



cea



ALLIANCES

Simulation Platform
For Nuclear Waste Repository



Couplage Chimie-Transport

Journées scientifiques du GdR Momas

7 octobre 2004, Univ. Paris 6

A. Dimier, ANDRA, DS/CS

Ph. Montarnal, CEA Saclay DEN/DM2S



- **Intérêt d'un couplage chimie- transport**
- **Phénoménologies prises en compte**
- **Objectifs et architecture du couplage**
- **Mise en oeuvre**
- **Développements envisagés**

Intérêt d'un couplage Chimie-Transport dans le contexte d'un stockage



Deux phases:

➤ Dégradation du conditionnement

Elle est liée à la nature des eaux au contact du conteneur

➤ Influence de la spéciation sur la mobilité des RN

- ✓ une phase soluble
- ✓ une phase précipitée
- ✓ une phase sorbée

L'appartenance d'un RN à l'une des phases est régie par l'équilibre thermodynamique donc influencée par:

- ✓ la nature chimique des minéraux et des eaux du milieu
- ✓ la configuration géométrique du stockage et sa disposition spatiale

Stratégie de développement du couplage Chimie-Transport dans Alliances



- Utiliser des composants *validés* et complémentaires :
 - Complémentarité des codes de géochimie existants
PhreeqC et Chess
- Disposer d'un ensemble de Base de données thermochimiques
- Maîtriser les algorithmes de couplage
- S'appuyer sur des collaborations
 - ✓ *Interne CEA-ANDRA : équipes en charge des études*
 - ✓ *Externes : Pôle géochimie transport, Apello-Consulting, IMFS*
 - ✓ *Thèse: N. Bouillard encadré R. Herbin et R. Eymard*



Description de l'évolution spatiale et temporelle d'espèces chimiques soumises :

- Aux phénomènes de convection, diffusion et dispersion :
 - ✓ *Modélisation transitoire 1D/2D/3D*
 - ✓ *Conditions aux limites de type Dirichlet et Neumann, éventuellement variables dans le temps*
- À des phénomènes de cinétique et d'équilibre chimique entre phase aqueuse et précipités :
 - ✓ *Spéciation aqueuse*
 - ✓ *Oxydo- réduction*
 - ✓ *Précipitation/dissolution à l'équilibre ou sous cinétique*
 - ✓ *Sorption : Échange d'ions ou complexation de surface*



➤ **Écoulement en zone saturée :**

$$\left| \begin{array}{l} \bar{u} = -\bar{K} \nabla h, \\ \nabla(\bar{u}) = 0. \end{array} \right.$$

avec \bar{u} vitesse de Darcy, \bar{K} tenseur de perméabilité et h charge hydraulique.

➤ **Transport couplé à la chimie:**

$$\omega \frac{\partial A_j}{\partial t} + \omega \frac{\partial F_j(A)}{\partial t} - \nabla \cdot (\bar{D} \nabla A_j - A_j \bar{u}) = \phi_j$$

avec :

- ω porosité
- \bar{D} tenseur de diffusion-dispersion
- ϕ_j terme source

Rq : Le couplage entre le transport et la chimie se fait via la fonction $F_j(A)$



La géochimie prise en compte fait l'hypothèse d'équilibre local (LEA)

Les réactions chimiques sont soit:

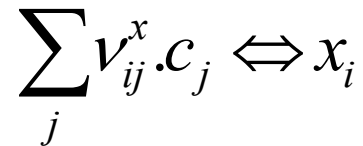
- ✓ *Prises à l'équilibre (équation algébrique non linéaire)*
Les échelles de temps de la chimie et du transport permettent de considérer l'équilibre thermodynamique comme instantané
- ✓ *Ou prennent en compte une cinétique de réaction*
Nécessité alors d'introduire le temps et de résoudre une équation différentielle ordinaire associée à la formation de l'espèce considérée

***Habituellement, l'absence de données cinétiques conduit au choix de l'hypothèse d'équilibre thermodynamique**



Géochimie :

- ✓ Définition des espèces principales c_j
- ✓ Spéciation aqueuse pour la formation des espèces aqueuses secondaires x_i



- ✓ Les concentrations s'obtiennent par la loi d'action de masse:

$$\{x_i\} = K_i^x \prod_j \{c_j\}^{\nu_{ij}^x}$$

- ✓ Avec la relation entre activité et concentration:

$$\{x_i\} = \gamma_i x_i$$

- ✓ On trouve principalement deux types de résolution :
 - *résolution globale*
 - *résolution par espèce composante*

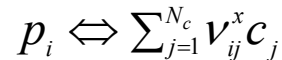


Géochimie :



- ✓ Pour une phase précipitée p_i :

➤ *La mise à l'équilibre de la réaction :*



➤ *S'exprime par :*

$$\left| \begin{array}{ll} p_i = 0 & \text{si } K_i^p(c_j) \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{\nu_{ij}^p} < 1 \quad \text{i.e. pas de phase précipitée} \\ 1 = K_i^p(c_j) \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{\nu_{ij}^p} & \text{sinon,} \quad \text{i.e. formation de précipité} \end{array} \right.$$

- ✓ Sorption:

➤ *L'interaction entre les ions en solution et les ions liés au solide est décrite par un formalisme identique à celui des réactions en phase aqueuse.*

Géochimie : Résolution par espèce composante



- On utilise la notion d'espèces composantes aqueuses :

Un système chimique en phase aqueuse avec N_e espèces et N_r réactions peut être décrit de manière unique par $N_c = N_e - N_r$ espèces composantes c_j .

- La conservation de la masse s'exprime pour chaque espèce composante:

$$T_j = c_j + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_r} \nu_{ij}^x x_i}_{A_j} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_p} \nu_{ij}^p p_i + \sum_{i=1}^{N_s} \nu_{ij}^p s_i}_{F_j}$$

avec :

T_j concentration totale de la composante j

A_j concentration totale en solution

F_j concentration totale fixée (précipitée et sorbée)

***Ce choix impose des propriétés de transport constantes sur toutes les espèces**

****Le système global obtenu est de type algèbre différentiel non linéaire.**



- **Problème de l'unicité:**
Résolu au cas par cas

- **Problème de l'existence:**
Liée à celle du fait que le problème physique soit bien posé

- **Solution approchée:**
 - ✓ Formulation du critère de convergence, choix du ε
 - ✓ Résolution du problème non linéaire
Newton- Raphson « modifié » pour PhreeqC et Chess



➤ Algorithme non itératif standard

Il s'agit d'un algorithme en deux étapes

$$\omega \frac{[A]^* - [A]^n}{\Delta t} = L[A]$$

$$\omega \frac{[A]^{n+1} - [A]^n}{\Delta t} = f(A)$$

Couplage : Algorithmes disponibles (2/2)



ANDRA



EDF

Electricité
de France

➤ **Algorithme de couplage séquentiel itératif basé sur un algorithme de point fixe entre la chimie et le transport :**

✓ *Étape de transport*

- Entrée : terme source lié aux concentrations fixées
- Sortie : concentration aqueuse

$$\omega \frac{A_j^{n+1,k+1/2} - A_j^n}{\Delta t} + L(A_j^{n+1,k+1/2}) = S_j^n - \omega \frac{F_j^{n+1,k} - F_j^n}{\Delta t}$$

✓ *Étape de chimie*

- Entrée : concentration totale
- Sortie : concentration fixée

$$F_j^{n+1,k+1} = f_C(T^{n+1,k+1} = A^{n+1,k+1/2} + F^{n+1,k})$$

* Deux autres algorithmes existent dans la littérature

Parallélisation de l'algorithme



Constat:

Pour les configurations réalistes le temps CPU peut être important et 90% du temps CPU est dédié à la chimie

⇒ *La parallélisation de la chimie est donc une priorité*

Mise en oeuvre

Découpage du domaine sur plusieurs processeurs

Choix de faire la //ion au niveau du python

Prendre une bonne encapsulation de MPI: réalisé ici avec mpipython

Minimisation de la maintenance

Gain en mémoire en redéfinissant un problème dont la taille est associée à celle du découpage

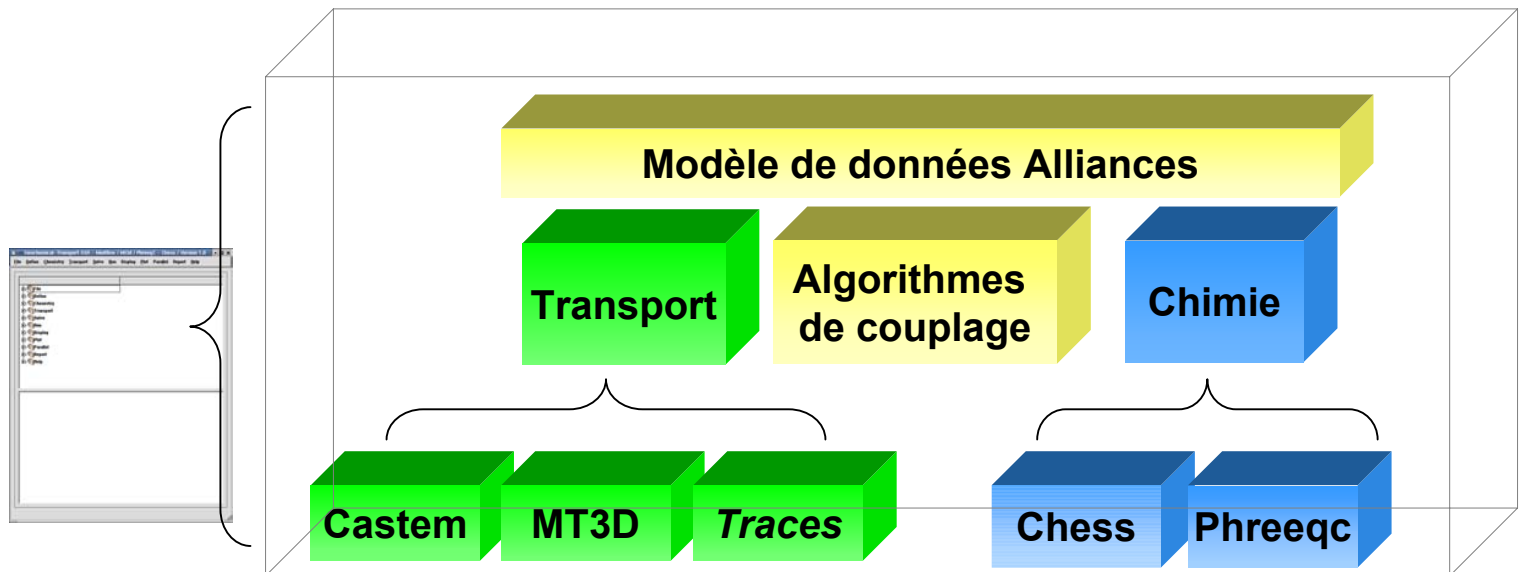
Nécessité d'avoir les espèces composantes connus par chaque instance => redécoupage

s'assurer que l'on a bien une encapsulation qui corresponde à un module permettant d'instancier des classes

Architecture du couplage Transport-Chimie

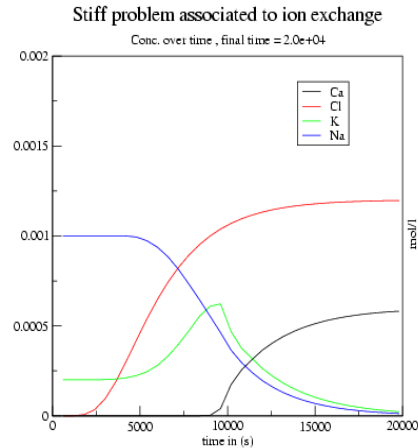


- Modélisation unique des données, prenant en compte globalement le problème couplé.
- Choix entre plusieurs solvers pour la chimie et le transport
- Mise en œuvre des couplages dans Alliances via :
 - des scripts Python
 - une interface utilisateur



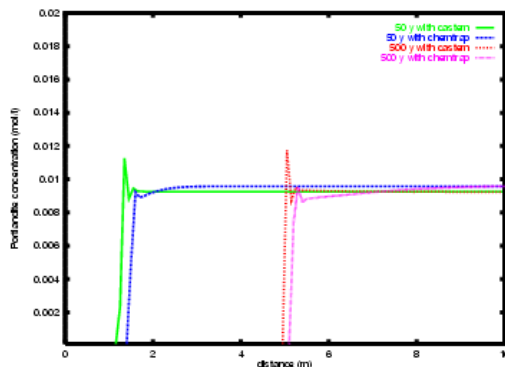


➤ Couplages raides : limitation des méthodes de type point fixe

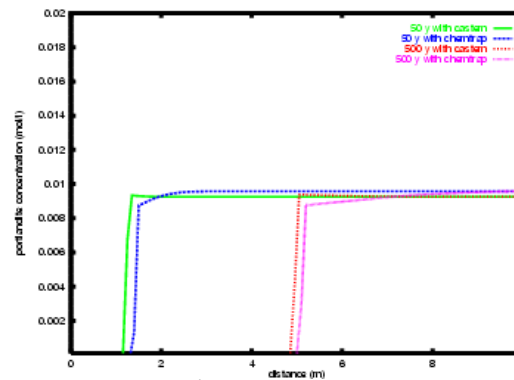


Ex : Échange d'ions

➤ Influence du schéma de transport



Schémas non monotones



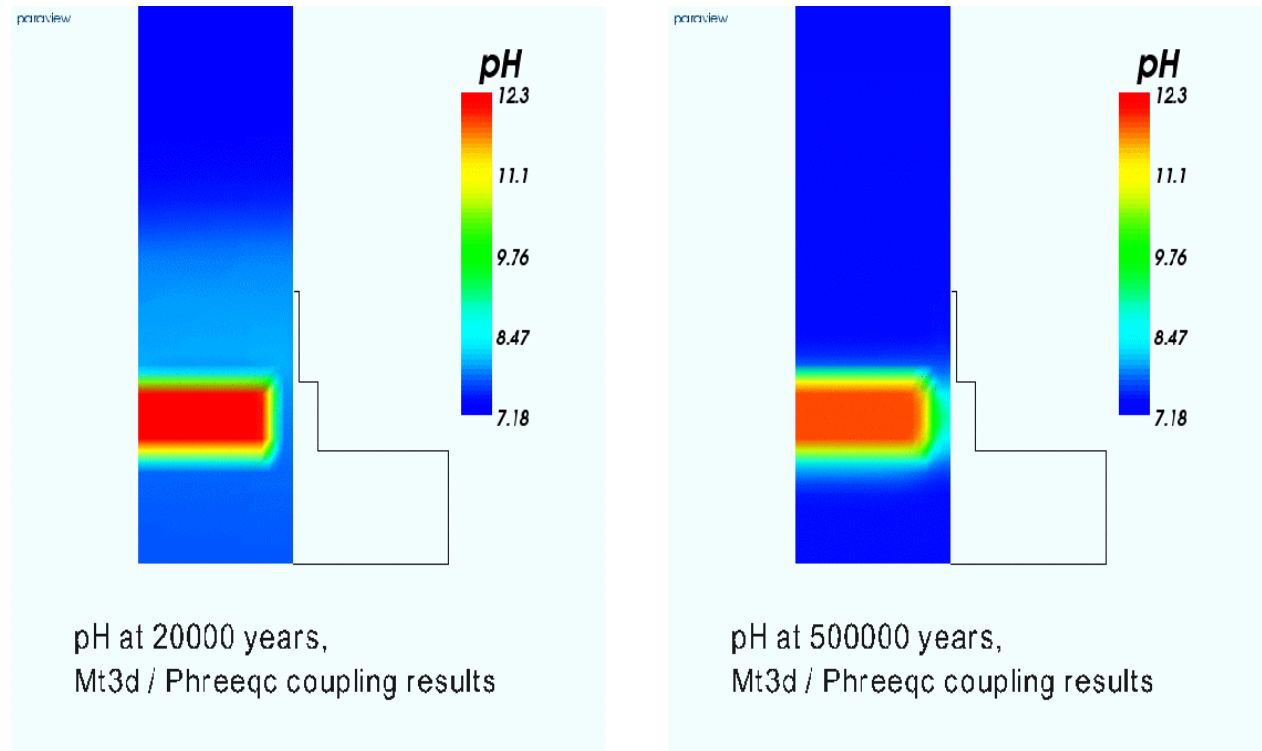
Schémas monotones

Ex : front de précipitation/dissolution

Simulations Alliances : Résultats



- Représentation du pH obtenu sous Alliances à 20000 et 500000 ans

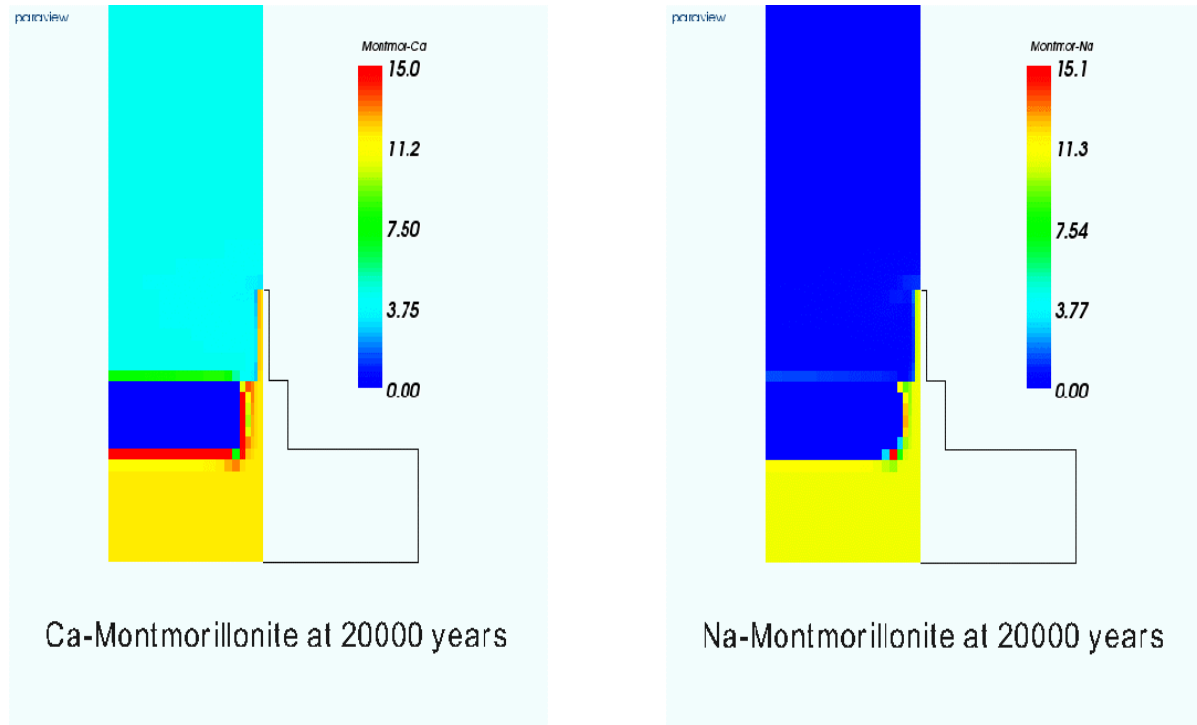


* On constate une propagation du panache alcalin au voisinage immédiat du béton. C'est dans les premiers stades d'évolution du système (0-60000 ans) que l'on trouve l'extension verticale du panache alcalin la plus importante.

Simulations Alliances : Résultats

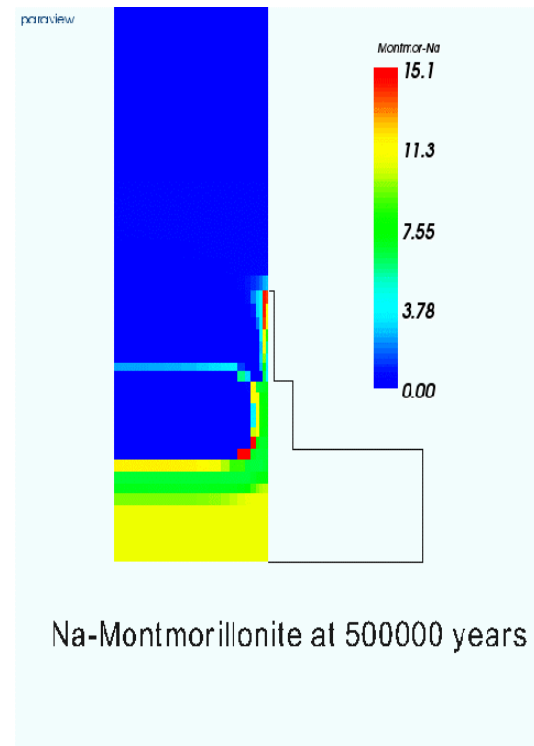
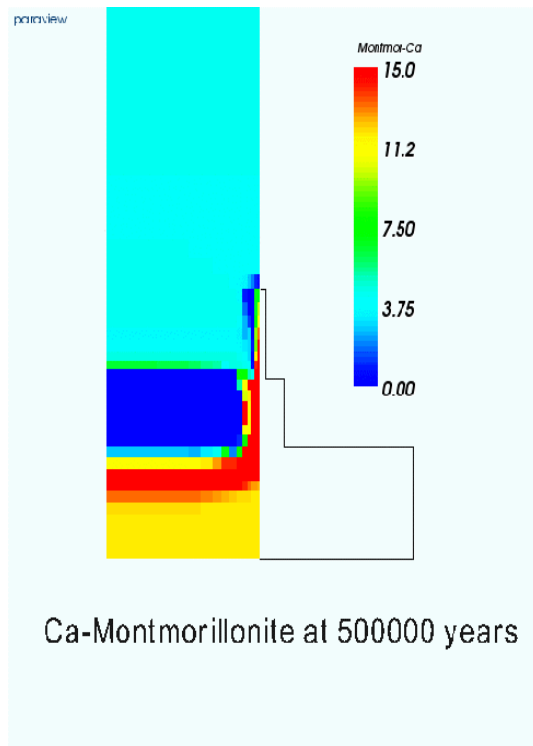


➤ Représentation des montmorillonites à 20000 ans:



On constate un front de réaction depuis les interfaces avec le béton: substitution de la montmorillonite-Na par la montmorillonite-Ca.

➤ Représentation des montmorillonites à 500000 ans:



On constate le même front de réaction depuis les interfaces avec le béton: substitution de la montmorillonite-Na par la montmorillonite-Ca.

La substitution inverse est constatée à l'interface bentonite / Cox



➤ **Intégrer le couplage TC dans la perspective de nouveaux couplages:**

- ✓ Non saturé avec prise en compte éventuelle des variations de porosité
- ✓ Couplage avec un code spécifique de corrosion
- ✓ Intégration d'une équation d'enthalpie associée à un champ de température

➤ **Améliorations de l'algorithme de couplage**

DEA et Thèse de N. Bouillard au CEA DM2S co-encadré par R. Herbin (Univ. Provence) et R. Eymard (Univ. Marne la Vallée)

- ✓ *Amélioration des méthodes de couplage*
- ✓ *Étude des propriétés des problèmes continu et discret dans un cas simple de précipitation/dissolution*