
Transport réactif
couplage transport-chimie

J. Erhel - INRIA-RENNES

Projet Hydrogrid et projet du GdR MOMOAS

Chaire UNESCO - TUNIS

Mars 2004

Lois d'actions de masse

$$\begin{aligned}\log x &= S \log c + \log K_c \\ \log y &= A \log c + B \log s + \log K_s\end{aligned}\tag{1}$$

- $c \in \mathbb{R}^{N_c}$: composantes aqueuses
- $s \in \mathbb{R}^{N_s}$: composantes sorbantes
- $x \in \mathbb{R}^{N_x}$: espèces secondaires aqueuses
- $y \in \mathbb{R}^{N_y}$: espèces secondaires sorbées
- $K \in \mathbb{R}^{N_x}$ et $K_1 \in \mathbb{R}^{N_y}$: coefficients d'équilibre
- $\bar{S} \in \mathbb{R}^{N_x+N_y, N_c+N_s} = \begin{pmatrix} S & 0 \\ A & B \end{pmatrix}$: coefficients stoechiométriques

conservation des espèces

$$\begin{aligned}C &= c + S^T x \\W &= s + B^T y \\F &= A^T y \\T &= C + F\end{aligned}\tag{2}$$

- W imposé
- T déterminé par l'équation de transport

Cas test

Echange d'ions

Montmorillonite potassique placée dans une solution contenant des ions calcium et aluminium

2 espèces et 4 composantes : K^+ , Ca^{2+} , Al^{3+} , K_{Mont}

Acide gallique

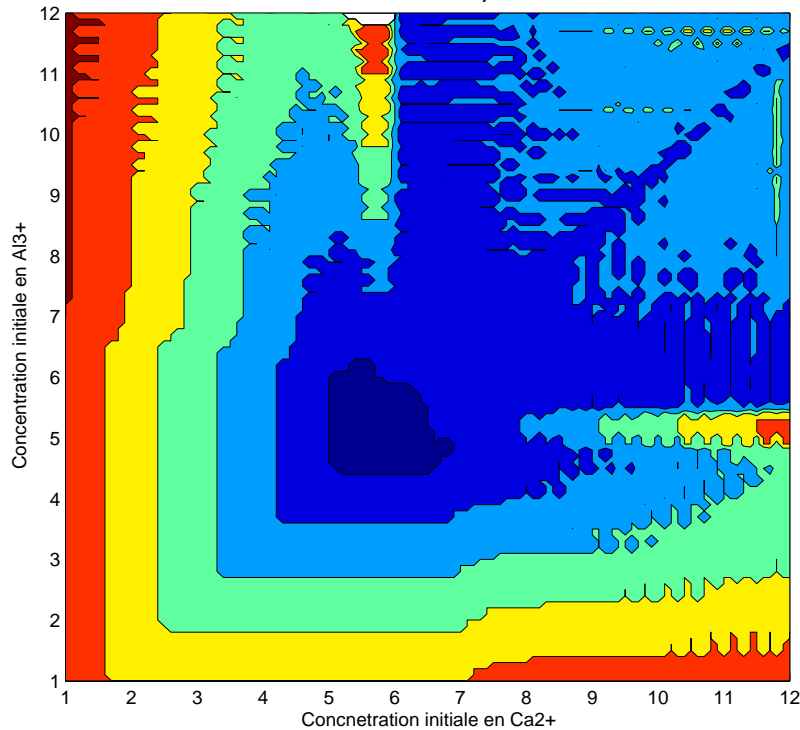
spéciation de l'acide gallique en présence d'aluminium

pH fixe (H^+ imposé)

14 espèces et 2 composantes : Al^{3+} et H_3L

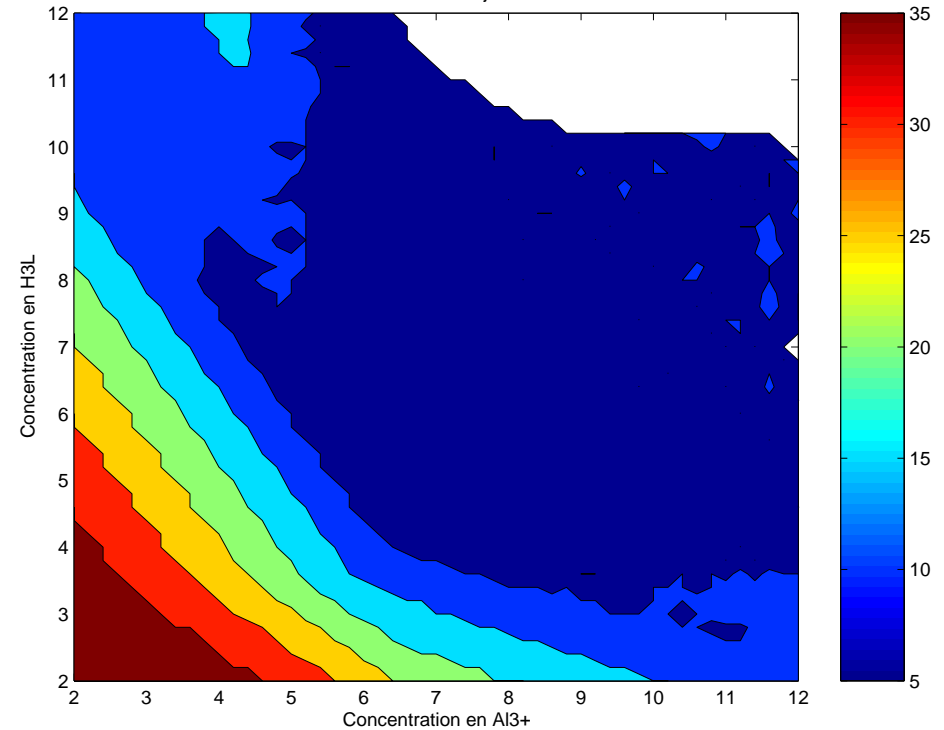
Convergence de Newton global

Carte de convergence
Cas test de l'échange d'ions
Newton - Armijo



échange d'ions
sol. exacte en $(3.8, 3.5)$

Carte de convergence
Test de l'acide gallique
Newton Armijo



acide gallique
sol. exacte en $(4.7, 6.6)$

Chimie avec précipitation

Conservation des espèces

$$F = A^T y + D^T p$$

$p \in \mathbb{R}^{N_p}$: espèces précipitées

Lois d'actions de masse

produit de solubilité $\Pi_i = K_i^p \prod_{k=1}^{N_c} c_k^{d_{ki}}$

$$\begin{cases} p_i = 0 & \text{si } \Pi_i < 1 \\ \Pi_i = 1 & \text{sinon .} \end{cases}$$

Précipitation - complémentarité non linéaire

$$\left\{ \begin{array}{l} \log x = S \log c + \log K_c \\ \log y = A \log c + B \log s + \log K_s \\ p^T (\log K_p + D \log c) = 0, \quad p \geq 0, \quad \log K_p + D \log c \leq 0 \\ W = s + B^T y \\ C = c + S^T x \\ F = A^T y + D^T p \\ T = C + F \end{array} \right.$$

Précipitation - méthode des points intérieurs

$$\left\{ \begin{array}{l} \log x = S \log c + \log K_c \\ \log y = A \log c + B \log s + \log K_s \\ p \otimes (\log(K_p) + D \log c_k) = \mu e, \quad p \geq 0, \quad \log(K_p) + D \log c \leq 0 \\ W = s + B^T y \\ C = c + S^T x \\ F = A^T y + D^T p \\ T = C + F \end{array} \right.$$

$$(a \otimes b)_i = a_i b_i \text{ et } e = (1, \dots, 1)^T.$$

Convergence lorsque $\mu \rightarrow 0$

Couplage transport-chimie

Convection-dispersion

$$\mathcal{L}u = \text{div}(\vec{v}.u - D \text{grad } u)$$

Transport de chaque composante

$$\omega \frac{\partial T_j}{\partial t} + \mathcal{L}(C_j) = 0, \quad j = 1, \dots, N_c \quad (3)$$

Formulation TC

$$\begin{cases} T^{n+1} + \Delta t \mathcal{L}(C^{n+1}) - T^n = 0, \\ C^{n+1} = \Phi(T^{n+1}). \end{cases}$$

Formulation TCF

$$\begin{cases} C^{n+1} + F^{n+1} + \Delta t \mathcal{L}(C^{n+1}) - T^n = 0, \\ T^{n+1} = C^{n+1} + F^{n+1}, \\ F^{n+1} = \Psi(T^{n+1}). \end{cases}$$

Couplage SOR-Newton

Transport

$$\begin{cases} C^{n+1,k+1} + F^{n+1,k} + \Delta t \mathcal{L}(C^{n+1,k+1}) - T^n = 0 \\ T^{n+1,k+1} = C^{n+1,k+1} + F^{n+1,k} \end{cases}$$

Chimie

$$F^{n+1,k+1} = \psi(T^{n+1,k+1})$$

Schéma itératif standard

Couplage Newton

Systeme linéaire

$$\begin{pmatrix} I & \Delta t J_k \\ -S_k & I \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta T \\ \Delta C \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} T_k + \Delta t L(C_k) - T^n \\ C_k - \Phi(T_k) \end{pmatrix}$$

Systeme en C

$$(\Delta t J_k + S_k^{-1}) \Delta C = T^n - \Delta t L(C^k) - T_k + S_k^{-1} (C_k - \Phi(T_k))$$

Méthode de Newton-Krylov préconditionnée

Couplage Newton détaillé

Systeme non linéaire

$$\begin{cases} C + \Delta t L(C) + A^T y - T^n = 0 \\ C - c - S^T x = 0 \\ S \log c - \log x - \log K_c = 0 \\ A \log c - \log y - B \log s - \log K_s = 0 \\ B^T y + s - W = 0 \end{cases}$$

Systeme linéarisé

$$\begin{cases} (I + \Delta t J(C_k)) \Delta C + A^T \Delta y = -(C_k + \Delta t L(C_k) + A^T y_k - T^n), \\ \Delta C - \Delta c - S^T \Delta x = -(C_k - c_k - S^T x_k), \\ S D c_k \Delta c - D x_k \Delta x = -(S \log c_k - \log x_k - \log K_c), \\ A D c_k \Delta c - D y_k \Delta y - B D s_k \Delta s = -(A \log c_k - \log y_k - B \log s_k - \log K_s), \\ B^T \Delta y + \Delta s = -(B^T y_k + s_k - W), \end{cases}$$

Couplage Newton détaillé

Systeme linéaire simplifié

$$\begin{pmatrix} I + \Delta t J(C_k) & A^T D y_k^{-1} A D c_k & A^T D y_k^{-1} B D s_k \\ I & -I - S^T D x_k^{-1} S D c_k & 0 \\ 0 & B^T D y_k^{-1} A D c_k & I - B^T D y_k^{-1} B D s_k \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta C \\ \Delta c \\ \Delta s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ b_3 \end{pmatrix}$$

Méthode de Newton-Krylov préconditionnée

Conclusion et perspectives

- ▶ Schéma itératif facile à mettre en oeuvre
- ▶ Newton complexe mais propriétés de convergence
- ▶ Précipitation et points intérieurs
- ▶ Tests en cours