cerrados, y una contribución química relacionada con el tiempo durante el cual una partícula difundiendo resulta adsorbida en la superficie.

Son determinados los mecanismos básicos de la dispersión y su relación con los parámetros usualmente involucrados en modelos macroscópicos como el coeficiente de dispersión longitudinal, la fracción de fluido móvil, el tiempo medio de entrapamiento, además caracterizamos los medios porosos a través de la dependencia de la dispersión longitudinal con la velocidad media del fluido, obteniendo información sobre las escalas microscópicas de longitud y tiempo, características del medio poroso.

Introducción

En este trabajo, analizaremos mediante un modelo de laboratorio, el flujo de una solución salina en un medio poroso que desde un punto de vista estructural posee una distribución bimodal de poros teniendo además un comportamiento adsorbente.

Este tipo de estructuras porosas se presenta en algunos reservorios de petróleo que tienen una permeabilidad intrínseca demasiado baja para permitir un flujo importante del mismo sobre grandes distancias. En la práctica, solo pueden ser de utilidad si contienen una gran cantidad de fracturas que actúan como canales de drenaje. Frecuentemente, la mayor parte del petróleo se encuentra en la matriz de baja permeabilidad que corresponde a la mayor parte del espacio poral, entonces, cuando muchas fracturas se hallan presentes la tasa de producción de petróleo esta controlada por el intercambio entre las fracturas abiertas y la matriz porosa de baja permeabilidad.

Otra aplicación importante de medios porosos de doble porosidad son los reactores catalíticos de lecho fijo. Los granos del catalizador generalmente tienen una estructura porosa, con poros de tamaño casi atómicos. Esto le otorga al medio una gran superficie de intercambio entre el catalizador y los reactivos.

En estas aplicaciones el parámetro clave es la velocidad de intercambio entre la red de grandes poros y el sistema de pequeños poros. En ciertos casos, la difusión molecular es el único mecanismo dominante para un intercambio efectivo.

La estructura geométrica no es el único factor a tener en cuenta, se debe considerar además el tamaño de las moléculas o iones que fluyen y fundamentalmente las interacciones fisicoquímicas entre los solutos y las paredes de los poros.

En nuestras experiencias estudiaremos la dispersión de un trazador en un medio poroso formado por un empaquetamiento de granos de carbón activado (CA) de tamaño uniforme. En este tipo de medio debemos distinguir 2 porosidades una de dimensiones del tamaño de los granos [$\sim 0.13 \text{ cm}$ ($13 \times 10^{-6} \text{ m}$)] y otra del tamaño de los poros internos de los mismos [$< 1000 \text{ \AA}$ (10^{-7} m)] (ver Figura 1).

Debido a este contraste de porosidad, el transporte de trazador al interior de los granos es solo difusivo, considerándose entonces al volumen poral interior de los mismos como zonas de fluido inmóvil.

Para llevar a cabo los experimentos inyectamos soluciones de I^{131}Na (donde el I es un radiotrazador emisor γ) debiéndose considerar además del transporte de masa hacia el interior de los granos por difusión, el proceso de adsorción sobre las paredes de los mismos.

Este tipo de desplazamiento se puede describir por medio de la ecuación de convección dispersión adsorción ⁽¹⁾. El análisis de la distribución de tiempos de residencia de los trazadores nos permite relacionar el fenómeno de dispersión con los parámetros usualmente utilizados en los modelos macroscópicos: coeficiente de dispersión longitudinal, fracción de fluido móvil, tiempos característicos de intercambio.

Dispositivo y Procedimiento Experimental

Se realizaron dos tipos de experiencias que denominamos: a) dispersión en condiciones de adsorción en el equilibrio, b) Dispersión en condiciones de adsorción fuera del equilibrio.

En ambos tipos de experimentos se utilizó como lecho poroso una distribución homogénea de granos de CA compactadas dentro de un tubo cilíndrico de 5 cm^2 ($5 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) de sección y 30 cm (0.3 m) de longitud. Los granos fueron tamizados previamente con el objeto de obtener una granulometría uniforme.

Antes de la inyección con el trazador en todos los casos se procedió a saturar el lecho con el fluido adecuado (la condición inicial se indicará mas adelante) por el método de impregnación al vacío.

Determinaciones previas realizadas en nuestro laboratorio mostraron que la adsorción en condiciones estáticas para el I^{131} responde a una isoterma del tipo Freundlich ⁽²⁾

$$S_t = k(C_t)^n \quad (1)$$

Donde S_t es la cantidad de soluto adsorbido en equilibrio y C_t es la concentración total de equilibrio de soluto en la solución, los valores determinados resultaron $k=1.0 \pm 0.4$ y $n=0.63 \pm 0.13$. Se determinó asimismo el coeficiente de difusión $D_s=1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ($1.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$) para el I en condiciones análogas a las que corresponden a nuestras experiencias dinámicas.

Como hemos destacado, estos medios poseen dos porosidades: una corresponde a la de empaquetamiento ϕ_e (espacios intergranos) y la otra ϕ_i porosidad interna (espacio poral interior al grano). En la tabla I se detallan los valores medidos para estas conjuntamente con la porosidad total ϕ_t y la fracción del espacio poral f correspondiente al fluido móvil.

La porosidad total fue determinada por diferencia de masa entre el medio saturado y sin saturar, la porosidad externa como:

$$\phi_e = 1 - M_c / V_t \rho_c$$

donde:

V_t = volumen total del medio poroso

M_c = masa de carbón activado

ρ_c = densidad aparente del carbón activado

La porosidad interna ϕ_i fue determinada por porosimetría de intrusión de Hg y adsorción de N_2 .

ϕ_i	ϕ_t	ϕ_e	f
0.45 ± 0.02	0.7 ± 0.06	0.45 ± 0.05	0.65 ± 0.08

Tabla I

Las experiencias básicamente consisten en la inyección de soluciones de INa de concentración 0,1 M, cuantificándose la concentración de trazador en función de la posición y del tiempo en el interior del medio poroso.

El dispositivo experimental (³) consta de tres partes: el medio poroso, el sistema de inyección y el sistema de detección.

Hemos utilizado dos configuraciones, una horizontal y otra vertical. La primera se utiliza en los ensayos de desplazamiento en el equilibrio y la segunda en aquellos fuera del equilibrio. En este último caso el objetivo es evitar problemas de inestabilidades hidrodinámicas debidas a la diferencia de densidad entre los fluidos inyectados y desplazados.

En las Figuras 2 y 3 se observan ambas configuraciones. El medio poroso es colocado sobre un soporte según se indica.

El sistema de inyección consiste en una bomba del tipo jeringa de manera de asegurar un caudal constante, la masa de fluido a la salida es colectada sobre una balanza electrónica conectada a una PC lo que permite conocer el caudal con total exactitud. Un detector de centelleo es desplazado a posiciones fijas sobre el carro de un torno en el caso de la configuración horizontal o el medio poroso es desplazado frente al detector en la configuración vertical, en ambos casos se mide la actividad en posiciones preestablecidas desde la cara de inyección (la actividad medida resulta proporcional a la concentración de trazador). De esta forma se obtienen las distribuciones de los tiempos de transito del trazador en el interior del medio poroso.

Experiencias de dispersión en condiciones de adsorción en el equilibrio (adsorción lineal).

Estas experiencias fueron realizadas inyectando una solución de $I^{131}Na$ en el medio poroso, previamente saturado con solución de INa 0,1M no radiactivo de igual concentración. Resultando entonces la concentración en el interior del medio poroso constante en todo instante, cumpliéndose por lo tanto la ecuación (1)

Para una concentración C de trazador radioactivo en la solución, la masa adsorbida S de radiotrazador se puede calcular como:

$$S = (S_t / C_t) C = (k / C_t^{n+1}) C = R(C_t) C \quad (2)$$

Para obtener esta última ecuación utilizamos la independencia de probabilidades. La probabilidad de que un ion I^- sea adsorbido por el carbón es proporcional a S_t y la de que este marcado a C/C_t . Por lo tanto la de estar adsorbido y marcado es su producto.

Se realizaron experiencias utilizando 5 velocidades de inyección, expresadas mediante el número de Peclet (número adimensional que pone de manifiesto la importancia relativa entre los efectos convectivos y difusivos en el interior del medio poroso). En la Figura 4 se muestran los resultados experimentales obtenidos para dos de estas.

Si usamos como aproximación la proporcionalidad entre la permeabilidad y el tamaño de los granos $K \propto D_p^2$ (4) obtenemos que:

$$K_e \propto 1^2 \text{ y } K_i \propto 10^{-6} \text{ por lo tanto } K_e / K_i \cong 10^6$$

esto nos indica que el mecanismo de transporte dentro del medio poroso, es de tipo convectivo en los canales externos siendo despreciable este tipo de mecanismo en los canales internos, entonces la única posibilidad de transferencia de masa hacia el interior de los granos es por difusión. Es decir tenemos zonas inmóviles (correspondientes al volumen de los microporos) y zonas móviles (correspondientes al volumen libre entre los granos).

Para ajustar nuestros datos experimentales utilizamos el modelo de Coats y Smith (5) que tiene en cuenta las zonas inmóviles (a priori suponemos que todo el volumen poral interno cumple esta condición, luego esto se verificará), además incorporamos un término para tener en cuenta la adsorción.

$$f \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f) \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} \right) = D \nabla^2 C_m - v \nabla C_m \quad (3a)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} = \left(\frac{C_m - C_i}{\tau_0} \right) \quad (3b)$$

C_m y C_i son las concentraciones de soluto en solución en las zonas móviles e inmóviles respectivamente.

El termino f corresponde a la porosidad de empaquetamiento es decir a los canales exteriores en el medio poroso, τ_0 es el tiempo característico de intercambio por difusión molecular entre las zonas móviles e inmóviles.

El valor estos parámetros puede ser estimado:

$$f^{est} = \Phi_e / \Phi_t = 0.65 \pm 0.08$$

$$\tau_0^{est} = d^2 / 60 D_s = 190 \pm 40 \text{ seg } (6-7)$$

para estimar τ_0 utilizamos el valor del coeficiente de difusión $D_s = (1.5 \pm 0.1) 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Si el proceso de adsorción es rápido se cumple la ecuación (2), siendo en este caso la concentración de equilibrio C_i , por lo tanto podemos escribir las ecuaciones (3a) y (3b) como:

$$f_e \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1-f_e) \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial t} \right) = D_h \nabla^2 C_m - U \nabla C_m \quad (4a)$$

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{C_m - C_i}{\tau} \right) \right) \quad (4b)$$

donde:

$$f_e = f / \{f + (1-f)(1+R)\} \quad (5)$$

$$\tau = \tau_0(1+R) \quad (6)$$

$$U = f_e V = \frac{f_e}{f} \frac{Q}{A f_t} \quad (7)$$

Por otra parte, el coeficiente de dispersión hidrodinámica varía con la velocidad media del fluido (8-9-10):

$$D_h = f_e D_{m,ef} + \xi U \quad (8)$$

Siendo $D_{m,ef}$ el coeficiente de difusión molecular efectivo en los canales externos, es decir es el coeficiente de difusión molecular afectado por la tortuosidad (D_m/T). Para nuestro empaquetamiento el valor de $T \cong 2/3$ (¹⁻¹¹).

El valor de R para una concentración 0.1M puede determinarse de la isoterma de adsorción y resulta :

$$R^{est} = 2.3 \pm 1.5$$

por lo tanto reemplazando los valores de R^{est} y f_e^{est} en la ecuación (5) obtenemos:

$$f_e^{est} = 0.4 \pm 0.2$$

El valor de la longitud de correlación ξ es del orden de magnitud del tamaño del grano:

$$\xi^{est} = 0.13 \text{ cm } (13 \times 10^{-6} \text{ m})$$

finalmente si reemplazamos los valores de R^{est} y τ_0^{est} en la ecuación (6):

$$\tau^{est} = 440 \pm 190 \text{ seg}$$

En la Figura 4 las líneas sólidas corresponden al ajuste teórico obtenido con las soluciones de las ecuaciones (4a) y (4b), se muestran dos experiencias realizadas a caudales bien diferentes ($Pe=15$ y $Pe = 110$). Es de remarcar que en cada experiencia el mismo grupo de parámetros ajusta simultáneamente todas las posiciones. Los valores obtenidos de los parámetros f_e , D_h , U y τ se muestran en las Figuras 5,6,7 y 8.

En la Figura 5 se grafican los valores f_e , obtenidos del ajuste en función del Pe , se puede ver que resulta constante y con un valor medio $f_e = 0.44$ que concuerda con el valor estimado.

En la Figura 6 se muestra la variación de la velocidad media U , que resulta del ajuste del conjunto de las curvas experimentales para las distintas posiciones, con el caudal experimental ; lo cual concuerda con la ecuación 7.

De la Figura 7 se observa que el valor de τ es constante ($\tau=360 \pm 30 \text{ seg}$).

En la Figura 8 se muestra la variación del coeficiente de dispersión hidrodinámico reducido (D_h/D_m) con el número de Pe . La línea llena es el ajuste lineal hecho con la ecuación 8.

Análisis de resultados

El hecho que la fracción móvil efectiva f_e sea constante nos esta indicando que la masa adsorbida de trazador es independiente de la velocidad media del fluido. Siendo f_e , ϕ_i y A constantes de acuerdo a los resultados obtenidos (Figura 6 y ecuación (7)), la fracción móvil geométrica f debe ser constante. De la regresión lineal en la Figura 6 y con el valor de f_e se obtiene $f = 0.65 \pm 0.02$. La constancia de f confirma que el transporte convectivo en el interior de los granos es despreciable frente al transporte convectivo en el exterior, en el rango de números de Pe explorados.

La constancia del tiempo característico τ con la velocidad media nos indica que el transporte convectivo en el interior de los granos es despreciable frente a la difusión, tal como lo habíamos supuesto.

La ecuación correspondiente al ajuste lineal en la Figura 8 resultó $D_h = (5.3 \pm 5) 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s} + (0.13 \pm 0.06) \text{ cm } U$, el valor obtenido de la longitud de correlación $\xi = 0.13 \pm 0.06 \text{ cm}$ es del orden del tamaño del grano, la pendiente $f_e D_m/T$ es mucho menor al termino lineal y puede despreciarse a altos caudales ($\xi U \gg f_e D_m/T$).

En la tabla II, se presentan los valores de los parámetros microscópicos estimados comparados con los que se obtienen de los ajustes.

	f_e	f	R	t	x	$f_e D_m/T$
Valor estimado	0.4 ± 0.2	0.65 ± 0.08	2.3 ± 1.5	440 ± 190	0.13	$5 \cdot 10^{-6}$
Valor ajustado	0.44 ± 0.01	0.65 ± 0.02	1.4 ± 0.3	360 ± 30	0.13 ± 0.06	$(5.3 \pm 5) 10^{-5}$

Tabla II

Altos caudales – Variaciones espaciales de la concentración

A altos caudales de inyección, es decir a altos números de Pe, la ecuación (3b), ya no es más válida debido a que el tiempo de transito τ_0 es del orden o menor que el tiempo de intercambio τ . En este caso la suposición implícita en la ecuación (3b) de relajación en la concentración en forma exponencial entre las zonas móviles e inmóviles (concentración espacialmente homogénea dentro del grano) no se cumple y obliga a considerar las variaciones de espaciales de la concentración en el interior del carbón activado. Para considerar esto último, utilizamos una ecuación que tiene en cuenta la difusión en el interior de los granos ⁽⁶⁾. El sistema de ecuaciones queda:

$$f_e \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1 - f_e) \frac{\partial C_i}{\partial t} = D_h \nabla^2 C_m - U \nabla C_m \quad 9a$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \left(\frac{D_s}{1 + R} \right) \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad 9b$$

donde C_i es la concentración media en el interior del grano y r es la coordenada radial de los granos supuestos esféricos y de radio $a = 0.065$ cm ($6.5 \cdot 10^{-4}$ m).

Las condiciones de borde son:

$$\begin{aligned} C_m(0,t) &= C_\infty \\ C_m(\infty,t) &= 0 \\ C_m(x,0) &= 0 \\ C_i(r=0,x,t) &\neq \infty \\ C_i(r,x,0) &= 0 \\ C_i(r=a,x,t) &= C_m(x,t) \end{aligned}$$

En la Figura 9 se muestra el resultado para una experiencia realizada a un alto caudal de inyección, $Pe = 1000$. La línea punteada corresponde a la solución del modelo de Coats y Smith, donde los parámetros que se utilizaron son los de las experiencias de bajo caudal (no se realizó un ajuste de los datos experimentales); la línea llena corresponde a la solución numérica de las ecuaciones (9). De las figuras puede verse la mayor precisión del ajuste numérico, en particular el crecimiento inicial con un tiempo característico claramente menor que τ .

Conclusiones

Hemos utilizado medios porosos con doble porosidad y adsorbentes, pudiendo interpretar en forma satisfactoria los parámetros microscópicos en términos de las propiedades geométricas y fisicoquímicas del carbón activado (porosidad, isoterma de adsorción, coeficiente de difusión). El acuerdo entre los resultados experimentales y los valores estimados es excelente. La fracción de fluido móvil f , es constante con la velocidad media U lo que confirma el transporte convectivo en los canales externos siendo despreciable en los internos, la fracción móvil efectiva f_e también resulta constante lo que confirma que la masa adsorbida en el carbón activado es independiente de la velocidad. La constancia de τ también nos indica que el proceso difusivo es dominante frente a la convección en el interior de los granos. El valor ajustado de dispersividad ξ es del mismo orden del tamaño del grano.

Experiencias de dispersión fuera del equilibrio (adsorción no lineal).

Las experiencias anteriores, consistían en inyectar en un medio poroso de carbón activado, que inicialmente estaba saturado con una solución de NaI, una solución de la misma concentración en NaI¹³¹ pero radioactiva.

Esta nueva serie de experiencias consisten en inyectar dentro del medio poroso, al igual que las anteriores, una solución de NaI¹³¹ radioactiva, pero ahora el medio poroso está inicialmente solo saturado con agua.

Debido a que en este caso se inyecta un fluido más denso sobre uno menos denso, para evitar el fenómeno de una estratificación en el flujo en el interior del lecho, se utiliza el dispositivo que permite desplazar al medio poroso verticalmente (Figura 3) realizando la inyección del líquido más denso por la parte inferior o el menos denso por la parte superior.

En la Figura 10, se esquematiza el efecto de la estratificación.

En la Figura 11, se grafican los resultados experimentales de concentración en función del tiempo en el dispositivo horizontal, donde se puede observar claramente el efecto de la estratificación, prácticamente todos los perfiles de concentración comienzan simultáneamente independientemente de la posición. Es decir el trazador esta viajando mas velozmente de lo que debería de acuerdo al caudal de inyección.

Las características geométricas del medio poroso, son similares a las anteriores (porosidad, diámetro de los granos, etc.).

Se realizaron ocho experiencias a diferentes caudales, con números de Pe comprendidos entre 10 y 1000. Cuatro que consistieron en la inyección de NaI¹³¹ que llamamos de adsorción y cuatro donde el medio estaba ya saturado con NaI¹³¹ y se inyectó por la parte superior del mismo agua pura (llamando a este tipo de experiencias de desorción). La concentración de la solución de yoduro de sodio utilizada fue de 0.1 M.. Para cada experiencia de adsorción se realizó la experiencia « inversa » de desorción al mismo caudal.

Hay que destacar además que al finalizar cada experimento de adsorción (o desorción) en condiciones de flujo nulo, se midió la actividad a lo largo del medio poroso con el objetivo de obtener la actividad final (o de fondo) para verificar que se había llegado a una condición de saturación uniforme.

En las Figuras 12,13,14 y 15, se muestran los resultados experimentales donde las concentraciones fueron normalizadas.

Si consideramos que la adsorción sigue instantáneamente las variaciones locales del soluto en solución y utilizando la isoterma de adsorción las ecuaciones microscópicas resultan:

$$f \frac{\partial C_m}{\partial t} + (1 - f) \left(\frac{\partial C_i}{\partial t} + k \frac{\partial C_i^n}{\partial t} \right) = D_h \nabla^2 C_m - v \nabla C_m \quad (10)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + k \frac{\partial C_i^n}{\partial t} = D_s \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (11)$$

Es claro que respecto a las experiencias horizontales, la no-linealidad introducida por la isoterma de adsorción es la principal diferencia, los parámetros microscópicos son los mismos ya que dependen únicamente de las propiedades del medio poroso.

Análisis de las experiencias

Con los mismos valores de los parámetros microscópicos obtenidos en las experiencias horizontales, podemos resolver numéricamente las ecuaciones 10 y 11. Pero debe destacarse que en el caso lineal los parámetros de la isoterma (k y n) se reducían a una única constante ($R = k(C_i)^{n-1}$, con $C_i=0.1$). En este caso, no lineal, se obtienen los parámetros k y n del ajuste de los datos experimentales con las soluciones numéricas.

En la Figura 16 se compara los datos experimentales con la curva que mejor ajusta la solución numérica (caso no lineal), utilizando los valores de D_h , D_s y f obtenidos en el caso lineal (dispositivo horizontal), también se muestran las curvas obtenidas con el modelo lineal. Del gráfico se puede ver que la velocidad media según ambos modelos es la misma. La dispersión en el caso lineal es mayor, esto se puede entender teniendo en cuenta que la adsorción relativa aumenta a medida que baja la concentración. Por lo tanto en el caso no lineal, es más probable que una partícula de trazador que esta en el frente sea adsorbida y por esto el frente de trazador demore más. Esto hace que la dispersión en el caso no lineal sea menor que en el lineal y que esta diferencia sea más importante a concentraciones bajas.

En la Figura 17 se muestra los valores de R obtenidos en las experiencias no lineales y se compara con los lineales.

Experiencias de desorción

Las experiencias de desorción como dijimos fueron realizadas al mismo caudal que las experiencias de adsorción. En la Figura 18 mostramos los resultados de una experiencia de desorción realizada al mismo caudal que la de adsorción de la Figura 16a.

Estos resultados se comparan con los obtenidos a través de la solución numérica de las ecuaciones 10 y 11, para esto último se utilizaron los parámetros obtenidos en la experiencia de adsorción de la Figura 16, sin introducir ningún parámetro ajustable. Además se compara con la solución obtenida en el caso de adsorción (invirtiendo la solución: $1-C(x,t)/C_\infty$). Puede observarse la asimetría adsorción-desorción producto de la no-linealidad introducida por la isoterma de adsorción.

Conclusiones

De la comparación entre las experiencias de adsorción y desorción es evidente la asimetría en los perfiles debido a la no-linealidad de la isoterma de adsorción. Esta asimetría en la dispersión es satisfactoriamente reflejada por las soluciones del modelo macroscópico, pero es importante señalar, sin embargo, la discrepancia que se observa a tiempos largos entre la solución numérica (sin parámetros ajustables) y la experiencia de desorción. Esta discrepancia puede deberse a un mecanismo de desorción más lento que la difusión en el interior de los granos y solo muy importante a muy bajas concentraciones.

Estos resultados muestran que la dispersión de trazadores en condiciones de adsorción lineal, sumado al conocimiento de la isoterma de adsorción del soluto, permiten caracterizar al medio poroso, pudiéndose entonces, describir satisfactoriamente el proceso de dispersión con adsorción o desorción, que es lo más frecuente desde el punto de vista práctico.

REFERENCIAS

1. Bear J., Dynamics of fluids in porous media. New York: Elviesier (1972).
2. Glasstone S., Physical Chemistry, New York: D. Van Nostrand (1968).
3. Grattoni C., Rosen M., Chertcoff R., Bidner S., Use of radioisotopes to measure concentration , distribution inside porous media during displacement test. Chemical Engineering Science 42 (8) 2055 (1987).
4. Dullien F.A.L., Porous media, fluid transport and pore structure. New York: Academic Press (1979).
5. Coats K.H, Smith B.D, Dead end pore volume and dispersion in porous media.Society of Petroleum Engineers Journal Transactions of AIME, 231,73 (1964).
6. Cranck J., The mathematics of diffusion. London: Oxford University Press (1979).
7. Carslaw H.S., Jaeger J.C., Conduction of heat in solids. London: Oxford University Press (1947).
8. Brigham W.E., Reed P.W., Dew J.N., Experiments on mixing during displacement in porous media. Society Petroleum Engineering Journal 1, 1-8 (1961).
9. Fried J.J., CamCombarnous M.A., Dispersion in porous media. Advances in Hydroscience, 7, 169-282 (1971).
10. Shahimi M., Flow and transpot in porous media and fractured rock. Weinheim, VCH (1995)
11. Saffman P.G., A theory of dispersion in porous medium. Journal of Fluids Mechanics, 6, 321, (1959).

NOMENCLATURA

ξ	Longitud de correlación
τ	Tiempo de intercambio efectivo
τ_0	Tiempo de intercambio.
τ_0^{est}	Tiempo de intercambio estimado.
ρ	Densidad
ρ_c	Densidad aparente.
ϕ_e	Porosidad externa.
ξ^{est}	Longitud de correlación estimada.
ϕ_i	Porosidad interna
ϕ_t	Porosidad total.
a	Radio del grano
A	Sección transversal del medio poroso.
C_i	Concentración en zonas inmóviles
C_m	Concentración en zonas móviles.
C_t	Concentración total.
D	Coeficiente de dispersión
D_h	Coeficiente de dispersión hidrodinámico.
$D_{m,ef}$	Coeficiente de difusión efectivo
D_p	Tamaño de partícula.
D_s	Coeficiente de difusión en el CA.
f	Fracción del volumen poral ocupado por fluido móvil.
f_e	Fracción móvil efectiva
f^{est}	Fracción móvil estimada
k	Constante de la isoterma de Freundlich.
K	Permeabilidad.
K_e	Permeabilidad externa.
K_i	Permeabilidad interna.
M_c	Masa total de los granos de CA.
n	Constante de la isoterma de Freundlich.
Q	Caudal
Pe	Número de Peclet
r	Coordenada radial en los granos.
$R(C_t)$	Ver ecuación 2.
S_T	Concentración total adsorbida.
t	Tiempo
T	Tortuosidad
U	Velocidad intersticial media efectiva
V	Velocidad intersticial media.
V_t	Volumen total del medio poroso.
x	Coordenada longitudinal.

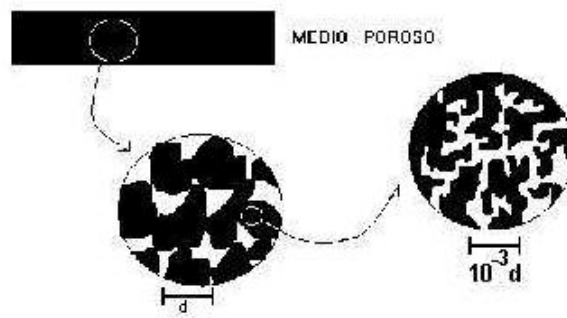


Figura 1
Escalas presentes en el medio de doble porosidad

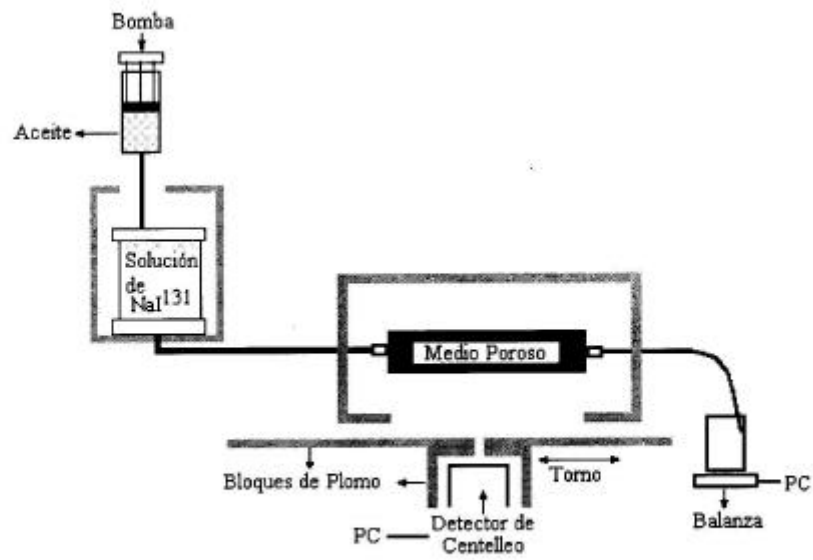


Figura 2
Dispositivo Experimental Horizontal

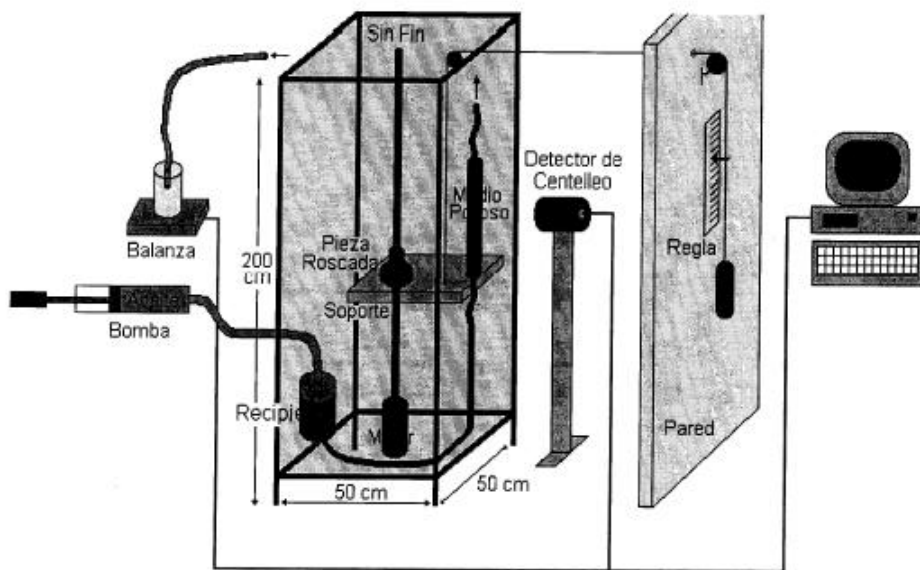


Figura 3
Dispositivo Experimental Vertical

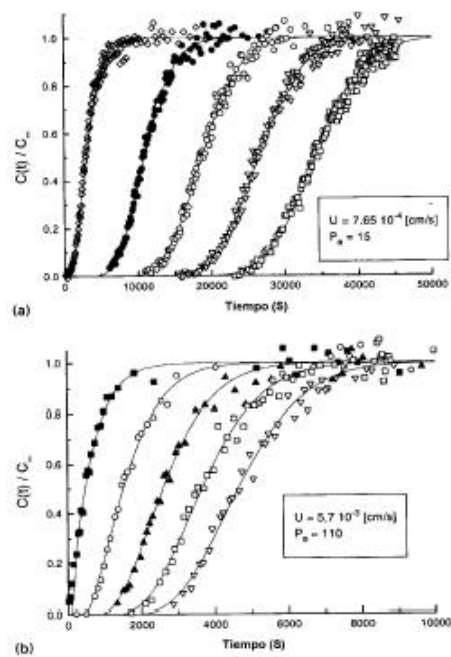


Figura 4
Resultados experimentales de las variaciones de concentración en el interior del medio poroso en función del tiempo, para 5 posiciones en el lecho. a) $Pe=15$, b) $Pe=110$. Los símbolos corresponden

a los resultados experimentales, las líneas representan el mejor ajuste con el modelo de Coats-Smith.

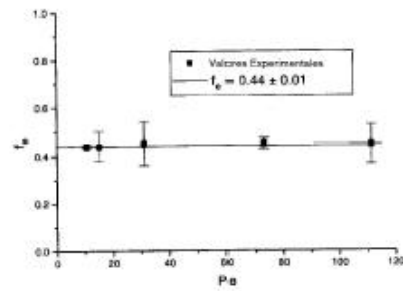


Figura 5

Dependencia con el número de Pe de la fracción móvil efectiva. La línea llena representa el valor medio

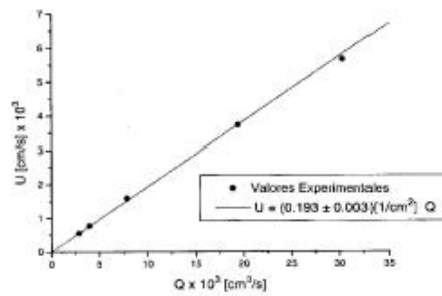


Figura 6

Variación de la velocidad media del trazador U en función del caudal de inyección Q . La línea representa la regresión lineal de los datos experimentales.

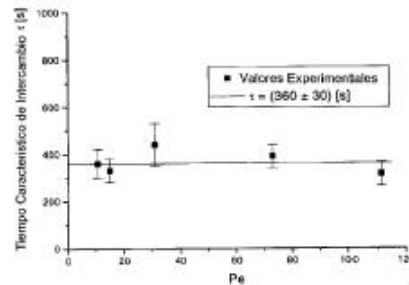


Figura 7

Tiempo de intercambio entre el exterior y el interior de los granos en función del número de Pe . La línea corresponde al valor medio.

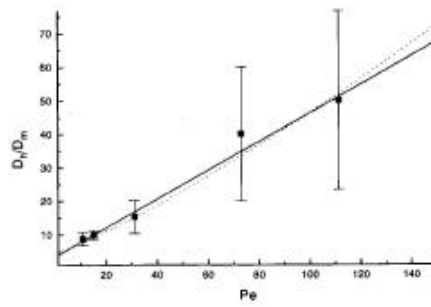


Figura 8

Representación log-log del coeficiente de dispersión en función del número de Pe. La línea corresponde a la regresión lineal. La línea punteada al ajuste con la ecuación 8.

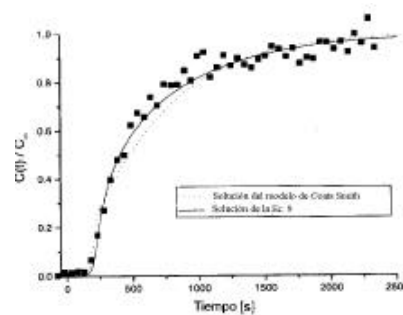


Figura 9

Concentración normalizada para la posición 26cm desde la inyección en función del tiempo a altos caudales ($Pe=1000$). Los símbolos corresponden a los datos experimentales, la línea punteada al modelo de Coats-Smith y la línea continua a los obtenidos mediante las ecuaciones 9.

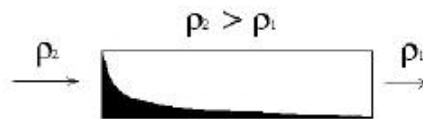


Figura 10

Esquema del fenómeno de estratificación

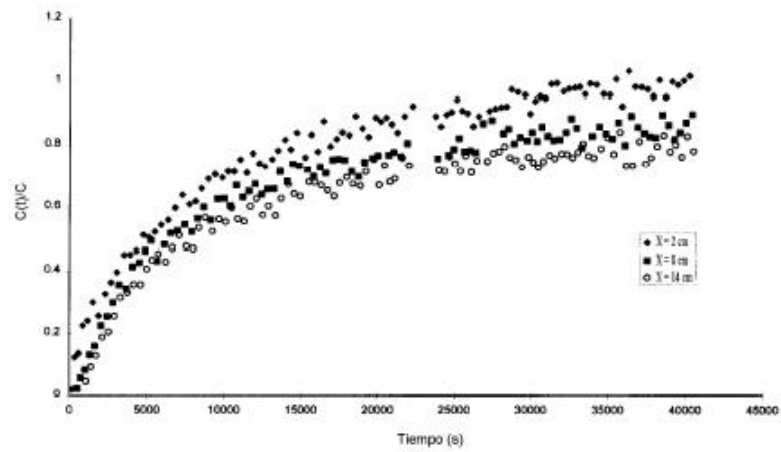


Figura 11

Efecto de la estratificación. Los símbolos corresponden a los valores experimentales para tres posiciones medidas desde la cara de inyección.

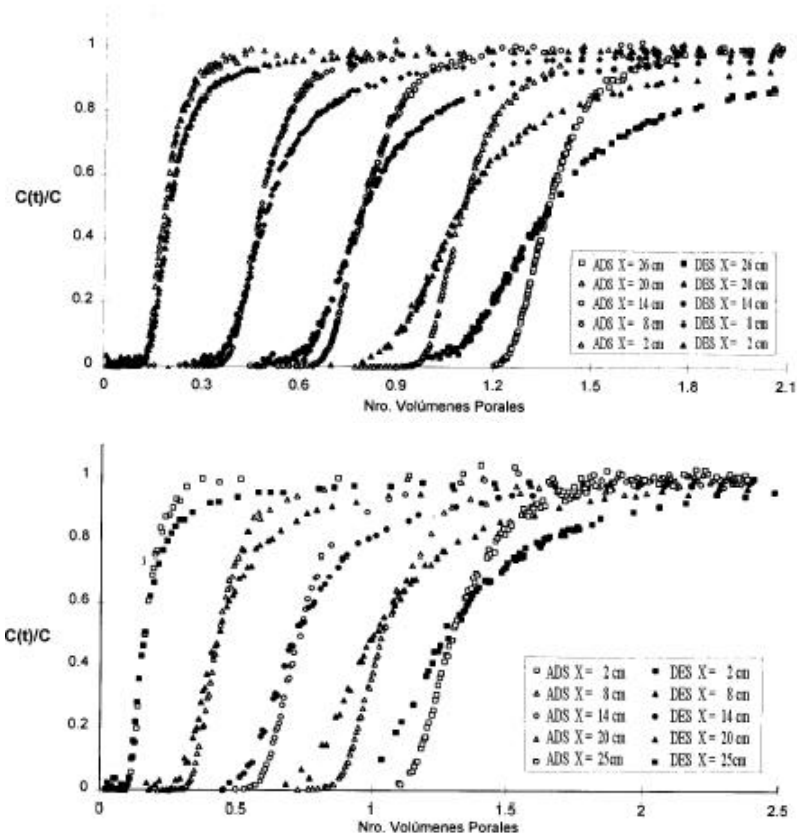


Figura 12 y 13

Distribución de la concentración en función del número de volúmenes porales inyectados para 3 caudales: 0.003 gr/s y 0.008 gr/s. Los símbolos rellenos corresponden a las experiencias de desorción y los vacíos a las de adsorción.

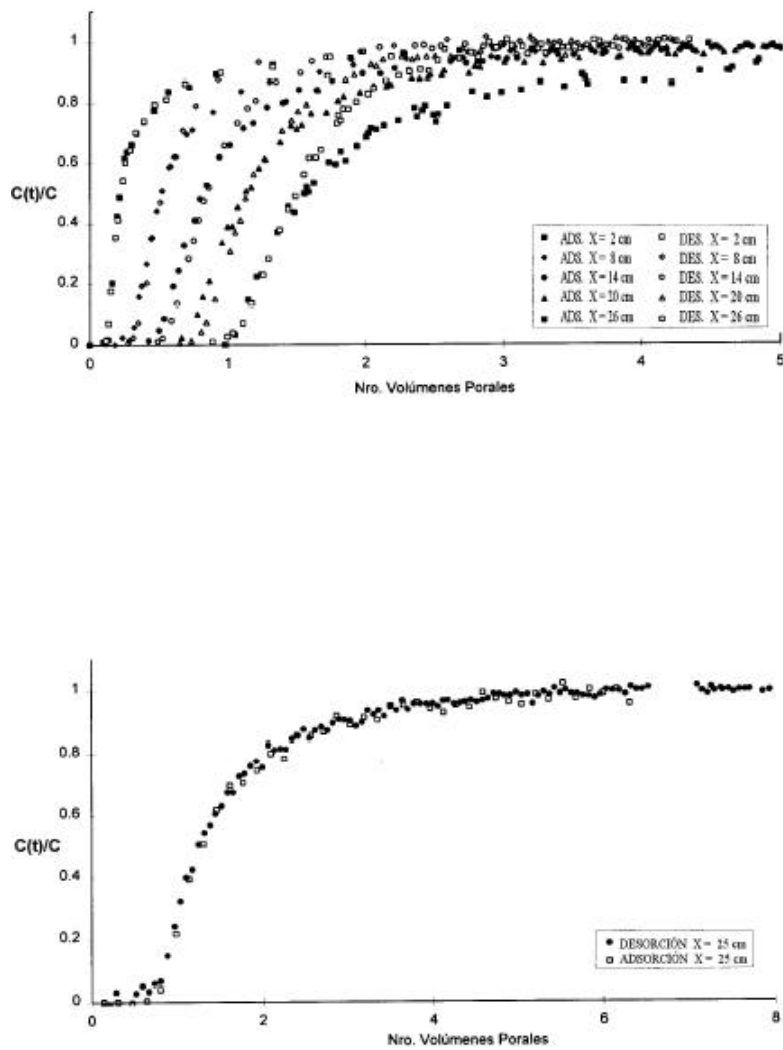


Figura 14 y 15

Superposición de las concentraciones para las experiencias de adsorción y desorción a dos caudales, a) 0.03 gr/s b) 0.2 gr/s.

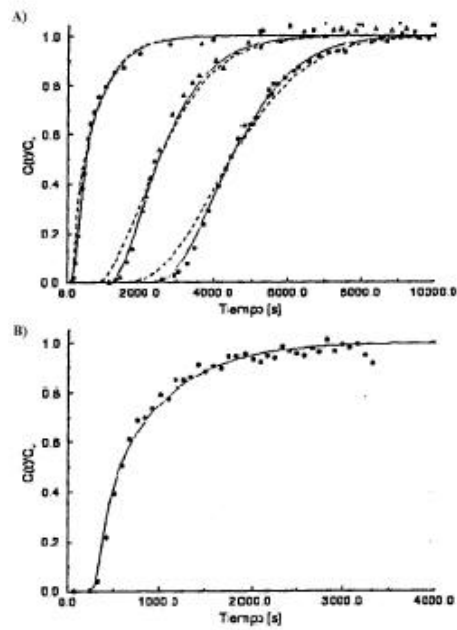


Figura 16

Variación de la concentración normalizada en función del tiempo a dos números de Pe , a) $Pe=110$ para las posiciones 2,14 y 26 cm desde la inyección. La línea llena corresponde a la solución del modelo no lineal, la línea punteada al modelo lineal. b) ídem $Pe=700$, posición 25cm.

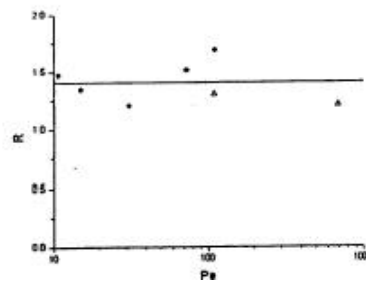
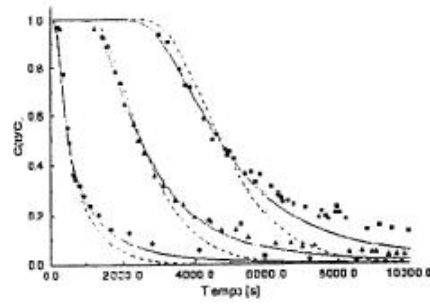


Figura 17

Valores de R obtenidos de las experiencias de equilibrio (símbolos llenos) y de las experiencias fuera del equilibrio (símbolos vacíos) de adsorción.



Figuras 18

Concentración normalizada en función del tiempo (para las posiciones 2, 14 y 26 cm desde la inyección $Pe=110$). La línea continua corresponde a la solución numérica de las ecuaciones 10 y 11, la línea punteada corresponde a la inversión de la solución de las experiencias de adsorción.