

Méthodes numériques pour le transport réactif

Jocelyne Erhel

INRIA Rennes – IRISA

Michel Kern

INRIA, Rocquencourt

Plan

- Chimie à l'équilibre
 - Formulation
 - Numérique, formel
 - Prise en compte des minéraux
- Couplage chimie–transport
 - Système couplé
 - Gauss–Seidel non-linéaire
 - Newton découplé
 - Newton global

Formulation : équilibre chimique

- Lois d'action de masse

$$\log x^a = S \log c^b + \log K,$$

$$\log y^c = A \log c + B \log s^d + \log K_1$$

- Conservation des espèces

$$T = c + S^T x + A^T y, \quad T \text{ connu par le transport}$$

$$W = s + B^T y \quad W \text{ imposé}$$

Système d'équations non-linéaires en (c, s)

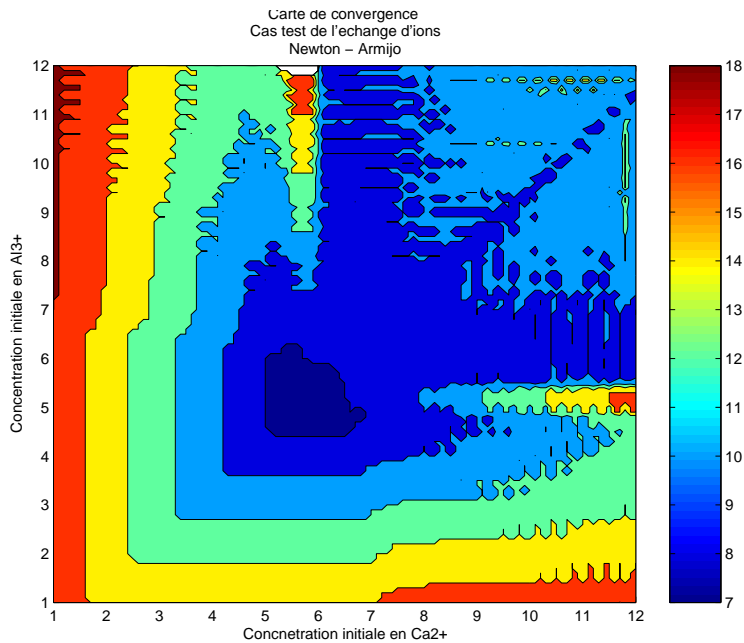
Partie mobile : $C = c + S^T x$, partie fixée $F = A^T y$,

Pour le couplage $(C, F) = \Phi(T, W)$

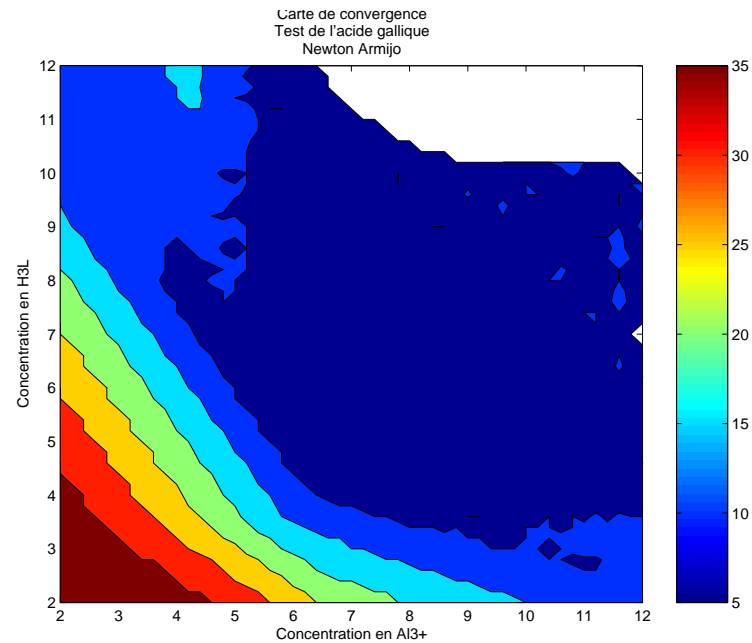
Équilibre chimique : résolution numérique

Méthode de Newton **globalisée** : recherche linéaire (Armijo). Code C.-T. Kelley, tests numériques : thèse J. Carrayrou

Carte de convergence, en fonction des concentrations initiales



Échange d'ions
6 espèces, 4 composantes.



Acide gallique
14 espèces, 3 composantes.

Équilibre chimique : calcul formel

Système d'équations polynômiales (pas de correction d'activité, ...) : bases de Gröbner. Réduction à un polynôme à **une** variable + formules explicites. Permet le **comptage** formel des solutions (Maple, GB).

Échange d'ions : **pour** (presque) **toute** configuration (constantes, totaux), **6** solutions complexes. Numériquement : **une seule** solution réelle positive. Reste vrai dans un « voisinage algébrique ».

Acide gallique : **16** solutions complexes, **une seule** réelle positive. Pas de comptage formel dans un temps « raisonnable ».

Prise en compte des minéraux

Réactions de précipitation – dissolution sont des réactions « à seuil », non-différentiables : **combinatoire**

$$\Pi_i^a = K_i^p \prod_{k=1}^{N_c} c_k^{d_{ki}}, \quad \begin{cases} p_i = 0 & \text{si } \Pi_i < 1 \\ \Pi_i = 1 & \text{sinon.} \end{cases}$$

Problème de **complémentarité non-linéaire** mixte :

$$p^T (\log K_p + D \log c) = 0, \quad p \geq 0, \quad (\log K_p + D \log c) \leq 0.$$

$$\begin{cases} F_1(c, p) = 0 & \text{idem sans précipitation} \\ -\log K_p - D \log c = z \\ P^b Z^c e = 0, \quad p \geq 0, \quad z \geq 0. \end{cases}$$

^aproduit de solubilité

Méthode de points intérieurs

Relaxer la contrainte de complémentarité ($\mu_k \rightarrow 0$)

$$\begin{cases} F_1(\mathbf{c}_k, \mathbf{p}_k) = 0 \\ -\log K_p - D \log \mathbf{c}_k = \mathbf{z}_k \\ \mathbf{P}_k \mathbf{Z}_k \mathbf{e} = \mu_k \mathbf{e}, \mathbf{p} \geq 0, \mathbf{z} \geq 0. \end{cases}$$

Newton + recherche linéaire + damping (Saaf, Wheeler, Bryant, Tapia).

Exemple : diagramme équilibre ion ferreux – ion ferrique. Pour $\text{pH} = 9$, $\text{pE} = 0$, formation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Convergence en **52** (!) itérations, **sans** choix de minéral.

Algorithme reste à améliorer, valider.

Formulation : transport

Transport des N_x espèces, élimination des taux de réactions, coefficients indépendants de l'espèce : **une** équation de transport par composante

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

Opérateur de transport $Lu = \text{div}(\vec{v} \cdot u - D \text{grad } u)$

$$\text{Système couplé : } \begin{cases} \omega \frac{\partial T}{\partial t} + L(C) = 0, & j = 1, \dots, N_c, \\ \Phi(C) = T \text{ ou } \Psi(F) = T, \\ C + F = T. \end{cases}$$

Système algébro-différentiel

Système couplé

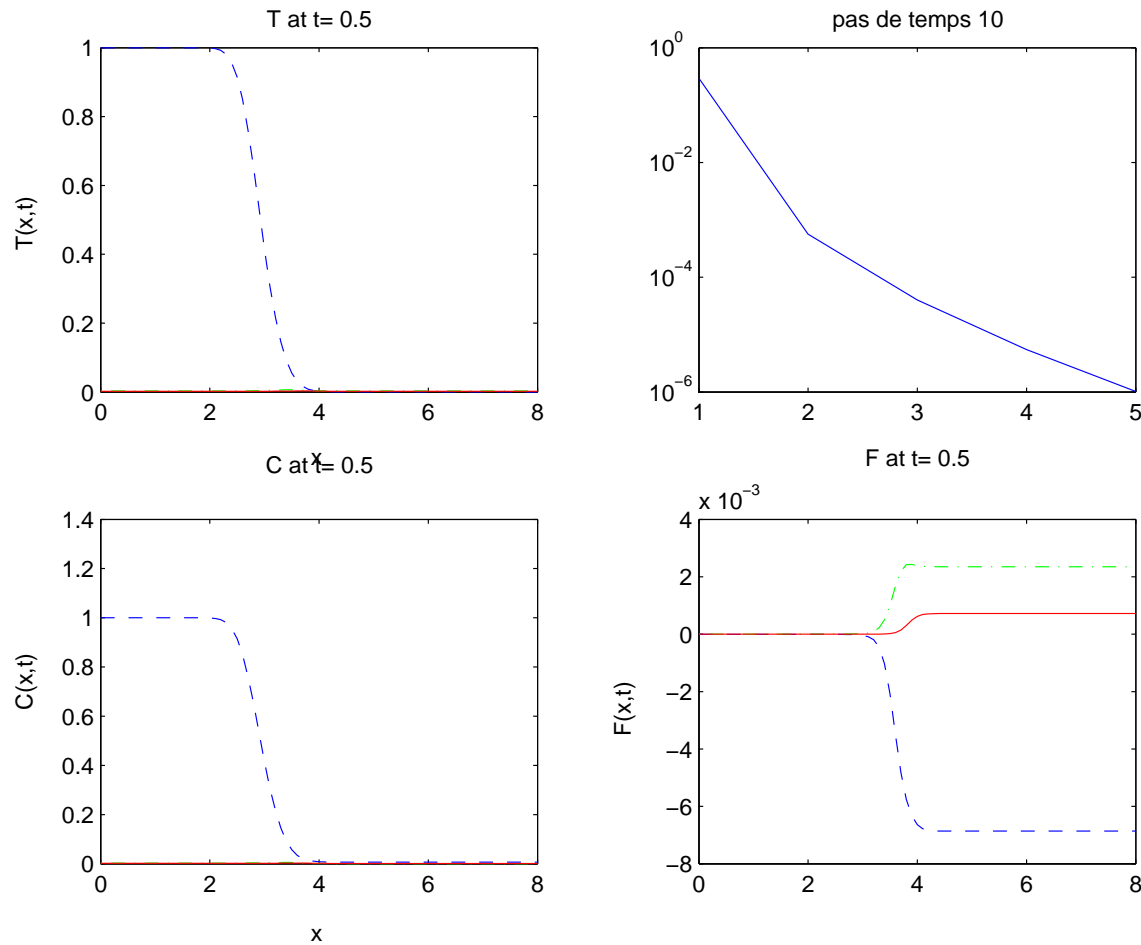
Discrétisation en temps

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

Schéma itératif standard : Gauss–Seidel non-linéaire

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

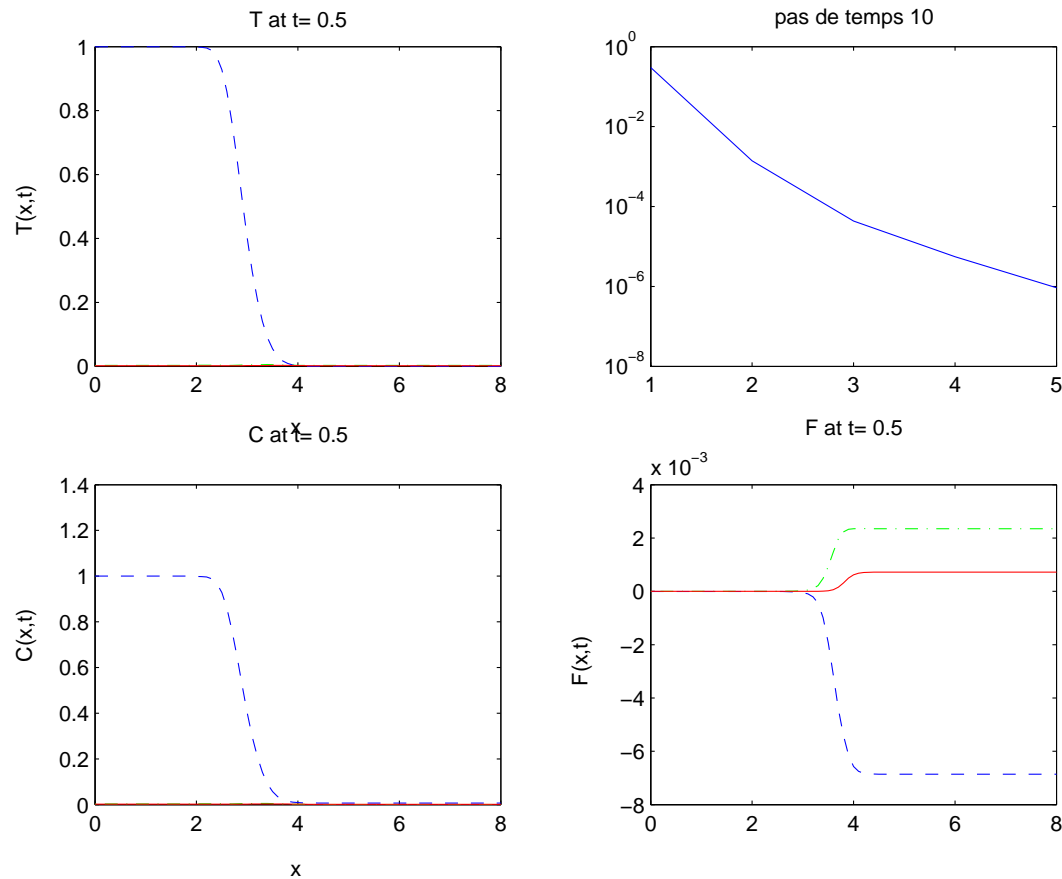
Exemple : échange d'ions



Chimie par Newton jusqu'à convergence

Échange d'ions (suite)

1 itération de Newton pour la chimie suffit ! (Ortega–Rheinboldt, 1972)



Méthode de Newton à deux niveaux

Système couplé :

$$\begin{cases} \Delta T + \Delta t J^k \Delta C = T^n - T^k - \Delta t L(C^k) \\ -\Delta T + S^k \Delta C = T^k - \Phi(C^k) \end{cases}$$

Éliminer ΔT : $(\Delta t J^k + S^k) \Delta C = T^n - \Delta t L(C^k) - \Phi(C^k)$

Résolution par **méthode de Krylov**. Une itération : jacobiennes du transport et de la chimie (?), résolution de la chimie (cf R. Herbin).

Préconditionner par $M = I + \Delta t J^k$ (transport)

Découplage chimie–transport

Méthode de Newton globale

Système complet :

$$\left\{ \begin{array}{l} T + \Delta t L(C) - T^n = 0, \quad T = C + F, \quad F = A^T y \\ C - c - S^T x = 0, \quad s + B^T y - W = 0. \\ S \log c - \log x + \log K = 0, \\ A \log c - \log y + B \log s + \log K_1 = 0. \end{array} \right.$$

Inconnues principales : C, c, s

$$\left\{ \begin{array}{l} (I + \Delta t J) \Delta C + A_1 \Delta c + B_1 \Delta s = b_1, \\ \Delta C + S_1 \Delta c = b_2, \\ A_2 \Delta c + B_2 \Delta s = b_3. \end{array} \right.$$

Complexité

Résolution globale **sans** former le jacobien par méthode de Krylov (GMRES, BiCGSTAB)

$$\text{Préconditionnement} \begin{pmatrix} I + \Delta t J & 0 & 0 \\ I & S_1 & 0 \\ 0 & A_2 & B_2 \end{pmatrix}$$

Coût d'une itération : solution transport, chimie linéarisée.

Besoin de **modifier** le code de chimie.

Conclusions – Perspectives

- Pistes pour une résolution **robuste** de l'équilibre chimique
- **Simplification** du schéma itératif standard
- Proposition de méthodes pour le couplage **global**
- Besoin de cas tests **significatifs** (contact avec les partenaires ?)