

Modélisation des effets de dissolution et de précipitation en milieux poreux par homogénéisation

Andro Mikelić

LaPCS , UFR Mathématiques
Université Claude Bernard Lyon 1
FRANCE

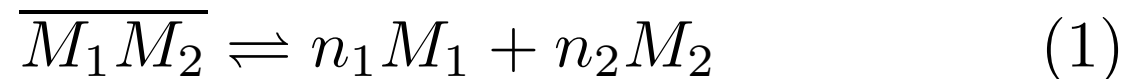
le 27 octobre 2004

- Nous considérons le transport des solutés réactifs dans un milieu poreux, en présence des réactions de précipitation/dissolution. Supposons pour instant que les réactions sont réversibles ” suffisamment rapides ” , i.e. on a des réactions chimiques avec des taux importants comparés aux autres processus où la concentration varie. Dans cette situation on suppose l’existence d’équilibre chimique local en chaque point du système.
- LEA = l’hypothèse d’équilibre local (local equilibrium assumption), dans la classification de Jacob RUBIN (voir

[1] J. Rubin : Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions, Water Resources Research, Vol. 19 (1983), p. 1231-52.)

- Les équations décrivant la chimie sont algébriques, données par l'hypothèse LEA mais totalement **différentes** dans des régions dépendant de la frontière correspondant au déplacement de la solution injectée. On a aussi des effets surfaciques. La modélisation chimique suppose **une frontière libre** régulière entre les régions, ayant la forme d'une surface connexe.

- Exemple : Le milieu contient initialement un cation réactif M_1 et un anion réactif M_3 étant en équilibre avec un solide cristallin $\overline{M_1M_2}$. M_1 et M_2 peuvent précipiter sur les surfaces des pores et former $\overline{M_1M_2}$. Vice versa, le solide cristallin peut se dissoudre. La solution injectée contient un anion inerte M_4 et un cation réactif M_1 . La concentration de M_1 dans la solution injectée est plus petite que la concentration initiale. On a l'équation chimique



- Comme la solution injectée ne contient pas M_2 et la concentration de M_1 est inférieure à la concentration initiale, on aura la dissolution de $\overline{M_1 M_2}$. A cause de la dissolution, on aura 2 régions distincts : La zone I où la substance solide $\overline{M_1 M_2}$ a complètement disparu et la zone II où elle est présente. La dissolution se passe sur l'interface entre les deux zones.

On a, dans les zones I et II,

$$\frac{\partial(\Theta c_4)}{\partial t} = \mathcal{L}c_4 \equiv - \operatorname{div} (D \nabla c_4) + Q \cdot \nabla c_4 \quad (2)$$

où c_i est la concentration (moles par unité de volume d'eau), Q est la vitesse de filtration et D est le

coefficient de dispersion, dépendant de la diffusion moléculaire et de Q . $\Theta = \Theta(p)$ est la saturation d'eau.

- Soit ρ la densité volumique. Comme $\overline{M_1 M_2}$ est immobile dans l'espace, nous avons

$$\frac{\partial(\Theta c_i)}{\partial t} = \mathcal{L}c_i, \quad i = 1, 2 \quad \text{et} \quad \overline{c_{12}^I} = 0 \quad \text{dans I} \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\Theta c_i^{II} + n_i \rho \overline{c_{12}^{II}})}{\partial t} = \mathcal{L}c_i^{II}, \quad i = 1, 2 \quad \text{dans II} \quad (4)$$

$$K_{12} = (\gamma_1 c_1^{II})^{n_1} (\gamma_2 c_2^{II})^{n_2}$$

$$\text{(par la théorie de Debye-Hückel)} \quad (5)$$

+les conditions initiales

+ les conditions aux limites

- Le système (2)-(5) n'est pas complet. Il faut ajouter les conditions déterminant la frontière libre. Elles correspondent au problème de Stefan mono-phasique. Pour le simple modèle 1D la frontière à $t = \tau$ est $x = s(\tau)$ et on a

$$c_i^{II}(s(\tau), \tau) = c_i^I(s(\tau), \tau), \quad (6)$$

provenant de la continuité des potentiels chimiques

$$\mu = \mu^0 + RT \ln(\gamma c) \quad \text{et}$$

$$\begin{aligned} (\Theta(c_i^{II} - c_i^I) + \rho n_i \overline{c}_{12}^{II}) \frac{ds}{dt} = (q_i^{II} - q_i^I) = \\ -D \left(\frac{\partial c_i^{II}}{\partial x} - \frac{\partial c_i^I}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

La condition (7) est une condition de Stefan.

Notons que c_4 est déterminé indépendamment. De plus, la fonction $c = n_2 c_1 - n_1 c_2$ satisfait l'équation (2) et elle est proportionnelle au c_4 . En utilisant cette propriété, dans l'article

[2] C. Willis, J. Rubin : Transport of Reacting Solutes Subject to a Moving Dissolution Boundary: Numerical Methods and Solutions, Water Resources Research, Vol. 23 (1987), p. 1561-1574.

la solution numérique, utilisant l' " enthalpie " formulation avec l'enthalpie $m = \Theta c_1 + n_1 \rho \overline{c_{12}}$, a été présentée.

On trouve l'étude mathématique détaillée du même problème dans l'article

[3] A. Pawell, K.-D. Krannich: Dissolution effects in transport in porous media, SIAM J. Appl. Math., Vol. 56 (1996), p. 89-118.

Dans [3] est présentée la solution numérique par réduction à un système raide des EDO non-linéaires .

DESCRIPTION COMPLÈTE DU MÉCANISME DE LA PRECIPITATION/DISSOLUTION:

Pour $\overline{c_{12}} > 0$ on prend $r(c_1, c_2) = (\gamma_1 c_1)^{n_1} (\gamma_2 c_2)^{n_2} = K$ (la saturation à l'équilibre). Si $r(c_1, c_2) < K$ ou $> K$, on parle de sous-saturation (resp. sur-saturation).

Comme $c_2 = (n_1 c_1 - c)/n_2$, l'équation $r(c_1, c_2) = K$ se réduit à une équation pour c_1 (maintenant appelé la solubilité).

Soit H le graph de Heaviside donné par

$$H(u) = \{1\}, \text{ si } u > 0; \quad H(u) = [0, 1], \text{ si } u = 0$$

$$\text{et } H(u) = \{0\} \text{ pour } u < 0. \quad (8)$$

Alors, la situation générale pour $\overline{c_{12}} \geq 0$ est décrite par

$$0 \leq r(c_1, c_2) \leq K; \quad \overline{c_{12}} > 0 \Rightarrow r(c_1, c_2) = K;$$

$$r(c_1, c_2) < K \Rightarrow \overline{c_{12}} = 0 \quad (9)$$

$$\text{qu'on écrit aussi comme } r(c_1, c_2) \in KH(\overline{c_{12}}) \quad (10)$$

DIFFICULTÉ : Si au lieu de prendre le graph de

Heaviside, on prend la fonction de Heaviside ($H(0) = 0$), la modélisation n'est pas la même. Pour le choix $H(0) = 0$ voir

[4] J.C. Friedly, J. Rubin: Solute Transport With Multiple Equilibrium-Controlled or Kinetically Controlled Chemical Reactions, Water Resources Research, Vol. 28 (1992), p. 1935-1953.

Le transport des solutés avec des réactions de précipitation/dissolution insuffisamment rapides et/ou irréversibles

Au lieu d'utiliser l'équation

$$\rho \frac{\partial \overline{c_{12}}}{\partial t} = \Theta k^* (r(c_1, c_2) - KH(\overline{c_{12}})), \quad (11)$$

où H est la fonction de Heaviside, discontinue à 0, il faut utiliser l'EDO multivoque

$$\rho \frac{\partial \overline{c_{12}}}{\partial t} \in \Theta k^* (r(c_1, c_2) - KH(\overline{c_{12}})), \quad (12)$$

introduite dans

[5] P. Knabner, C.J. van Duijn, S. Hengst: An analysis of crystal dissolution fronts in flows through porous

media. Part 1: Compatible boundary conditions.
Advances in Water Resources, Vol. 18 (1995), p.
171-185.

Cette approche a permis à van Duijn et al de construire les ondes de dissolution qui sont impossibles dans la formulation " classique " de Friedly et Rubin !

Notons que la formulation équivalente au (12) est

$$\rho \frac{\partial \overline{c_{12}}}{\partial t} \in \Theta k^* H(\max\{r(c_1, c_2) - K, \overline{c_{12}}\}) \quad (13)$$

MODÉLISATION DE LA DISSOLUTION ET DE LA PRÉCIPITATION EN MILIEUX POREUX PAR HOMOGENÉISATION

Le modèle présenté a été 1D et obtenu par la modélisation directe.

Néanmoins, la structure des fronts de dissolution/précipitation en milieux poreux est complexe et les modèles 1D sont une idéalisation.

Revenons à notre exemple et au lieu de faire la modélisation macroscopique, écrivons les équation au niveau des pores: Soit Γ_G la surfaces des pores. Nous supposons que le solide cristallin $\overline{M_1 M_2}$ se trouve sur Γ_G (surfaces des grains), comme une couche très mince

et négligeable comparée avec la géométrie des pores. Ce solide peut être soit présent, soit dissout ou pas encore précipité. L'écoulement ne dépend pas de la chimie et la vitesse est considérée comme donnée. Les réactions de précipitation/dissolution sont insuffisamment rapides et on n'est pas à l'équilibre, mais on connaît la cinétique.

Les équations sans dimension dans les pores pour les concentrations $c = n_2 c_1 - n_1 c_2$, c_1 et $\overline{c_{12}}$, normalisées, sont données par:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} (\vec{q}c - D\nabla c) = 0, \quad (14)$$

$$D\nabla c \cdot \vec{\nu} = 0 \quad \text{sur } \Gamma_G \quad (15)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} + \operatorname{div} (\vec{q}c_1 - D\nabla c_1) = 0, \quad (16)$$

$$-D\nabla c_1 \cdot \vec{\nu} = \varepsilon n_1 \partial_t \overline{c_{12}} \quad \text{sur } \Gamma_G \quad (17)$$

$$\partial_t \overline{c_{12}} = k(r(c_1, c) - w) \quad \text{sur } \Gamma_G \quad (18)$$

$$w \in H(\overline{c_{12}}) \quad \text{sur } \Gamma_G \quad (19)$$

+les conditions initiales

+ les conditions aux limites,

où ε est la taille caractéristique des pores.

Ce système a été étudié dans la prépublication

[6] C.J. van Duijn, I. S. Pop: Crystal dissolution and precipitation in porous media: pore scale analysis, TU Eindhoven, Pays-Bas, 2003

Une attention particulière a été consacrée aux écoulements dans un réseau de pores parallèles (tubes minces). En utilisant l'analyse asymptotique, on trouve que le système (14)-(19) devient le modèle 1D

$$\partial_t(U + n_1 V) + Q\partial_x U = D\partial_{xx} U \quad (20)$$

$$\partial_t V = k(r(U) - W), \quad W \in H(V) \quad (21)$$

Le front de dissolution qui s'est trouvé sur la surface des pores, devient défini sur le domaine efficace !

Le comportement efficace pour des grands nombres de Péclet et Damkohler est étudié dans les prépublications

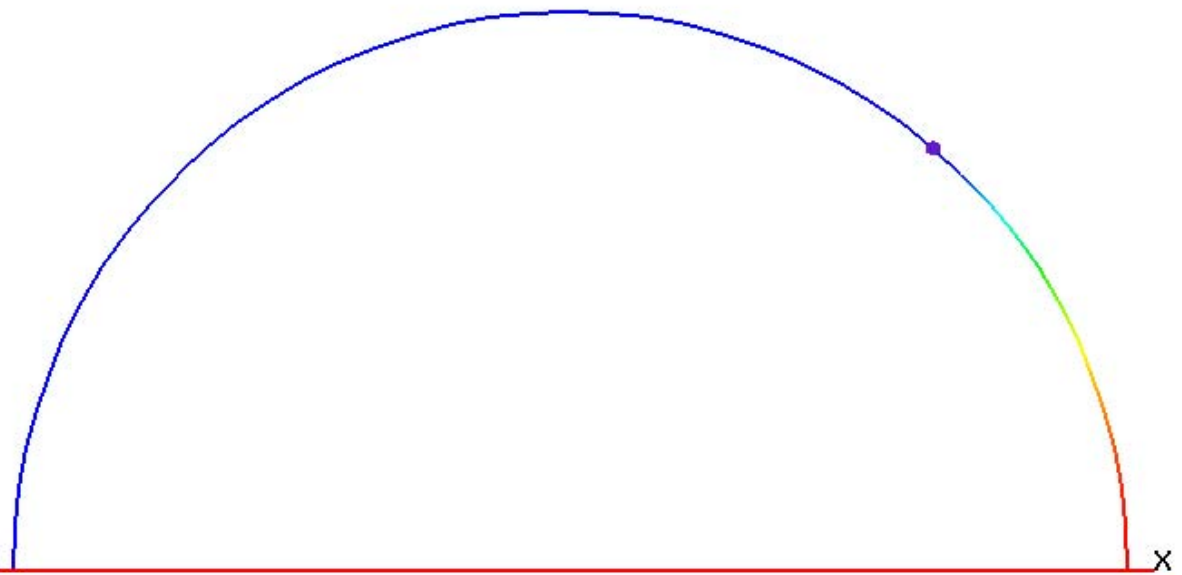
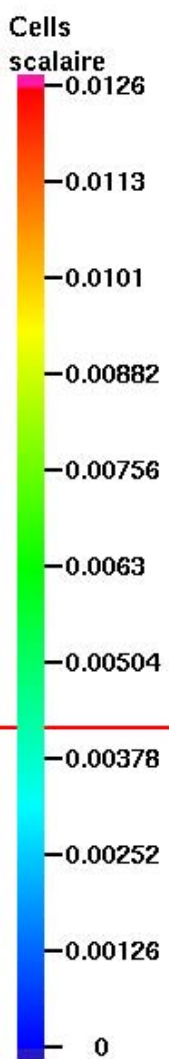
[7] C.J. van Duijn, A. Mikelić , I. S. Pop : A Mathematically Rigorous Justification of the Taylor's Dispersion, prépublication, TU Eindhoven, novembre 2003.

[8] C.J. van Duijn, A. Mikelić , I. S. Pop : Upscaling of the crystal dissolution and precipitation in porous media for large Péclet and Damkohler's numbers. prépublication, TU Eindhoven, octobre 2004.

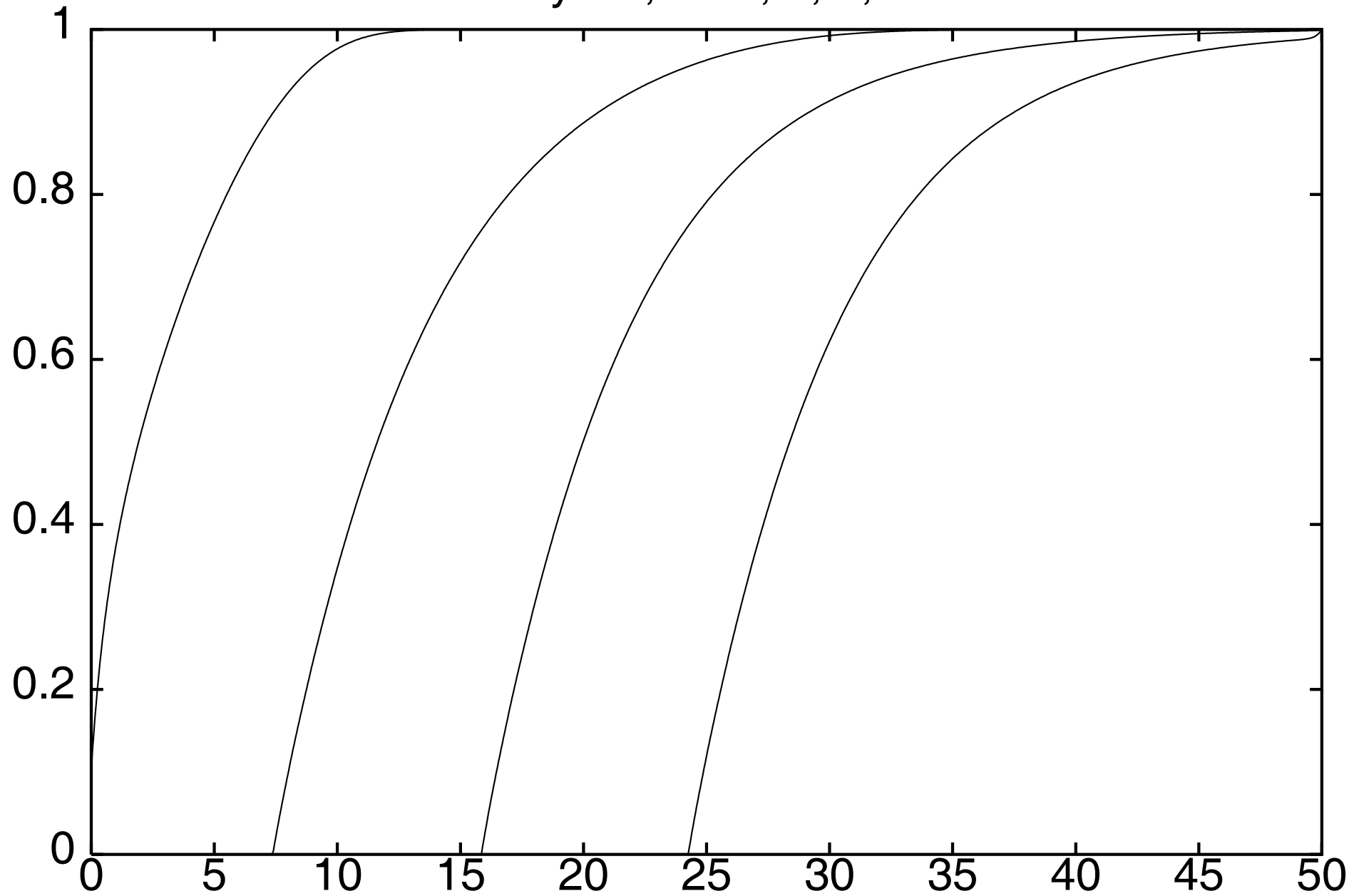
La simulation numérique des fronts de dissolution a été fait par **Thierry Clopeau** et **Vincent Devigne** et les films avec leurs simulations de la

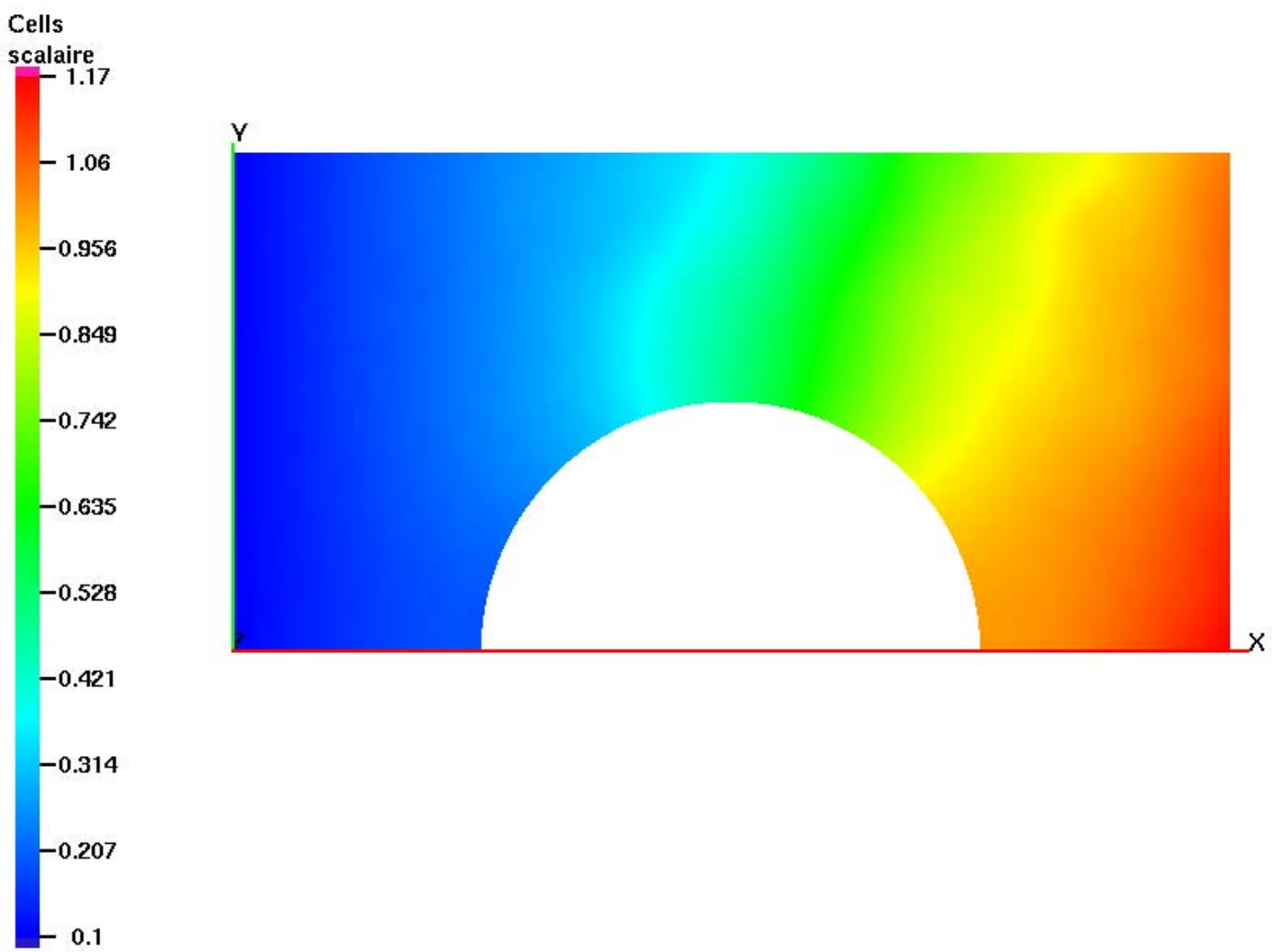
dissolution/précipitation dans un pore suivent. Pour les détails voir:

[9] V.M. Devigne, C.J. van Duijn, I. S. Pop, T. Clopeau:
Numerical analysis of flow, transport and chemical
processes in a porous medium, en préparation.



Crystal, $t = 1, 3, 5, 7$





Cation at $t = 3$, $\varepsilon = 1/50$

