

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



N° D'ORDRE :  
N° DE SÉRIE :

UNIVERSITÉ MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'INGÉNIEUR  
DÉPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE

## THÈSE

pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR ES-SCIENCES**  
Spécialité : **Génie des Procédés**  
présentée et soutenue publiquement par

**Ouacil SAOULI**

Titre:

**Simulation du transport de solutés réactifs  
en milieux poreux hétérogènes**

### Jury

<i>M<sup>r</sup></i> <b>A. H. MENIAI,</b>	Pr. à l'université Mentouri de Constantine	Président du jury
<i>M<sup>r</sup></i> <b>S. NACEF,</b>	Pr. à l'université Ferhat Abbes de Sétif	Examineur
<i>M<sup>r</sup></i> <b>L. BENCHEIKH,</b>	Pr. à l'université Ferhat Abbes de Sétif	Examineur
<i>M<sup>lle</sup></i> <b>S. SEMRA,</b>	M. C. à l'université Mentouri de Constantine	Examinatrice
<i>M<sup>r</sup></i> <b>M. KERN,</b>	D. R. à l'INRIA Rocquencourt	Invité
<i>M<sup>r</sup></i> <b>J. JAFFRÉ,</b>	D. R. à l'INRIA Rocquencourt	Co-directeur de thèse
<i>M<sup>r</sup></i> <b>M. BENCHEIKH LEHOCINE,</b>	Pr. à l'université Mentouri de Constantine	Directeur de thèse

# Remerciements

Le travail de recherche qui a fait l'objet de ce mémoire est le fruit d'une collaboration entre le laboratoire LIPE(Laboratoire d'Ingénierie des Procédés d'Environnement ) à l'UMC de constantine et le projet Estime à l'INRIA Rocquencourt.

Je commence par remercier vivement mes directeurs de thèse Messieurs Mossaab BENCHEIKH LEHOCINE, Professeur au département de Chimie Industrielle et Jérôme JAFFRE Directeur de Recherche à l'INRIA Rocquencourt pour m'avoir guidé, conseillé et encouragé.

Je tiens particulièrement à remercier Michel Kern qui a joué un rôle très important dans réalisation de ce travail. Je tiens également un remerciement spécial à Abdssalam Hassen MENIAI pour son aide.

Je profite de cette page pour remercier l'ensemble des membres de l'équipe Estime(François Clément, Nathalie Bonte, Jean-Charles Gilbert, ...)

Finalement, je remercie mes parents, mes frères, mes soeurs et amis, tout particulièrement ma femme pour leur soutien constant.

# Table des matières

Remerciements . . . . .	iii
Table des matières . . . . .	v
Listes des symboles et notations . . . . .	ix
Table des figures . . . . .	xi
Liste des tableaux . . . . .	xiii
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Ecoulement et transport en milieu poreux</b>	<b>3</b>
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Propriétés du milieu poreux . . . . .	3
1.2.1 La granulométrie . . . . .	3
1.2.2 La porosité . . . . .	4
1.2.3 La surface spécifique . . . . .	5
1.2.4 La perméabilité . . . . .	5
1.2.5 Caractéristiques physiques d'un milieu poreux . . . . .	5
1.2.6 Volume élémentaire représentatif . . . . .	6
1.3 Equations de transfert . . . . .	8
1.3.1 Equation de mouvement . . . . .	8
1.3.2 L'équation de conservation de la masse . . . . .	11
1.3.3 Equation de transport . . . . .	12
1.3.4 Mécanisme de convection(ou advection) . . . . .	13
1.3.5 Mécanisme de dispersion . . . . .	14
1.3.6 Equation de transfert de soluté . . . . .	19
1.4 Couplage hydrodynamique-transport . . . . .	20
1.5 Conclusion . . . . .	20
<b>2 Méthode de résolution</b>	<b>21</b>
2.1 Introduction . . . . .	21
2.2 Discrétisation de la loi de Darcy . . . . .	23
2.3 Discrétisation de l'équation de transport . . . . .	24
2.4 Séparation d'opérateurs . . . . .	26
2.4.1 Traitement de la convection . . . . .	27

2.4.2	Traitement de la dispersion . . . . .	28
2.5	Conclusion . . . . .	29
<b>3</b>	<b>Modélisation d'un système chimique</b>	<b>31</b>
3.1	Introduction . . . . .	31
3.2	Réactions équilibrées . . . . .	32
3.2.1	Présentation . . . . .	32
3.2.2	Réactions . . . . .	32
3.2.3	Loi d'action de la masse . . . . .	34
3.2.4	Loi de conservation . . . . .	34
3.3	Résolution du système chimique . . . . .	35
3.4	Conclusion . . . . .	35
<b>4</b>	<b>Couplage transport-chimie</b>	<b>37</b>
4.1	Introduction . . . . .	37
4.2	Méthodes de couplage . . . . .	37
4.2.1	Méthodes séquentielles . . . . .	38
4.2.2	Méthode globale implicite GIA . . . . .	40
4.3	Système couplé . . . . .	40
4.4	Méthode du point fixe . . . . .	41
4.5	Le code lifeV . . . . .	41
4.5.1	Structure générale du code de calcul . . . . .	41
4.5.2	Préparation du maillage . . . . .	42
4.6	Conclusion . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Résolution de l'équation de transport en 1D</b>	<b>43</b>
5.1	Introduction . . . . .	43
5.2	Transport inerte . . . . .	44
5.2.1	Discrétisation en espace . . . . .	44
5.2.2	Schéma implicite en convection et dispersion . . . . .	46
5.2.3	Schéma implicite en dispersion et explicite en convection . . . . .	47
5.2.4	Splitting : Méthode de décomposition d'opérateurs . . . . .	48
5.3	Transport réactif . . . . .	51
5.3.1	Schéma implicite en convection et dispersion . . . . .	52
5.3.2	Schéma implicite en dispersion et explicite en convection . . . . .	52
5.3.3	Splitting : Méthode de décomposition d'opérateurs . . . . .	53
5.3.4	Algorithme de résolution . . . . .	53
5.4	Résultats numériques . . . . .	53
5.4.1	Transport en milieu poreux homogène . . . . .	53
5.4.2	Transport en milieu poreux hétérogène . . . . .	61
5.5	Conclusion . . . . .	62

<b>6</b>	<b>3-D Reactive transport modeling in porous media</b>	<b>65</b>
6.1	abstract . . . . .	65
6.2	Introduction . . . . .	65
6.3	Flow equations . . . . .	66
6.4	Transport equations . . . . .	68
6.5	Chemistry equations . . . . .	70
6.6	The transport chemistry coupled system . . . . .	72
6.7	Numerical results . . . . .	73
6.7.1	Transport of an inert solute . . . . .	73
6.7.2	Reactive transport in a homogeneous domain . . . . .	75
6.7.3	Reactive transport in a heterogeneous domain . . . . .	78
6.8	Conclusion . . . . .	80
	<b>Conclusion générale</b>	<b>81</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>83</b>
<b>A</b>	<b>Équation de transport en 1D cas homogène</b>	<b>89</b>
1.1	Le modèle . . . . .	89
1.1.1	Schéma totalement implicite en convection et en dispersion . . .	89
1.1.2	Schéma explicite en convection et implicite en dispersion . . . .	90
1.1.3	Splitting : implicite en dispersion et explicite en convection . . .	91
1.1.4	La solution analytique . . . . .	92

# Listes des symboles et notations

$c, C$	la concentration	$[M.L^{-3}]$
$d, d_{10}$	les diamètres du grain et diamètre efficace respectivement	$[L]$
$D_m, D_e$	les coefficients de diffusion moléculaire et effectif respectivement	$[L^2.T^{-1}]$
$D_c$	le coefficient de dispersion mécanique	$[L^2.T^{-1}]$
$D$	le coefficient de dispersion hydrodynamique	$[L^2.T^{-1}]$
$f$	le terme puits/sources de l'équation de continuité	$[T^{-1}]$
$g$	la gravité	$[LT^{-2}]$
$h$	le pas d'espace dans le cas unidirectionnel	$[L]$
$k$	la perméabilité intrinsèque	$[L^2]$
$\mathbf{K}$	le tenseur de conductivité hydraulique	$[L.T^{-1}]$
$p$	la charge hydraulique	$[L]$
$P$	la pression	$[M.L^{-1}.T^{-2}]$
$R$	le terme sources/puits de l'équation de transport	$[M.T^{-1}]$
$S$	le coefficient d'emmagasinement	$[L^{-1}]$
$\mathbf{u}$	vitesse de Darcy	$[L.T^{-1}]$
$U$	le coefficient d'uniformité	$[-]$
$z$	la hauteur	$[L]$
$\alpha_L, \alpha_T$	la dispersivité longitudinale et transversale respectivement	$[L]$
$\mu$	la viscosité dynamique du fluide	$[M.L^{-1}.T^{-1}]$
$\rho$	la masse volumique du fluide	$[M.L^{-3}]$
$\omega$	la porosité du milieu poreux	$[-]$
$\Delta t$	le pas de temps de dispersion	$[T]$
$\Delta t_c$	le pas de temps de convection	$[T]$

# Table des figures

1.1	Courbe granulométrique cumulative. Calcul du diamètre efficace, $d_{10}$ et du diamètre $d_{60}$ . . . . .	4
1.2	Isotropie (a) et anisotropie (b, c, d). Homogénéité (b, c) et hétérogénéité (d). . . . .	6
1.3	Volume élémentaire d'un milieu poreux. . . . .	7
1.4	Dimensions d'un VER. . . . .	8
1.5	Quelques phénomènes physico-chimiques. . . . .	12
1.6	Processus de l'étalement et de dilution causés par la dispersion hydrodynamique. . . . .	14
1.7	Mouvement brownien des molécules. . . . .	15
1.8	Hétérogénéité du champ d'écoulement à l'échelle microscopique. . . . .	16
1.9	Evolution du coefficient de dispersion hydrodynamique $D$ en fonction de la valeur du nombre de Péclet, $Pe = \frac{\mathbf{u}\Delta x}{D}$ . . . . .	18
4.1	Schéma SNIA. . . . .	38
4.2	Schéma SSSA. . . . .	39
4.3	Schéma SIA. . . . .	39
5.1	Discrétisation du domaine $\Omega$ . . . . .	45
5.2	Dispersion pure. . . . .	54
5.3	Convection pure. . . . .	55
5.4	Influence de la dispersion. . . . .	56
5.5	Influence du nombre de Courant CFL. . . . .	56
5.6	Influence du nombre de Péclet : $Pe = 1$ . . . . .	57
5.7	Influence du nombre de Péclet : $Pe=10$ . . . . .	58
5.8	Colonne utilisée pour l'étude de l'adsorption en mode dynamique . . . . .	59
5.9	Courbe de rupture (fonction du volume) de l'ion $Cu^{+2}$ pour différents débits. . . . .	60
5.10	Courbe de rupture de l'ion $Cu^{+2}$ pour différents débits . . . . .	61
5.11	Représentation du milieu hétérogène . . . . .	61
5.12	Evolution de la concentration dans le cas hétérogène à différents temps. . . . .	62

6.1	Sketch of the domain of calculation. . . . .	74
6.2	Comparison between analytical and calculated concentrations : vertical cross sections along $y = 20$ . . . . .	74
6.3	Comparison between analytical (black) and numerical (red) solutions. . . . .	75
6.4	Vertical cross-sections along $y = 20$ of concentrations of $\text{Ca}^{2+}$ (a), $\text{Na}^+$ (b), $\text{Cl}^-$ (c), $\text{K}^+$ (d), at time $t = 35$ days. . . . .	77
6.5	Concentration profiles of $\text{K}^+$ (black), $\text{Cl}^-$ (blue), $\text{Ca}^{2+}$ (green), $\text{Na}^+$ (red) after 35 days. . . . .	77
6.6	The domain of calculation. . . . .	78
6.7	Vertical cross sections of the pressure and of the velocity modulus along $y = 0.5$ . . . . .	79
6.8	Evolution of $\text{Ca}^{2+}$ concentration with time. . . . .	80

# Liste des tableaux

1.1	Principaux processus physico-chimiques auxquels sont soumis les solutés dans les milieux poreux. . . . .	12
1.2	Impact des processus physico-chimiques sur le transport de soluté dans un milieu poreux. . . . .	13
3.1	Tableau de Morel pour un système général. . . . .	33
5.1	Paramètres utilisés pour les deux domaines. . . . .	62
6.1	Morel's table for chemical system. . . . .	71
6.2	Error $\ c - c_h\ $ and convergence rate $\alpha$ with respect to the mesh size in space and to the Peclet number $Pe$ . . . . .	75
6.3	Morel's table. . . . .	76
6.4	Characteristics of the media A and B. . . . .	78

# Introduction

Ce mémoire est consacré à la simulation du transport de solutés réactifs en milieux poreux hétérogènes. Ce phénomène intervient dans différents domaines des sciences et de l'ingénierie :

- Génie des procédés : réacteurs hétérogènes, méthodes de séparation (filtres, membranes),
- Hydrologie/Hydrogéologie : écoulement souterrain, décontamination de sol, enfouissement de déchets radioactifs, stockage du  $CO_2$ , ...,
- Ingénierie chimique et mécanique : pile à combustible, cellule photovoltaïque, combustion en milieux poreux,
- Agriculture : transport de polluant, irrigation, (bio)réacteur, (bio)filtration, séchage,
- Matériaux industriels : mousse, fibre de verre et matériaux composites, brique, béton.

Il devient désormais indispensable de s'intéresser au transport de ces espèces chimiques et à sa modélisation en prenant en compte non seulement les processus hydrodynamiques dans les milieux hétérogènes mais aussi les différentes interactions physico-chimiques (impliquant l'ensemble des espèces présentes dans les différentes phases liquide et/ou solide).

Les phénomènes physico-chimiques et biochimiques constituent l'ensemble des réactions d'échange. Pour rendre compte de la réactivité des solutés, aux équations de conservation de la matière (transport) sont associées les équations décrivant les lois d'équilibre thermodynamique ou d'évolution cinétique des différentes espèces présentes en solution ou fixées sur les surfaces.

Le devenir d'un soluté dépend donc en premier lieu des caractéristiques de l'écoulement et le transport. Une approximation précise du champ de vitesse est donc nécessaire. Les méthodes numériques classiques, qui approchent dans un premier temps la charge hydraulique (pression) et en déduisant ensuite la vitesse en dérivant cette charge, mènent parfois à des résultats insatisfaisants, notamment en milieu hétérogène. Les méthodes des éléments finis mixtes ont l'avantage d'approcher la charge et

la vitesse simultanément, avec le même ordre de convergence.

La première étape dans cette démarche de modélisation consiste à caractériser le domaine d'étude, le milieu poreux, puis à développer les équations permettant de représenter son état et son évolution. Le premier chapitre présente, entre autre, les équations exprimant les principes de conservation de la masse des espèces chimiques et de la quantité de mouvement dans ce milieu.

Du fait de l'orientation déterministe de la modélisation, la seconde étape porte sur la résolution mathématique du système d'équations. En raison des relations généralement non linéaires entre variables, les équations sont résolues numériquement. Après un récapitulatif des différentes méthodes de résolution et de leurs particularités, le deuxième chapitre définit le problème direct et énonce les résultats attendus. Les méthodes numériques utilisées dans ce contexte se sont largement diversifiées à partir des méthodes de types différences finies (DF), volumes finis (VF) et éléments finis (EF). Après avoir motivé notre choix en faveur des éléments finis mixtes couplées avec les volumes finis, cette méthode est présentée en détails.

La troisième étape est une présentation de la modélisation du système chimique sous forme mathématique. Cette modélisation consiste à décrire la composition des différentes espèces dans le fluide et les réactions chimiques qui peuvent se produire entre ces constituants. Il faut également définir comment modéliser ces réactions afin de les inclure dans les équations de transport qui débouche alors sur un système couplé.

La quatrième étape est consacrée à l'étude de plusieurs algorithmes de résolution du système couplé. Les deux grandes catégories de solution sont soit des méthodes globales (résolution simultanée), soit des méthodes séquentielles (résolution séparée). Cette partie présente aussi l'algorithme de résolution par la méthode du point fixe basée sur l'approche de séparations d'opérateurs.

Finalement, on présente l'ensemble des résultats numériques obtenus dans le cas 1D et 3D. On s'intéresse dans le cinquième chapitre à la résolution de l'équation de transport en 1D par la méthode des VF et à l'étude des schémas suivants :

1. implicite en convection et dispersion ;
2. explicite en convection et implicite en dispersion ;
3. splitting.

Le sixième chapitre présente les résultats numériques pour la cas du transport réactif en 3D dans un milieu poreux hétérogène.

Une conclusion propose quelques pistes pour poursuivre ce travail. L'Annexe A contient une résolution de l'équation de transport inerte en 1D en milieu poreux homogène par la méthode des différences finies.

# Chapitre 1

## Écoulement et transport en milieu poreux

### 1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous décrivons quelques notions fondamentales liées à la description d'un milieu poreux et au transport de solutés réactifs à travers ce milieu. L'objectif est de rappeler l'origine des équations que nous allons traiter dans la suite de ce travail. Ces équations sont dérivées principalement par applications des lois physiques de transfert de masse et de quantité de mouvement. Le processus d'écoulement est gouverné par les relations issues de la loi de Darcy et de l'équation de continuité. Le transport de masse des solutés met en jeu des phénomènes physiques (Convection, dispersion hydrodynamique) ou chimique (diffusion moléculaire, adsorption/désorption, précipitation/dissolution ...etc).

### 1.2 Propriétés du milieu poreux

Le milieu poreux est un assemblage de grains ou particules solides entre lesquels existent des vides : les pores. La caractérisation du milieu poreux se base sur les caractéristiques géométriques de ces grains et pores ainsi que sur leur capacité à véhiculer ou laisser passer des fluides. Nous allons ainsi définir les notions de granulométrie, porosité, surface spécifique et enfin de perméabilité.

#### 1.2.1 La granulométrie

L'analyse granulométrique permet non seulement d'accéder à la géométrie du milieu mais également de classer quantitativement les milieux poreux et de calculer des paramètres granulométriques. Les dimensions des grains s'étalent sur toute une gamme, en général continue. L'analyse granulométrique a ainsi pour but de trier par tamisage

les grains en fourchettes de diamètres conventionnels. Le couple de données granulométriques, diamètre et poids, obtenu après tamisage, est porté sur un graphique constituant la courbe granulométrique cumulative (Figure 1.1).

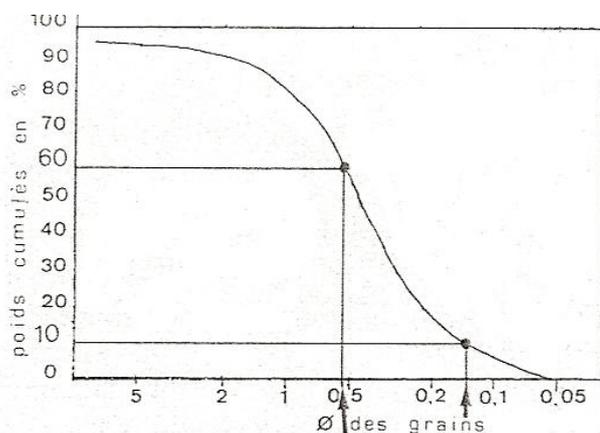


FIG. 1.1 – Courbe granulométrique cumulative. Calcul du diamètre efficace,  $d_{10}$  et du diamètre  $d_{60}$ .

Cette courbe permet de calculer notamment deux paramètres : le diamètre efficace et le coefficient d'uniformité.

Le diamètre efficace ou diamètre moyen  $d_{10}$  (en mm) est la valeur lue en abscisses correspondant au pourcentage de 10% en poids cumulé.

Le coefficient d'uniformité  $U$  est calculé par l'expression :

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}}$$

Par convention, si  $U$  est compris entre 1 et 2, la granulométrie est dite uniforme [21].

### 1.2.2 La porosité

Le milieu poreux est un milieu composé d'une matrice solide et d'un espace vide pouvant être occupé par un ou plusieurs fluides. De plus sa géométrie doit respecter les propriétés suivantes :

- les espaces vides du milieu poreux doivent être interconnectés (l'écoulement est possible et tous les espaces vides sont susceptibles d'être occupés par les fluides) ;
- les dimensions de l'espace vide sont grandes devant le libre parcours moyen des molécules du fluide ;
- les dimensions de l'espace vide sont suffisamment petites pour que l'écoulement soit contrôlé par les forces visqueuses.

La porosité du milieu poreux  $\omega$  est exprimé par le rapport du volume des pores  $V_p$  au volume total  $V_T$  :

$$\omega = \frac{V_p}{V_T}$$

La porosité varie donc entre 0 (solide plein) et 1 (volume complètement vide).

### 1.2.3 La surface spécifique

La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains soit à l'unité de volume de l'échantillon (surface volumique), soit à l'unité de masse (surface massique) du solide. Elle s'exprime respectivement en  $L^2/L^3$  ou en  $L^2/M$ . C'est un des principaux facteurs des actions physicochimiques d'interface fluide/grain (phénomènes d'adsorption). La surface spécifique croit fortement lorsque le diamètre des grains diminue.

### 1.2.4 La perméabilité

La perméabilité d'un milieu poreux, notée  $k$ , caractérise l'aptitude de se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient pression. Cette constante caractéristique d'un milieu poreux, dépend de la forme des grains, de la porosité et de la connectivité des pores [64]. Donc, indépendante des caractéristiques du fluide. Elle représente le volume de fluide traversant en une unité de temps, sous l'effet d'une unité de gradient de pression une unité de section orthogonale à la direction d'écoulement. Elle s'exprime en  $L^2$ .

Une corrélation généralement de la forme  $k = N \cdot d_{10}^2$  qui permet le calcul de la perméabilité d'un milieu poreux [21].

avec,  $N$ , un facteur de forme, sans dimension, regroupant la porosité et la tortuosité  $\tau$  qui représente le caractère non rectiligne des trajectoires ( $N \propto \frac{\omega}{\tau}$ ).

D'autres équations qui calculent la perméabilité, citons par exemple celle tirée du modèle de Kozeny-Carman [26] où le milieu poreux est assimilé à un ensemble de tubes dont la section est à priori considérée comme constante. Le diamètre de ces tubes est le diamètre des pores. Cette équation s'écrit :

$$k = \frac{\omega^3 \cdot d^2}{180 \cdot (1 - \omega)^2}$$

### 1.2.5 Caractéristiques physiques d'un milieu poreux

Le milieu poreux présente deux couples de caractéristiques physiques [21] :

- isotropie ou anisotropie ;
- homogénéité ou hétérogénéité.

– *Isotropie ou anisotropie :*

Un milieu est dit isotrope lorsque ses caractéristiques physiques (granulométrie en particulier) sont constantes dans les trois directions de l'espace. Dans le cas contraire, il est anisotrope.

– *Homogénéité ou hétérogénéité :*

Un milieu est homogène lorsqu'il présente, en tous points dans le sens de l'écoulement, des caractéristiques physiques constantes. dans le cas contraire, le milieu est hétérogène.

Un milieu poreux homogène peut être isotrope ou anisotrope. Un milieu poreux hétérogène est toujours anisotrope Figure 1.2.

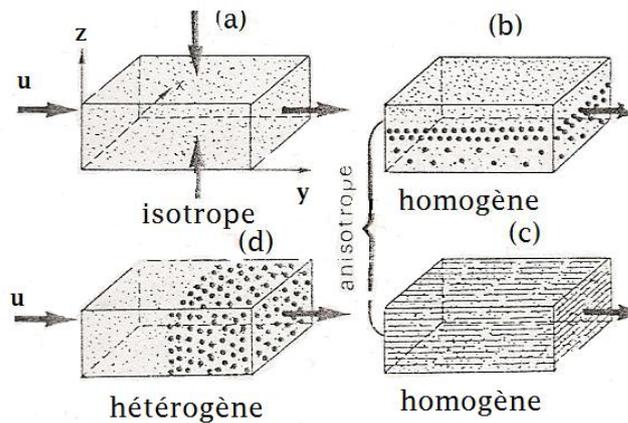


FIG. 1.2 – Isotropie (a) et anisotropie (b, c, d). Homogénéité (b, c) et hétérogénéité (d).

### 1.2.6 Volume élémentaire représentatif

Les milieux poreux sont caractérisés par une extrême complexité de la distribution des pores, irrégulière, aussi bien en forme qu'en taille. Ainsi si en théorie, il est possible de décrire ce système à l'échelle du pore, du fait de cette forte hétérogénéité, une telle description se révèle vite utopiste lorsque la taille du système augmente et que de plus en plus de volumes poreux sont mis en jeu. Par conséquent, il est nécessaire d'approximer le système par un autre plus facile à utiliser.

Les propriétés physiques qui caractérisent le milieu poreux peuvent être définies à l'aide de la notion de volume élémentaire représentatif (VER) [11] ou théorie de continuité (Figure 1.3). Dans cette théorie le système physique réel discret est remplacé par un

système continu dans lequel les propriétés physiques le décrivant varient continuellement dans l'espace. La théorie de continuité repose sur l'hypothèse qu'un système physique réel peut être approximé par un système dans lequel les variations dans l'espace des propriétés étudiées sont suffisamment lisses pour permettre l'utilisation de calculs différentiels pour décrire le processus s'y déroulant.

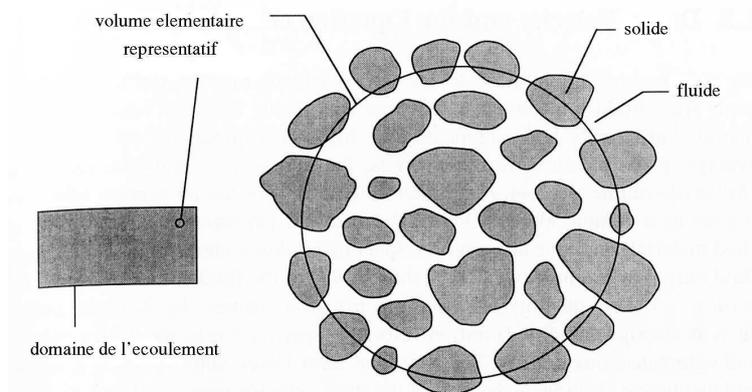


FIG. 1.3 – Volume élémentaire d'un milieu poreux.

Dans la représentation continue du milieu poreux, les variables décrivant le milieu, discontinues à l'échelle microscopique, sont remplacées par des fonctions continues à l'échelle macroscopique. La valeur de chaque variable physique affectée à un point mathématique dans l'espace continu est obtenue en moyennant la propriété physique vraie sur un volume élémentaire représentatif (VER). La caractéristique essentielle d'un VER est qu'il correspond localement aux propriétés du système.

Les dimensions du VER dépendent de la propriété étudiée Figure 1.4 et sont généralement plus grandes que à la taille du grain, pour pouvoir définir une propriété moyenne globale avec l'assurance d'une fluctuation négligeable d'un pore à l'autre. Cependant ces dimensions sont petites par rapport à la longueur caractéristique sur laquelle les quantités considérées varient.

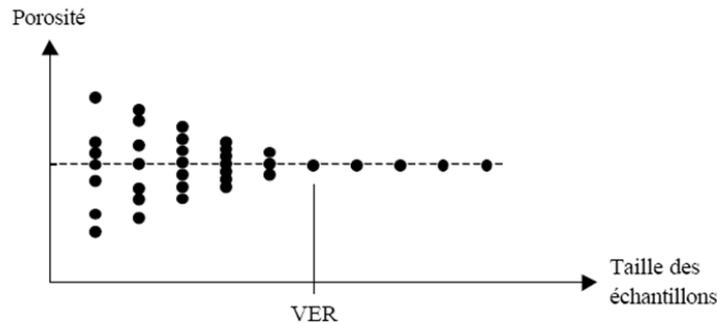


FIG. 1.4 – Dimensions d'un VER.

Le modèle continu s'oppose au modèle discret dans lequel le milieu est traité comme une succession de sub-systèmes connectés entre eux. Chaque élément a ses propres paramètres. Nous nous placerons dans la suite du travail dans les conditions de continuité.

### 1.3 Equations de transfert

L'élaboration d'équations mathématiques décrivant les processus d'écoulement et de transport dans les milieux poreux peut se faire à partir du principe fondamental de conservation de la masse de soluté. Etant donné un VER du milieu poreux, l'équation générale de conservation de masse pour ce volume peut être exprimée sous la forme :

$$\{masse\ entrante\} - \{masse\ sortante\} + \{masse\ produite/consommée\} = \{masse\ accumulée\} \quad (1.1)$$

Pour obtenir une équation différentielle décrivant l'écoulement ou le transport, ce bilan de conservation de masse (ou équation de continuité) peut être combiné avec une expression mathématique du processus correspondant [11].

#### 1.3.1 Equation de mouvement

Le mouvement des fluides en milieu poreux est gouverné par les principes de conservation de la quantité de mouvement. A l'échelle microscopique, la conservation de quantité de mouvement s'exprime par les équations de Navier-Stokes pour un écoulement laminaire d'un fluide Newtonien. Pour prendre en considération la friction entre le fluide et le solide, le modèle de Brinkman-Forchheimer (équation (1.2)) est largement

utilisé pour simuler les écoulements en milieux poreux [9].

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega \rho \mathbf{u}_p}{\partial t} + \nabla(\omega \rho \mathbf{u}_p \mathbf{u}_p) &= -\omega \nabla P + \omega \mu \nabla^2 \mathbf{u}_p + \omega \mathbf{F} \\ F &= -\frac{\mu \mathbf{u}}{k} - \beta \rho \mathbf{u}^2 \end{aligned} \quad (1.2)$$

où,

- $\mathbf{u}_p$  la vitesse interstitielle (pore velocity),  $[LT^{-1}]$ ;
- $\mathbf{u}$  la vitesse superficielle(= $\omega \mathbf{u}_p$ ),  $[LT^{-1}]$ ;
- $P$  la pression globale(= $P + \rho g z$ ),  $[ML^{-1}T^{-2}]$ ;
- $P$  la pression statique,  $[ML^{-1}T^{-2}]$ ;
- $\rho$  la masse volumique du fluide,  $[ML^{-3}]$ ;
- $\mu$  la viscosité,  $[ML^{-1}T^{-1}]$ .
- $\mathbf{F}$  la force de friction,  $[MLT^{-2}]$ ;
- $\beta$  le facteur de turbulence,  $[L^{-1}]$ ;
- $g$  la gravité,  $[LT^{-2}]$ ;
- $z$  la hauteur,  $[L]$ ;

Le nombre de Reynolds dans le cas de l'écoulement en milieu poreux constitué de particule sphérique est donné par [26] :

$$Re = \frac{\rho \mathbf{u} d_p}{6\mu(1 - \omega)}$$

En régime d'écoulement laminaire  $Re \leq 2$ (les forces d'inertie ( $\nabla(\omega \rho \mathbf{u}_p \mathbf{u}_p)$ ) et ( $\beta \rho \mathbf{u}^2$ ), négligeables devant les forces visqueuses ( $\omega \mu \nabla^2 \mathbf{u}_p$ ) ) et si on néglige les forces visqueuses dans le fluide devant les forces de friction entre le fluide et le solide( $\frac{\mu \mathbf{u}}{k}$ ), l'équation (1.2) en régime permanent devient

$$0 = -\omega \nabla P - \omega \frac{\mu \mathbf{u}}{k} \quad (1.3)$$

Ce qui donne après arrangement :

$$\mathbf{u} = -\frac{k}{\mu} \nabla (P + \rho g z). \quad (1.4)$$

Cette équation est connue sous le nom de la loi de Darcy [11]. Pour que la loi de Darcy soit valide, il faut que l'écoulement soit laminaire, ce qui est généralement le cas dans les milieux poreux. La vérification de cette condition se fait à l'aide du nombre de Reynolds,  $Re$ .

en négligeant la variation spatiale de la masse volumique, la loi de Darcy se simplifie comme suit :

$$\mathbf{u} = -\frac{k\rho g}{\mu}\nabla\left(\frac{P}{\rho g} + z\right) = -\mathbf{K}\nabla p \quad (1.5)$$

où,

- $p = \frac{P}{\rho g} + z$  représente la charge hydraulique,  $[L]$  ;
- $\mathbf{K} = \frac{k\rho g}{\mu}$  appelée la conductivité hydraulique et dépend des caractéristiques du milieu , via la perméabilité,  $k$ , ainsi que des caractéristiques du fluide,  $[LT^{-1}]$ .

La loi de Darcy définit le flux à travers une unité de section de milieu poreux. Cependant, cette section n'est pas constituée uniquement de pores mais également de solide. Le volume disponible pour l'écoulement est égal à la porosité multiplié par le volume total. Les particules de fluide doivent se déplacer plus rapidement que ne l'indique la valeur du flux et la valeur de la vitesse réelle est donnée par la vitesse interstitielle  $\mathbf{u}_p$ . Le milieu est considéré isotrope si la conductivité hydraulique où la perméabilité sont des scalaires ou bien si l'écoulement est unidirectionnel. La conductivité hydraulique est définie par un tenseur symétrique si le milieu est anisotrope donc :

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_{xx} & K_{xy} & K_{xz} \\ K_{yx} & K_{yy} & K_{yz} \\ K_{zx} & K_{zy} & K_{zz} \end{pmatrix}.$$

En se plaçant dans un repère dont les axes sont les directions pour lesquelles l'écoulement est parallèle au gradient de pression, le tenseur de conductivité hydraulique est diagonal.

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & K_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & K_{zz} \end{pmatrix}$$

Souvent seules deux conductivités peuvent être distinguées  $K_{xx} = K_{yy}$  et  $K_{zz}$  [44].

Comme nous l'avons vu, le gradient hydraulique est le principal moteur du mouvement et la vitesse est directement proportionnelle à la perméabilité. Si la valeur de la perméabilité varie d'un ordre de grandeur entre deux endroits très proches, alors, pour un même gradient hydraulique, les vitesses varieront du même ordre de grandeur. Ainsi l'existence d'une variabilité spatiale des conductivités hydrauliques entraîne une variabilité spatiale du champ de vitesse.

Les valeurs de la conductivité hydraulique sont faibles, de quelques millimètres par seconde pour des milieux poreux perméables à 10000 fois plus faibles pour ceux im-

perméables [21].

### 1.3.2 L'équation de conservation de la masse

La conservation de la masse d'un fluide en mouvement sur un VER déduite de l'équation (1.1) est exprimée par :

$$\frac{\partial \omega \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = \rho f \quad (1.6)$$

où,  $f$  représente le terme puits/sources par unité de volume,  $[T^{-1}]$ .

Si le milieu poreux est indéformable, la porosité  $\omega$  est constante. le terme d'accumulation peut s'écrire pour une température constante par [10] :

$$\frac{\partial \omega \rho}{\partial t} = \frac{\partial \omega \rho}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial t} = \rho S \frac{\partial p}{\partial t} \quad (1.7)$$

où,  $S$ ,  $[L^{-1}]$ , est le coefficient d'emmagasinement qui représente la capacité du milieu poreux à libérer du fluide sous l'effet d'une diminution de la pression [21].

En introduisant cette dernière équation (1.7) dans l'équation (1.6) et admettant que le fluide est incompressible, on obtient une forme de l'équation de continuité en fonction de la pression donnée par :

$$S \frac{\partial p}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{u} = f \quad (1.8)$$

Si la charge ne varie pas avec le temps, c'est le cas du régime permanent, l'équation (1.8) se réduit à la forme :

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = f \quad (1.9)$$

Les conditions aux limites permettant d'intégrer les équations (1.5) et (1.9) sont généralement de deux types (équation (1.10)) :

- Conditions de Dirichlet, la charge est imposée sur la frontière  $\Gamma_{Du}$  ;
- Conditions de Neumann, le flux est imposé sur la frontière  $\Gamma_{Nu}$ .

$$\begin{aligned} p &= p_d && \text{sur } \Gamma_{Du}, \text{ Type Dirichlet} \\ \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} &= -\mathbf{K} \frac{\partial p}{\partial \mathbf{n}} = q_d && \text{sur } \Gamma_{Nu}, \text{ Type Neumann} \end{aligned} \quad (1.10)$$

où  $\mathbf{n}$  est la normale unitaire à la frontière et  $q_d$  est le flux imposé au long de cette frontière. Ce flux est nul lorsque la frontière est imperméable.

### 1.3.3 Equation de transport

Les éléments transportés sont dits "en solution" lorsqu'ils ne constituent pas une phase mobile différente de la phase fluide principale, mais s'y intègrent en en modifiant éventuellement les propriétés physico-chimiques. Les éléments sont alors caractérisés par leurs concentrations dans cette phase principale. Par la suite, la concentration en solution,  $c$ , sera considérée comme la variable principale.

Un élément conservatif(ou inerte ou non réactif ou traceur parfait) est un élément en solution ne subissant aucune modification et n'interagissant pas avec la phase solide lorsqu'il est transporté à travers le milieu poreux.

La migration d'un soluté en solution est généralement le résultat de nombreux processus physiques, chimiques et biologiques Figure 1.5.

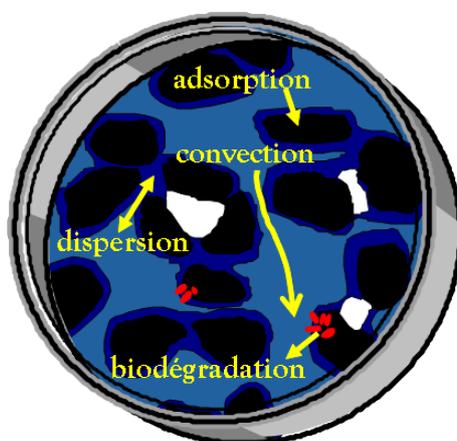


FIG. 1.5 – Quelques phénomènes physico-chimiques.

Le tableau (1.1) donne un aperçu de quelques processus susceptibles de se produire.

TAB. 1.1 – Principaux processus physico-chimiques auxquels sont soumis les solutés dans les milieux poreux.

Processus physiques	Processus (bio)chimiques
Convection	Sorption
Dispersion	Dissolution/Précipitation
Diffusion moléculaire	Oxydo-réduction
Filtration	Décroissance radioactive

au cours de leur trajet, les solutés peuvent subir trois sortes de phénomènes :

- Retard via une immobilisation, souvent réversible (sorption, échange d'ions, filtration, précipitation) ;
- Atténuation c'est à dire une disparition irréversible ou transformation (oxydo-réduction chimiques, oxydo-réductions biologiques i.e. biodégradation, volatilisation, hydrolyse) ;
- Augmentation de la mobilité : vitesse accélérée (dissolution, ionisation, complexation).

L'impact de ces processus sur le transport est résumé dans le tableau suivant :

TAB. 1.2 – Impact des processus physico-chimiques sur le transport de soluté dans un milieu poreux.

Processus	Impact sur le transport
Convection	L'entraînement du soluté par le fluide
Diffusion	Étalement du panache mais souvent négligeable
Dispersion	Diminue la concentration du pic, augmente la taille du panache et diminue le premier temps d'arrivée
Sorption	Réduit la vitesse apparente du soluté (retardation)
Décroissance radioactive	Diminue la concentration en solution

Les quatre principaux processus contrôlant le mouvement des solutés sont la convection, la dispersion, le transfert de masse entre les deux phases et la réaction chimique au sens large.

### 1.3.4 Mécanisme de convection(ou advection)

La convection est le déplacement des solutés par le mouvement du fluide dont celles-ci font partie. Le mouvement du milieu peut être dû à un gradient thermique ou mécanique. Dans notre cas, la loi de Darcy décrit le transport de soluté par le mouvement général en zone saturée. Le flux convectif du soluté s'exprime par le produit de la concentration  $c$  et de la vitesse de Darcy :

$$\varphi_{\mathbf{c}} = \mathbf{u}c$$

### 1.3.5 Mécanisme de dispersion

Dans un milieu poreux, le fluide ainsi que les composés dissous dans celui-ci ont tendance à se disperser à l'extérieur du chemin imposé uniquement par la convection. Ce phénomène de répartition, nommé la dispersion hydrodynamique, impose à un soluté de s'étaler et de diminuer sa concentration. Une représentation de ce phénomène est montrée à la Figure 1.6. Outre un effet de dilution, la dispersion hydrodynamique peut avancer (ou retarder) le temps d'arrivée d'un soluté à un endroit spécifique comparativement au temps d'arrivée prévu uniquement par la convection.

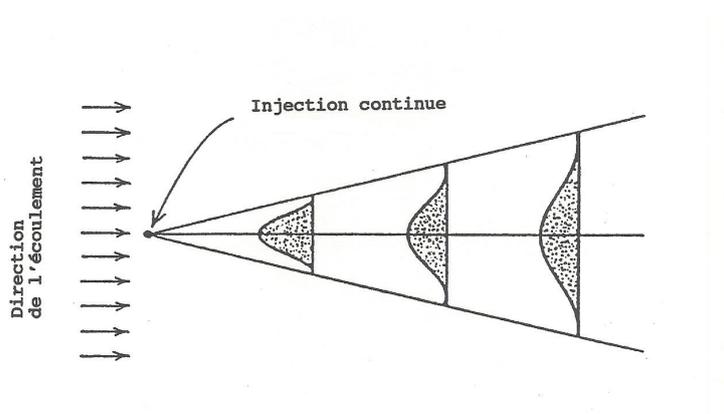


FIG. 1.6 – Processus de l'étalement et de dilution causés par la dispersion hydrodynamique.

Le phénomène de dispersion hydrodynamique est un processus de mélange qui est causé par deux processus fondamentaux de transport de la masse :

- un processus physico-chimique, la diffusion moléculaire ;
  - un processus mécanique, la dispersion mécanique.
- **La diffusion moléculaire** La diffusion moléculaire peut se dérouler indépendamment de la convection. C'est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire (Figure 1.7). Dans un fluide au repos, le mouvement brownien envoie des particules dans toutes les directions de l'espace. Si la concentration n'est pas homogène, c'est-à-dire qu'il existe un gradient de concentration entre deux points voisins, le point ayant la concentration la plus élevée enverra en moyenne plus de molécules dans toutes les directions que l'autre point. La résultante sera donc un transfert de molécules des zones à concentration élevée vers les zones à concentration faible selon la loi de Fick classique où le coefficient, scalaire, de diffusion moléculaire traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration. Dans les milieux poreux, la présence de grains ralentit la diffusion

car les molécules doivent alors suivre des chemins plus longs que dans le fluide libre. Le coefficient de diffusion moléculaire, dit effectif,  $D_e = D_m/\tau$  ( $L^2/T$ ) tient compte de ce phénomène et est associé au coefficient en fluide libre  $D_m$  ( $L^2/T$ ) et à la tortuosité  $\tau$  [11]. En outre le coefficient dépend de la nature de la molécule, de la température, de la pression et de la composition du fluide. Le flux de matière  $\varphi_d$  est modélisé généralement par la loi de Fick :

$$\varphi_d = -D_e \nabla c$$

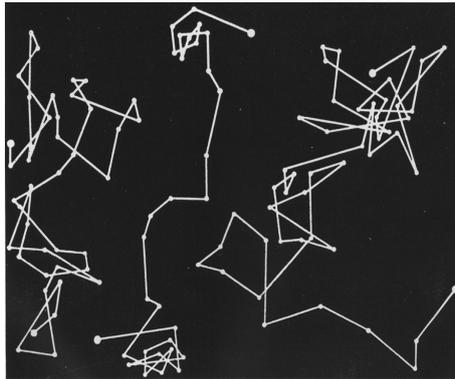


FIG. 1.7 – Mouvement brownien des molécules.

– **La dispersion mécanique**

La dispersion due à l'agitation mécanique est causée par trois phénomènes microscopiques, tel qu'illustré à la Figure 1.8. Le premier a lieu dans les canaux de pores où la vitesse varie par suite des forces de friction causées par la rugosité des surfaces des pores (Figure 1.8(a)). Le deuxième est causé par des variations dans la largeur des pores, créant ainsi des différences de vitesse dans les pores, tel qu'illustré à la Figure 1.8(b). Le troisième mécanisme est lié à la tortuosité et au branchement des systèmes de canaux de pores (Figure 1.8(c)).

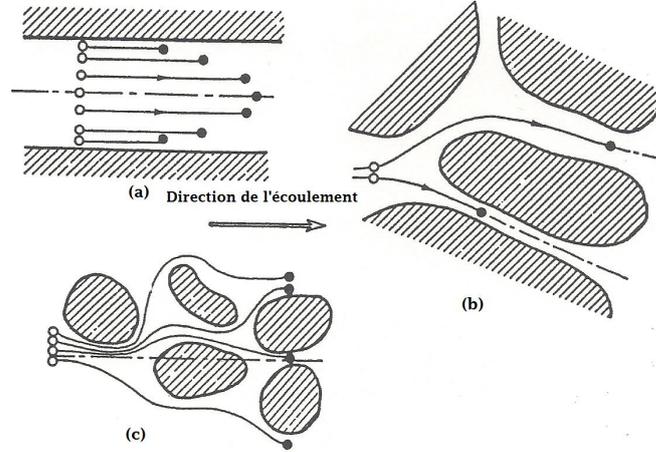


FIG. 1.8 – Hétérogénéité du champ d'écoulement à l'échelle microscopique.

La formule pour décrire la dispersion mécanique est une loi similaire à la loi de Fick, où la diffusion moléculaire est remplacé par un tenseur de dispersion défini par [64, 10] :

$$\mathbf{D}_c = |\mathbf{u}| \{ \alpha_L \mathbf{P}_L(\mathbf{u}) + \alpha_T (\mathbf{I} - \mathbf{P}_L)(\mathbf{u}) \}$$

avec :

- $\mathbf{D}_c$  est le tenseur de dispersion mécanique donné en fonction de la vitesse de Darcy,  $[L^2 T^{-1}]$ ;
- $\mathbf{I}$  est la matrice identité;
- $\alpha_L$  et  $\alpha_T$  la dispersivité longitudinale et transversale respectivement,  $[L]$ ;
- $\mathbf{P}_L(\mathbf{u})$  et  $\mathbf{I} - \mathbf{P}_L(\mathbf{u})$  sont les matrices de projection dans la direction de l'écoulement et la direction orthogonale de l'écoulement :  $\mathbf{P}_L(\mathbf{u})_{ij} = \frac{u_i u_j}{|\mathbf{u}|^2}$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ .

Pour un milieu isotrope, le tenseur de dispersion est diagonal dans les directions principales de l'écoulement :

$$\mathbf{D}_c = \begin{pmatrix} D_L & 0 & 0 \\ 0 & D_T & 0 \\ 0 & 0 & D_T \end{pmatrix}$$

$D_L$  et  $D_T$  représentent le coefficient de dispersion, respectivement longitudinale et transversale.

La dispersivité, comme la conductivité hydraulique est une propriété caractéristique du milieu poreux mais également du champ de vitesse. Les très rares données disponibles dans la littérature sur les relations entre  $\alpha_L$  et  $\alpha_T$  montrent que le rapport  $\frac{\alpha_L}{\alpha_T}$  varie entre 6 et 20 ([40]). Les différentes dispersivités peuvent être estimées de la manière suivante :

- $\alpha_L = \frac{1}{10}$  de la distance L parcourue par le soluté ;
- $\alpha_T = \frac{1}{100}$  de cette distance.

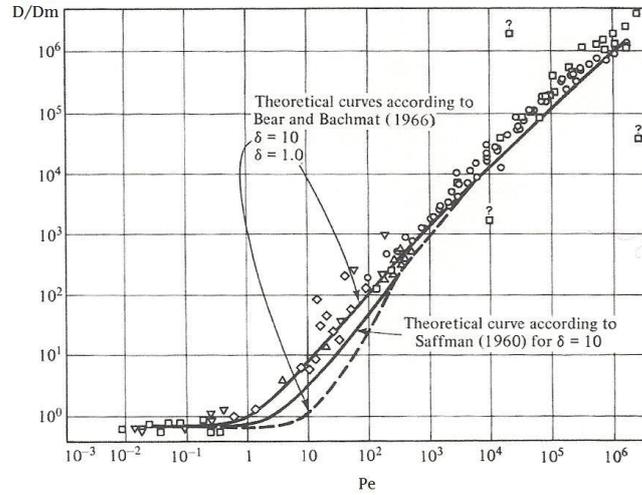
Une relation empirique, permet d'estimer la dispersivité longitudinale [21] :

$$\alpha_L = 0.0175L^{1.46}$$

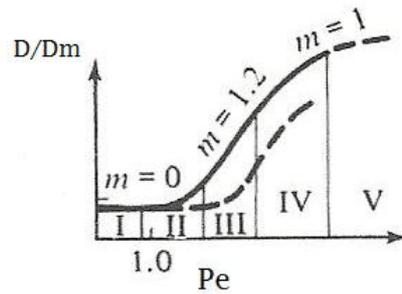
La dispersion hydrodynamique est la sommation des deux phénomènes décrits précédemment, soit la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique. Le coefficient de dispersion hydrodynamique  $\mathbf{D}$  peut s'écrire de la façon suivante :

$$\mathbf{D} = \omega D_e \mathbf{I} + \mathbf{D}_e$$

Expérimentalement, Bear [11] montre que  $\mathbf{D}$  est une fonction monotone, croissante de  $\mathbf{u}$  en milieu poreux saturé (Figure 1.9).



(a)



(b)

FIG. 1.9 – Evolution du coefficient de dispersion hydrodynamique  $D$  en fonction de la valeur du nombre de Péclet,  $Pe = \frac{\mathbf{u}\Delta x}{D}$ .

On peut distinguer plusieurs régions sur cette courbe. Pour des valeurs faibles de la vitesse (région I), la diffusion moléculaire domine. Dans cette région, la valeur du coefficient de dispersion hydrodynamique est constante et légèrement inférieure à la valeur de  $D_m$ . Progressivement, lorsque  $\mathbf{u}$  augmente, la dispersion créée par le réseau des lignes de courant augmente. Le coefficient de dispersion mécanique devient prépondérant, il augmente d'abord quadratiquement (région II) puis linéairement (région III et IV) en fonction de  $\mathbf{u}$ . Si  $\mathbf{u}$  augmente encore (région V,  $Pe > 10^5$ ), la loi de Darcy n'est plus applicable. Bear, suggère que dans un cas d'écoulement mono-dimensionnel, lorsque  $Pe > 1$  (région III et IV), on peut négliger le terme de diffusion moléculaire et

on peut calculer le coefficient de dispersion hydrodynamique suivant :

$$\begin{aligned} D_L &= \alpha_L |\mathbf{u}| \\ D_T &= \alpha_T |\mathbf{u}| \end{aligned} \quad (1.11)$$

$D_L$  et  $D_T$  représentent les coefficients de dispersion, respectivement longitudinale et transversale.

### 1.3.6 Equation de transfert de soluté

Appelée aussi équation de convection-dispersion ou équation de dispersion hydrodynamique. Cette équation déduite de l'équation générale (1.1) est largement décrite par de nombreux auteurs : [10], [64] et [63]. Ces auteurs donnent une forme détaillée de cette équation, adaptée au transport en milieux poreux. [13] donnent l'équation en terme de flux, permettant une approche plus générale sous la forme :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(-\mathbf{D}\nabla c + \mathbf{u}c) = R \quad \text{dans } \Omega, \quad (1.12)$$

où,

- $c$  représente la concentration en solution,  $[ML^{-3}]$ ;
- $R$  le terme sources/puits,  $[MT^{-1}]$ ;
- $\Omega$  le domaine d'étude.

Dans le chapitre suivant, on introduira le champ de diffusion-dispersion défini par :

$$\mathbf{r} = -\mathbf{D}\nabla c. \quad (1.13)$$

Alors l'équation de transport (1.12) se réécrit :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(\mathbf{r} + \mathbf{u}c) = R \quad \text{dans } \Omega. \quad (1.14)$$

Les conditions aux limites sont du même type que pour l'écoulement :

$$\begin{aligned} c &= c_d & \text{sur } \Gamma_{Dc}, & \text{Type Dirichlet} \\ \mathbf{r} + \mathbf{u}c &= q_{cd} & \text{sur } \Gamma_{Nc}, & \text{Type Neumann.} \end{aligned} \quad (1.15)$$

La condition initiale est donnée par

$$c(x,0) = c_0 \quad \text{dans } \Omega.$$

## 1.4 Couplage hydrodynamique-transport

Les méthodes d'approximation numérique sont indispensables à la résolution des problèmes de l'hydrodynamique et du transport de soluté en milieu poreux. Pour coupler les équations (1.5), (1.9) et (1.14) décrivant l'écoulement et le transport, on résout d'abord l'équation de Darcy et de conservation de la masse indépendamment du transport pour obtenir la vitesse. Ensuite, cette dernière sera utilisée pour simuler le transfert de soluté.

Le choix et l'implémentation de la méthode numérique adéquate pour la résolution de ces équations seront discutés en détail dans le chapitre qui suit.

## 1.5 Conclusion

Ce chapitre a permis de récapituler les fondements théoriques du modèle utilisé dans le cadre de ce travail. Il a été rédigé selon l'idée qu'une description séparée de la phase et ses interactions à l'échelle microscopique est intéressante pour comprendre le développement des équations macroscopiques et les limites de cette modélisation.

Le chapitre suivant est par conséquent consacré à différentes approches de résolution envisageables.

# Chapitre 2

## Méthode de résolution

### 2.1 Introduction

Le chapitre précédent a permis d'expliciter le modèle mathématique utilisé pour représenter les processus d'écoulement et de transport en milieu poreux. Le but de ce chapitre est la résolution de l'équation d'écoulement et de transport en milieu poreux saturé et hétérogène. On peut se voir obligé d'utiliser une solution numérique plutôt que la solution analytique pour plusieurs raisons :

- Le milieu est hétérogène : ses propriétés varient dans l'espace, tandis que les solutions analytiques supposent que le milieu est homogène ou que la géométrie est simple ;
- Les conditions aux limites influencent au cours du temps la solution recherchée. Généralement les solutions analytiques s'appliquent aux milieux infinis ou semi infinis ;
- Le problème est non linéaire et il n'existe pas de solution analytique.

Plusieurs méthodes numériques peuvent être utilisées pour résoudre l'équation d'écoulement (équations (1.9) et (1.5)) et de transport (équation (1.14)) en milieu poreux. On peut citer parmi les premières méthodes développées, la méthode des différences finis (DF) et la méthode des éléments finis (EF). Ces méthodes sont non conservatives (pas de conservation de flux au niveau de l'élément de maillage) et sont conçues pour résoudre un problème en donnant comme résultat la fonction d'état, par exemple la pression ou la concentration. La vitesse est donc obtenue par différenciation de la pression. Ceci génère des erreurs supplémentaires notamment en milieu hétérogène (tenseur de conductivité hydraulique plein). Comme l'équation de l'écoulement est couplée avec l'équation de transport, une bonne approximation du champ de vitesse est indispensable dans la simulation de transport. D'où l'apparition des méthodes des éléments finis mixtes (EFM) (présentée par la première fois par [46] et développée par d'autres [31], [2], [50], [15], [14],...) qui apporte une réponse à ce type de problème en

approchant simultanément soit la pression et vitesse de Darcy ou la concentration et le flux dispersif. Cette méthode aboutit à un système d'équations dont les inconnues sont les concentrations moyennes par maille et les flux dispersifs à travers les interfaces des éléments. La matrice associée à ce système est symétrique non définie positive et donc difficile à résoudre. L'une des approches utilisées pour ramener la résolution à celle d'un problème à matrice symétrique définie positive, consiste à introduire un nouveau inconnu qui est une approximation de la trace de la pression ou de la concentration sur les faces du maillage. On obtient ainsi les méthodes des éléments finis mixtes hybrides (EFMH) ([24], [23], [16]).

D'autres études comparatives entre les méthodes des EFM et des DF, des VF et des EF. Mosé et al. [49] ont trouvé qu'en milieu hétérogène, le calcul du champ de vitesse avec les EFMH est plus précis qu'avec les EF. Durlofsky [33] a trouvé que les EFMH sont meilleurs que les VF lorsque le milieu présente un fort contraste de perméabilité. De même, Ackerer et al. [1] et Mosé [48] ont montré que le calcul du vecteur vitesse avec les EFMH a une meilleure précision numérique qu'avec les EF. Les avantages donc qui nous ont poussés à utiliser Les EFM sont les suivants [17] :

- le bilan de masse est conservé localement au niveau de chaque élément ;
- le calcul simultané des champs de pression et de vitesse avec le même ordre de convergence ;
- la vitesse peut être définie en tout point du domaine ;
- les tenseurs pleins de conductivité hydraulique et de diffusion-dispersion sont facilement manipulés ;
- la possibilité d'utiliser des maillages non structurés en 2D ou 3D.

Une approche développée depuis plusieurs années [60] s'appuie sur une résolution séparée de la convection et la dispersion (Splitting) sera utilisée dans ce travail pour résoudre l'équation de transport. Cette méthode consiste à séparer l'équation de transport en différentes sous équations, qui sont traitées chacune de manière spécifique, cette technique permet ainsi de traiter des processus différents comme la convection, la dispersion et la chimie avec des méthodes appropriées pour chaque type d'équation. Le terme dispersif est approché en utilisant la méthode des EFM. D'autre part, la méthode des volumes finis (VF) est employée pour approcher le terme convectif. Pour comprendre la technique de splitting, un exemple de transport de soluté réactif en 1D sera traité dans le chapitre suivant.

Le succès de ces méthodes repose souvent sur le respect du critère de Courant et de Péclet. Le nombre de Courant CFL et de Péclet sont définis en une dimension par :

$$CFL = \frac{\mathbf{u}\Delta t}{\Delta x}, \quad \text{et} \quad Pe = \frac{\mathbf{u}\Delta x}{D}$$

où,  $\Delta x$  et  $\Delta t$  sont les pas d'espace et de temps respectivement, et en trois dimensions par [53] :

$$CFL = \frac{1}{2} \frac{\int_{\partial T} |\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}| dx}{|T|}, \quad Pe = \frac{1}{2} \frac{\int_{\partial T} |\mathbf{u} \cdot \mathbf{n}| dx}{\|D\|},$$

où,  $|T|$  est la mesure de la maille, et les limites à respecter sont :  $CFL \leq 1$  et  $Pe \leq 2$ . Pratiquement, des maillages très fins sont nécessaires pour respecter ces critères, ce qui peut poser des difficultés insurmontables du point de vue informatique.

## 2.2 Discrétisation de la loi de Darcy

Multipliant l'équation d'écoulement (1.5) par l'inverse de la conductivité, on obtient :

$$\mathbf{K}^{-1} \mathbf{u} = \nabla p$$

Les pressions  $p_h$  sont calculées dans l'espace des fonctions qui sont constantes sur chaque maille ;

$$p_h = \sum_{T \in \mathcal{T}_h} p_T \chi_T$$

où  $p_T$  est le degré de liberté qui approxime la pression moyenne dans la maille  $T$  et  $\chi_T$  est la fonction caractéristique de  $T$ . La vitesse  $\mathbf{u}_h$  est calculé utilisant les fonctions  $\mathbf{v}_h$  données par

$$\mathbf{v}_h|_T = \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} + \alpha_0 \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

sur un tétraèdre et

$$\mathbf{v}_h|_T = \begin{pmatrix} \alpha_1 + \beta_1 x_1 \\ \alpha_2 + \beta_2 x_2 \\ \alpha_3 + \beta_3 x_3 \end{pmatrix}$$

sur un hexaèdre.

La vitesse  $\mathbf{u}_h$  est donnée par

$$\mathbf{u}_h = \sum_{F \in \mathcal{F}_h} u_F \mathbf{v}_F,$$

où,  $u_F$  est le degré de liberté qui représente le flux à travers la face  $F$  et  $\mathbf{v}_F$  la fonction de base associée à  $F$  ( $\int_F v_F \cdot \mathbf{n}_{F'} = \delta_{F,F'}$  pour tout  $F' \in \mathcal{A}_h$ ).

avec  $\mathbf{n}_{F'}$  est choisit normale à  $F'$  et  $\delta_{F,F'} = 1$  si  $F = F'$  ou 0 si  $F \neq F'$ .

La formulation mixte du problème consiste à trouver  $p_h$  et  $\mathbf{u}_h$ , avec  $\mathbf{u}_h \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{Neu}} = q_d$ , qui satisfait

$$\int_{\Omega} \text{div} \mathbf{u}_h q_h = \int_{\Omega} f q_h,$$

$$\int_{\Omega} (\mathbf{K}^{-1} \mathbf{u}_h) \mathbf{v}_h - \int_{\Omega} p \text{div} \mathbf{v}_h = \int_{\Gamma_{Dir}} p_d \mathbf{v}_h, \quad \mathbf{v}_h \cdot \mathbf{n}_{\Gamma_{Neu}} = 0.$$

La première équation représente l'équation de conservation et la seconde approxime la loi de Darcy. Elle est obtenue en multipliant par  $\mathbf{K}^{-1}$ , par la fonction de base  $\mathbf{v}_h$  et en intégrant sur  $\Omega$ .

Utilisant les degrés de liberté, on peut réécrire ces équations

$$\sum_{F \in \partial T} \mathbf{u}_F \int_T \text{div} \mathbf{v}_F = \int_T f, \quad T \in \mathcal{T}_h$$

$$\sum_{F \in \mathcal{A}_h} \mathbf{u}_F \int_{\Omega} \mathbf{K}^{-1} \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{v}_E - \sum_{T \in \mathcal{T}_h} p_T \int_{\Omega} \chi_T \text{div} \mathbf{v}_E = - \int_{\Gamma_{Dir}} p_d \mathbf{v}_E \cdot \mathbf{n}, \quad E \in \mathcal{A}_h$$

avec  $\mathbf{u}_E = q_d |E|$  pour  $E \subset \Gamma_{Neu}$ .

Ceci donne le système linéaire suivant

$$\begin{pmatrix} A & D^T \\ D & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_v \\ F_q \end{pmatrix}$$

## 2.3 Discrétisation de l'équation de transport

Reprenons l'équation de transport (1.14) :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{r} + \mathbf{u}c) = R \quad \text{dans } \Omega, \quad (2.1)$$

Soit  $\mathcal{T}_h$  une discrétisation du domaine  $\Omega$  en tétraèdres  $T$ . On notera  $|T|$  le volume de la maille  $T$ . Soit  $\mathcal{A}_h$  l'ensemble des faces du maillage où  $h$  représente le diamètre des mailles ( $h = \max_{T \in \mathcal{T}_h} \text{diam}(T)$ ). Nous aurons besoin dans la suite de définir un sens positif de traversée de chaque face  $E$  défini par la normale unitaire  $\mathbf{n}_E$ . On note pour toute les faces  $E$  de  $\mathcal{A}_h$

$$\xi_{TE} = n_T \cdot n_E = \begin{cases} 1 & \text{si } \mathbf{n}_E \text{ sort de } T, \\ -1 & \text{si } \mathbf{n}_E \text{ rentre dans } T \end{cases} \quad (2.2)$$

On cherche la concentration  $c$  et le champ de dispersion  $\mathbf{r}$  :

$$c_h = \sum_{T \in \mathcal{T}_h} c_T \chi_T, \quad \mathbf{r}_h = \sum_{E \in \mathcal{A}_h} r_E \mathbf{v}_E \quad (2.3)$$

On note  $\mathbf{r}_E$  le flux dispersif à travers la face  $E$  qui représente une approximation de  $\int_E \mathbf{r} \cdot \mathbf{n}_E$ . Pour obtenir la forme discrète de l'équation (2.1) on intègre sur chaque maille  $T$  et on intègre par partie les termes en divergence

$$\int_T \omega \frac{c_h^{n+1} - c_h^n}{\Delta t} + \int_{\partial T} \mathbf{r}_h^{n+1} \cdot \mathbf{n}_T + \int_{\partial T} c_h^{n,*} \cdot \mathbf{u}_h \cdot \mathbf{n}_T = 0, \quad T \in \mathcal{T}_h \quad (2.4)$$

où  $c^0 = 0$  et  $c^{n,*}$  est la valeur amont de la concentration sur chaque face du bord  $\partial T$ . En terme de degrés de liberté cette équation se réécrit

$$|T| \omega_T \frac{c_T^{n+1} - c_T^n}{\Delta t} + \sum_{E \in \partial T} \xi_{TE} (\mathbf{r}_E^{n+1} + c_E^{n,*} \cdot \mathbf{u}_E) = 0, \quad T \in \mathcal{T}_h. \quad (2.5)$$

On doit maintenant exprimer  $\mathbf{r}_h^{n+1}$  et ses degrés de liberté  $\mathbf{r}_E^{n+1}$  en fonction de la concentration  $c_h^{n+1}$ . Pour cela on considère l'équation (1.13) que l'on multiplie par l'inverse du tenseur de dispersion puis par une fonction de base  $\mathbf{v}_E$ , on intègre sur le domain  $\Omega$  et on intègre par partie. On obtient

$$\int_{\Omega} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{r}_h^{n+1} \cdot \mathbf{v}_E - \int_{\Omega} c_h^{n+1} \operatorname{div} \mathbf{v}_E = - \int_{\partial \Omega} c_d \cdot \mathbf{v}_E \cdot \mathbf{n}_{\Omega} = 0, \quad \forall E \in \mathcal{A}_h \quad (2.6)$$

En exprimant cette équation en terme de degrés de liberté on obtient :

$$\sum_{F \in \mathcal{A}_h} \mathbf{r}_F^{n+1} \int_{\Omega} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{v}_E - \sum_{T \in \mathcal{T}_h} c_T^{n+1} \int_{\partial T} \mathbf{v}_E \cdot \mathbf{n}_T = - \int_{\partial \Omega} c_d \cdot \mathbf{v}_E \cdot \mathbf{n}_{\Omega}, \quad \forall E \in \mathcal{A}_h \quad (2.7)$$

On note  $T_1(E)$  et  $T_2(E)$  les deux mailles voisines d'une faces  $E$  intérieur à  $\Omega$ , et  $T_1(E)$  la seule maille voisine d'une face  $E$  sur le bord de  $\Omega$ . Alors compte tenu de la définition des fonctions de bases, l'équation précédente se réécrit

$$\sum_{F \in \mathcal{A}_h} \mathbf{r}_E^{n+1} \int_{\Omega} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{v}_E - (\xi_{T_1(E)E} c_{T_1(E)}^{n+1} + \xi_{T_2(E)E} c_{T_2(E)}^{n+1}) = 0, \quad \forall E \notin \mathcal{A}_h \quad (2.8)$$

$$\sum_{F \in \mathcal{A}_h} r_F^{n+1} \int_{\Omega} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{v}_E - c_{T_1(E)}^{n+1} = -c_d, \quad \forall E \in \mathcal{A}_h \quad (2.9)$$

On se rappellera que  $\xi_{T_1(E)E} = \xi_{T_2(E)E} = \pm 1, \forall E = T_1 \cap T_2$ . En introduisant la matrice  $A = (A_{EF})_{E,F \in \mathcal{A}_h}$ , la formulation discrète des équations (2.6) s'écrit :

$$A_{E,E} r_E^{n+1} + \sum_{F \neq E} A_{E,F} r_F^{n+1} - (\xi_{T_1(E)E} c_{T_1(E)}^{n+1} + \xi_{T_2(E)E} c_{T_2(E)}^{n+1}) = 0, \quad \forall E \notin \partial \Omega, \quad (2.10)$$

$$A_{E,E} r_E^{n+1} + \sum_{F \neq E} A_{E,F} r_F^{n+1} - (c_{T_1(E)}^{n+1} - c_d) = 0, \quad \forall E \in \partial \Omega \quad (2.11)$$

Pour réduire la dimension du système il suffit d'éliminer la concentration. En effet l'équation (2.5) implique

$$c_T^{n+1} = c_T^n - \frac{\Delta t}{|T| \omega_T} \sum_{E \subset \partial T} \xi_{TE} (r_E^{n+1} + c_F^{n,*} \cdot u_E), \quad (2.12)$$

En reportant cette expression de  $c_T^{n+1}$  dans les équations (2.10) et (2.11) on obtient un système linéaire dont les inconnues sont les degrés de liberté de  $r^{n+1}$  et dont la dimension est égale au nombre de faces de la discrétisation :

$$\begin{aligned} & \left( A_{E,E} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} + \frac{\Delta t}{|T_2(E)| \omega_{T_2(E)}} \right) r_E^{n+1} + \\ & \sum_{F \subset \partial T_1(E)} \left( A_{E,F} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} \xi_{T_1(E)F} \xi_{T_1(E)E} \right) r_F^{n+1} + \\ & \sum_{F \subset \partial T_2(E)} \left( A_{E,F} + \frac{\Delta t}{|T_2(E)| \omega_{T_2(E)}} \xi_{T_2(E)F} \xi_{T_2(E)E} \right) r_F^{n+1} = \\ & \xi_{T_1(E)E} c_{T_1(E)}^n - \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} \sum_{F \subset \partial T_1(E)} \xi_{T_1(E)F} c^{n,*} u_F + \\ & \xi_{T_2(E)E} c_{T_2(E)}^n - \frac{\Delta t}{|T_2(E)| \omega_{T_2(E)}} \sum_{F \subset \partial T_2(E)} \xi_{T_2(E)F} c^{n,*} u_F \quad \forall E \notin \partial \Omega, \quad E = T_1 \cup T_2, \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\begin{aligned} & \left( A_{E,E} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} \right) r_E^{n+1} + \\ & \sum_{F \subset \partial T_1(E)} \left( A_{E,F} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} \xi_{T_1(E)F} \right) r_F^{n+1} = \\ & -c_d + c_{T_1(E)}^n - \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} \sum_{F \subset \partial T_1(E)} \xi_{T_1(E)F} c^{n+1,*} u_F \quad \forall E = T \cup \partial \Omega, \end{aligned} \quad (2.14)$$

## 2.4 Séparation d'opérateurs

La construction des méthodes de séparation d'opérateurs n'est pas unique, ni en ce qui concerne le choix de la séparation, ni pour le choix des méthodes numériques utilisées pour les sous-problèmes obtenus. Plusieurs combinaisons ont été proposées pour résoudre l'équation de transport, par exemple la combinaison de la méthode des caractéristiques pour approcher le terme convectif et la méthode des EFM pour approcher le terme dispersif [7] et La combinaison de la méthode de Godunov et des EF ([37], [27]).

Dans le but d'assurer une continuité de la composante normale du flux dispersif à

travers les interéléments du maillage et de préserver le bilan de masse dans chaque élément, la méthode des EFM est appliquée pour résoudre le terme dispersif (2.15) de l'équation de transport.

$$\begin{cases} \omega \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{r}) = 0 \\ \mathbf{r} = -\mathbf{D}\nabla c \end{cases} \quad (2.15)$$

Afin de préserver le bilan de masse à l'échelle locale d'un élément et d'éviter les oscillations non physiques, le terme convectif (2.16) est résolu par la méthode des VF décentrée amont.

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \text{div}(\mathbf{u}c) = 0 \quad (2.16)$$

Un tel schéma implique que le pas de temps doit satisfaire une condition CFL(Courant, Friedrich et Lewy ) donnée dans un espace multidimensionnel par [58] :

$$\Delta t \leq \min_T \left( \frac{|T|}{\sum_{F^- \subset \partial T} \int_{F^-} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_{F^-}} \right) \quad (2.17)$$

où  $F^-$  est une face de la maille  $T$  par laquelle le flux est entrant.

D'autres choix auraient pu être possible pour le traitement de la convection, comme les méthodes de caractéristiques [32] et leurs descendantes, les méthodes ELLAM [67]. Cependant, ces méthodes sont difficiles à rendre conservatives et rencontrent des difficultés dans les situations où il y a des vitesses très petites [58].

L'opérateur de transport est la somme de deux opérateurs : la dispersion et la convection. La technique de séparation d'opérateurs permet de ramener le problème de transport à la résolution d'une suite de problèmes correspondant à chacun des opérateurs. Ceci nous permettra d'utiliser des pas de temps différents pour la dispersion et pour la convection de sorte que ces pas de temps correspondent à l'échelle de temps de ces différents phénomènes.

Le pas de temps  $\Delta t$  servira de pas de temps de dispersion et il sera divisé en  $M$  pas de temps de convection  $\Delta t_c$  tels que  $\Delta t = M\Delta t_c$  avec  $M \geq 1$ . En fait le pas de temps de convection sera contrôlé par une condition CFL (2.17) qui déterminera la valeur de  $M$ . En procédant ainsi on pourra faire plusieurs pas de temps de convection pour un pas de temps de dispersion, ce qui conduira à d'importants gains de temps de calcul, les pas de temps de diffusion-dispersion étant beaucoup plus coûteux que ceux de convection puisqu'ils impliquent la résolution d'un système linéaire de grande taille [58].

### 2.4.1 Traitement de la convection

Soit  $c_T^{n,m}$  l'approximation de  $c$  à l'instant  $t_{n,m}$ . On intègre l'équation (2.16) sur un élément  $T$  utilisant le schéma d'Euler décentré amont explicite, on obtient :

$$\int_T \omega \frac{c_T^{n,m+1} - c_T^{n,m}}{\Delta t_c} + \int_{\partial T} c_T^{n,m*} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_T = 0, \quad m = 0, \dots, M-1$$

où,  $c_T^{n,m*}$  est la concentration amont (2.18) et  $\mathbf{n}_T$  le vecteur normal extérieur de  $\partial T$ .

$$\begin{aligned} c_T^{n,m*} &= c_T^{n,m*} & \text{si } \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_T > 0, \\ &= c_{T'}^{n,m*} & \text{si } \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_T \leq 0 \text{ et la face } F \text{ n'est pas de type Dirichlet,} \\ &= c_d & \text{si la face } F \text{ est de type Dirichlet.} \end{aligned} \quad (2.18)$$

où,  $T'$  est la maille amont de  $T$  et  $E = T \cup T'$ . Ceci se peut s'écrire encore :

$$\omega \frac{|T|}{\Delta t_c} (c_T^{n,m+1} - c_T^{n,m}) + \sum_{E \subset \partial T} c_E^{n,m*} \xi_{T,E} u_E = 0,$$

En sommant sur  $m$  on obtient :

$$c_T^{n,M} = c_T^{n,0} - \frac{\Delta t_c}{\omega |T|} \sum_{E \subset \partial T} \left[ \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} c_E^{n,m*} \right] \xi_{T,E} u_E, \quad (2.19)$$

## 2.4.2 Traitement de la dispersion

Une fois  $c_T^{n,M}$  obtenue dans l'étape de convection après  $M$  pas de temps de convection, on calcule  $c_T^{n+1}$  et  $\mathbf{r}^{n+1}$  par un schéma implicite, en résolvant l'équation de dispersion (2.15) avec un pas de temps  $\Delta t$  par la méthode des éléments finis mixtes tel que :

$$\begin{aligned} \int_T \omega \frac{c_T^{n+1} - c_T^{n,M}}{\Delta t} + \int_{\partial T} \mathbf{r}^{n+1} \cdot \mathbf{n} &= 0, \quad T \in \mathcal{T} \\ \int_{\Omega} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{r}^{n+1} \cdot \mathbf{v} - \int_{\Omega} c^{n+1} \operatorname{div} \mathbf{v} &= - \int_{\Gamma_D} c_d \mathbf{w} \cdot \mathbf{n}_{\Omega} \end{aligned}$$

La première équation donne :

$$c_T^{n+1} = c_T^{n,M} - \frac{\Delta t}{\omega |T|} \sum_{E \subset \partial T} \xi_{TE} r_E^{n+1}, \quad (2.20)$$

Pour la deuxième équation, on peut distinguer deux cas :

- Si  $E$  est face intérieure entre deux mailles  $T_1$  et  $T_2$

$$A_{E,E} + \sum_{F \neq E} A_{E,F} r_F^{n+1} r_E^{n+1} - (\xi_{T_1(E)E} c_{T_1(E)}^{n+1} + \xi_{T_2(E)E} c_{T_2(E)}^{n+1}) = 0. \quad (2.21)$$

$$F \subset \partial T_1(E) \cup T_2(E)$$

En remplaçant  $c_T^{n+1}$  par sa valeur on obtient :

$$\begin{aligned} & (A_{E,E} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} + \frac{\Delta t}{|T_2(E)| \omega_{T_2(E)}}) r_E^{n+1} + \\ & \sum_{F \subset \partial T_1(E)} (A_{E,F} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} \xi_{T_1(E)F} \xi_{T_1(E)E}) r_F^{n+1} + \\ & \sum_{F \subset \partial T_2(E)} (A_{E,F} + \frac{\Delta t}{|T_2(E)| \omega_{T_2(E)}} \xi_{T_2(E)F} \xi_{T_2(E)E}) r_F^{n+1} = \\ & \xi_{T_1(E)E} c_{T_1(E)}^{n,M} + \xi_{T_2(E)E} c_{T_2(E)}^{n,M} \end{aligned} \quad (2.22)$$

- Si  $E \subset \Gamma_{Dir}$  :

$$\begin{aligned} & (A_{E,E} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}}) r_E^{n+1} + \\ & \sum_{F \subset \partial T_1(E)} (A_{E,F} + \frac{\Delta t}{|T_1(E)| \omega_{T_1(E)}} \xi_{T_1(E)F}) r_F^{n+1} = -c_d^{n+1} + c_{T_1(E)}^{n,M} \end{aligned} \quad (2.23)$$

- Si  $E \subset \Gamma_{Neu}$  :

$$r_E^{n+1} = 0$$

Le système linéaire à résoudre donc à chaque pas de temps est symétrique. L'inverse de ce système est effectuée grâce à la librairie **Aztec** par la méthode de gradient conjugué préconditionné par la méthode de **LU** incomplète.

## 2.5 Conclusion

La résolution de l'équation de transport en milieu poreux nécessite la connaissance préalable du champ de vitesse. La méthode des EFMH, vers laquelle nous nous sommes orientés, est intéressante en raison d'une approximation simultanée de la pression et de la vitesse. D'autres arguments, comme la définition plus naturelle de la conductivité hydraulique et du tenseur de dispersion ou la conservation d'un bon rapport entre précision et temps de calcul, plaident en faveur de ce choix. Quoi qu'il en soit, la méthode est stable, conservative, précise, rapide et adaptée à différentes géométries et à la résolution de problèmes 1D, 2D et 3D. La résolution de l'équation de transport est un problème relativement difficile, surtout quand la convection est prédominante. L'utilisation des méthodes numériques classiques (DF, EF, etc.) cause une dispersion numérique. Pour surmonter ce problème, une technique de séparations d'opérateur a

été utilisée en combinant la méthode des EFMH pour approcher le terme dispersif et la méthode des VF pour approcher le terme convectif. L'utilisation de la méthode des VF pour la résolution de la partie convective permet en respectant le critère de Courant, une résolution précise même pour des écoulements purement convectifs.

# Chapitre 3

## Modélisation d'un système chimique

### 3.1 Introduction

La nature des processus chimiques affectant le transport des solutés peut avoir un effet important sur la formulation mathématique de l'équation de transport. La diversité des formulations mathématiques est principalement rattachée aux propriétés des réactions chimiques qui déterminent [55] :

- si la réaction est lente ou rapide ;
- si la réaction est homogène ou hétérogène..

Suivant la vitesse, la réaction peut être considérée à l'équilibre thermodynamique instantané ou contrôlée par la loi cinétique chimique. Quand la vitesse de réaction est lente par rapport à celle du transport, ou du même ordre que celle-ci, on doit prendre en compte la cinétique de la réaction. Dans le cas contraire, le système est réversible, on peut considérer qu'il est à l'équilibre à chaque instant, et qu'une modélisation par des réactions à l'équilibre est adéquate.

Le nombre de phases mises en jeu par une réaction chimique n'est pas un élément déterminant d'un point de vue strictement chimique. Les réactions hétérogènes font intervenir deux ou plusieurs phases (adsorption, précipitation-dissolution) alors que les réactions homogènes (oxydo-réductions, acido-basiques, complexation) se déroulent dans une même phase. Les différentes réactions chimiques possibles relient les espèces chimiques entre eux. Ceci permet de réduire la taille du système à résoudre en exprimant certaines espèces en fonction des autres. Dans la suite, nous nous restreignons aux réactions équilibrées. On parle alors d'espèces primaires et secondaires ce qui permet de formuler un système chimique à l'équilibre [47].

## 3.2 Réactions équilibrées

Certaines réactions sont suffisamment rapides pour être considérées à l'équilibre. La formulation mathématique des systèmes chimiques à l'équilibre thermodynamique conduit à écrire ceux-ci sous forme de système algébriques non linéaires. Le calcul des concentrations des différentes espèces chimiques à l'équilibre consiste à résoudre ce système. Devant l'impossibilité de mettre en oeuvre une résolution directe dans le cas général, il est nécessaire de faire appel à des méthodes itératives.

### 3.2.1 Présentation

La description des réactions chimiques en équilibre thermodynamique peut être présentée par l'étude d'une réaction simple (3.1) entre deux espèces  $c_1$  et  $c_2$  :



Les relations décrivant le système chimique à l'équilibre sont :

- L'équation de conservation de la masse totale  $T$  (3.2) :

$$T = c_1 + c_2 \quad (3.2)$$

- La loi d'action de masse (3.3), obtenue en minimisant l'énergie libre de la réaction (3.1), donne la relation entre les concentrations  $c_1$  et  $c_2$  à l'équilibre.

$$K = \frac{c_1}{c_2} \quad (3.3)$$

où,  $K$  est la constante d'équilibre thermodynamique.  $K$  dépend de  $\Delta G^0$ , à la pression  $P$  et à la température  $T^0$  :

$$K = -\frac{\Delta G^0(P, T^0)}{RT^0}$$

La plupart des modélisateurs [52], [66] et [30] utilisent la représentation des systèmes chimiques par espèces primaires et secondaires. L'utilisation du tableau des équilibres de Morel permet alors une écriture claire de l'ensemble des réactions du système chimique.

### 3.2.2 Réactions

Parmi l'ensemble des  $N$  espèces chimiques, présentes dans le système, on choisit  $N_A$  le nombre d'espèces aqueuses et  $N_S$  le nombre d'espèces sorbées. Le système réactionnel s'écrit alors :

$$\sum_{j=1}^{N_A+N_S} A_{ij} E_j \rightleftharpoons 0, \quad i=1 \dots N_R \quad (3.4)$$

où  $A_{ij}$  est le coefficient stœchiométrique,  $N_R$  est le nombre de réactions et E sont les espèces.

On note :

- espèces primaires aqueuses  $c_j, j = 1, \dots, N_c,$
- espèces primaires sorbées  $s_j, j = 1, \dots, N_s,$
- espèces secondaires aqueuses  $x_j, i = 1, \dots, N_x,$
- espèces secondaires sorbées  $y_j, i = 1, \dots, N_y.$

On choisit les espèces primaires de telle façon qu'il soit possible d'écrire, de façon unique, la formation de toutes les espèces secondaires par une combinaison des espèces primaires :

$$x_i \Leftrightarrow \sum_{j=1}^{N_c} A_{1ij} c_j, \quad i = 1, \dots, N_x$$

$$y_i \Leftrightarrow \sum_{j=1}^{N_c} A_{3ij} c_j + \sum_{j=1}^{N_s} A_{4ij} s_j, \quad i = 1, \dots, N_y,$$

Le système chimique est présenté dans le tableau de Morel suivant :

TAB. 3.1 – Tableau de Morel pour un système général.

	$c$	$s$	K
$x$	$A_1$	0	$K_x$
$y$	$A_3$	$A_4$	$K_y$
Total	$T$	$W$	

où  $A_1, A_3$  et  $A_4$  sont les matrices des coefficients stœchiométriques, et  $K_x, K_y$  sont les constantes d'équilibre de chaque réaction.

La lecture du tableau des équilibres (3.1) permet de connaître ;

- Les réactions chimiques (3.4) par une lecture des lignes du tableau,
- Les lois de conservation de la masse (3.2) par une lecture des colonnes du tableau,
- Les lois d'action de la masse (3.3) par une lecture des lignes du tableau.

### 3.2.3 Loi d'action de la masse

Les lois d'action de masse s'écrivent sous la forme

$$x_i = K_{x_i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{A_{1ij}}, \quad i = 1, \dots, N_c, \quad y_i = K_{y_i} \prod_{j=1}^{N_c} c_j^{A_{3ij}} \prod_{j=1}^{N_s} s_j^{A_{4ij}}, \quad i = 1, \dots, N_s. \quad (3.5)$$

En écrivant ces lois sous forme logarithmique, on obtient :

$$\log(x) = \log(K_x) + A_1 \cdot \log(c), \quad \log(y) = A_3 \cdot \log(c) + A_4 \cdot \log(s) + \log(K_y) \quad (3.6)$$

### 3.2.4 Loi de conservation

La loi de conservation de la matière par rapport à chaque espèce primaire aqueuse  $c_i$  s'écrit :

$$T_i = c_i + \sum_{i=1}^{N_x} A_{1ij}^T x_i + \sum_{i=1}^{N_y} A_{3ij}^T y_j, \quad i=1 \dots N_c \quad (3.7)$$

La loi de conservation de la matière par rapport à chaque espèce primaire sorbée  $s_i$  s'écrit :

$$W_i = s_i + \sum_{i=1}^{N_y} A_{4ij}^T y_j, \quad i=1 \dots N_s \quad (3.8)$$

Une formulation matricielle est alors préférable pour alléger ces écritures.

$$T = c + A_1^T \cdot x + A_3^T \cdot y \quad (3.9)$$

$$W = s + A_4^T \cdot y \quad (3.10)$$

où T est la concentration totale et W est reliée à la capacité de la matrice solide d'accepter des ions [34]. Car nous verrons plus tard dans le cadre de la résolution, T est donnée et W est une constante CEC (Cationic Exchange Capacity of the porous media) d'échange des ions.

En utilisant la matrice  $A = \begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ A_3 & A_4 \end{pmatrix}$  et sa transposée  $A^T$  le système chimique s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \log(x) \\ \log(y) \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \log(c) \\ \log(s) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \log(K_x) \\ \log(K_y) \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

$$\begin{pmatrix} T \\ W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix} + A^T \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

La résolution de ce système chimique nous donne les vecteurs  $c$ ,  $x$ ,  $s$ ,  $y$  connaissant les concentrations T et W. Ensuite nous calculons la concentration aqueuse totale C et la concentration sorbée totale F (équation (3.12)).

$$C = c + A_1^T x, \quad F = A_3^T y \quad (3.12)$$

Le problème chimique peut être condensé par une fonction  $\Psi_C$  :

$$F = \Psi_C(T, W) \quad (3.13)$$

### 3.3 Résolution du système chimique

Le système décrit par les équations (3.11) et (3.12) est un système d'équations non-linéaires, donc on doit faire appel à une méthode numérique. La méthode la plus utilisée pour résoudre ce problème est la méthode de Newton [17, 42], mise en oeuvre dans un grand nombre de codes .

Comme indique ce système, les concentrations totales  $T$  sont les seules données nécessaires au calcul de l'équilibre thermodynamique, en supposant que les paramètres  $K$  et  $A$  sont connus. Ainsi, dans la perspective du calcul du transport de solutés réactifs à l'équilibre, seule la connaissance des concentrations totales des espèces primaires dans chaque maille sera nécessaire.

### 3.4 Conclusion

Dans cette partie, on a décrit le modèle de la chimie. Nous avons considéré que les réactions en équilibre. La formulation des systèmes chimiques à l'équilibre thermodynamique conduit à écrire ceux-ci sous forme de systèmes algébriques non linéaires. Le calcul des concentrations de toutes les espèces chimiques à l'équilibre consiste alors à résoudre ce système. Devant l'impossibilité de mettre en oeuvre une résolution directe, nous avons utilisé la méthode de Newton.

# Chapitre 4

## Couplage transport-chimie

### 4.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons établi les équations décrivant un problème transport-chimie ainsi que les méthodes numériques utilisées pour les résoudre. Plusieurs modèles de transport réactif ont été développés [22], [38], [61] et [57] suivant deux types d'approches :

- *L'approche globale (GA)* implique la résolution globale de l'équation de transport réactif, qui se présente sous la forme d'un système d'équations différentielles paraboliques (équation de convection-dispersion), d'équations algébriques non linéaires (réactions à l'équilibre) (voir par exemple [36, 41, 42, 4, 28, 29]).

- *L'approche par séparation d'opérateurs (OS)*

Le principe est de séparer les différents opérateurs afin de pouvoir les résoudre séparément. Ces méthodes permettent de réduire le coût de simulation et sont modulaires mais elles nécessitent de gérer l'erreur introduite par le splitting (voir par exemple [65, 68, 69, 20, 56]).

Les méthodes utilisées pour le couplage, supposent que l'opérateur de transport  $L(c)$  dans l'équation (4.1) est le même pour toutes les espèces.

### 4.2 Méthodes de couplage

Pour comprendre chacune des méthodes, on va écrire chaque méthode sur une équation de transport (4.1) d'un soluté  $c$  :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + L(c) = R(c) \quad (4.1)$$

### 4.2.1 Méthodes séquentielles

Les opérateurs de transport  $L(c)$  et de chimie  $R(c)$  sont très différents. L'opérateur de transport est une équation aux dérivées partielles et l'opérateur chimie est un système d'équations algébriques non linéaires. On peut trouver parmi les méthodes séquentielles les méthodes décrites ci-dessous [43] et [39] :

#### Méthode séquentielle non-itérative SNIA

Le schéma non-itératif entre le pas de temps  $n$  et  $n+1$  consiste à une étape de transport non réactif (4.2) suivi du calcul des équilibres (4.3).

$$\omega \frac{c^* - c^n}{\Delta t} + L(c^*) = 0 \quad (4.2)$$

$$\omega \frac{c^{n+1} - c^*}{\Delta t} = R(c^*) \quad (4.3)$$

On représente ce schéma sur la Figure 4.1.

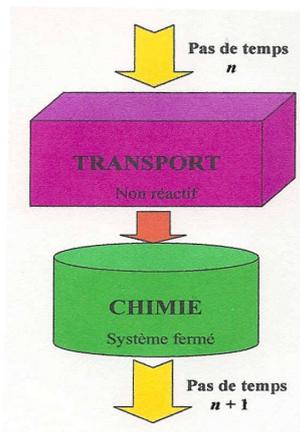


FIG. 4.1 – Schéma SNIA.

#### Méthode séquentielle avec splitting de Strang

Ce schéma consiste à une étape chimique centrée (4.5) entre deux étapes de transport (4.4) et (4.6).

$$\omega \frac{c^* - c^n}{\Delta t/2} + L(c^*) = 0 \quad (4.4)$$

$$\omega \frac{c^{**} - c^*}{\Delta t} = R(c^{**}) \quad (4.5)$$

$$\omega \frac{c^{n+1} - c^{**}}{\Delta t/2} + L(c^*) = 0 \quad (4.6)$$

On représente ce schéma sur la Figure 4.2.

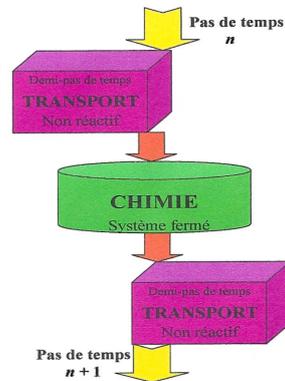


FIG. 4.2 – Schéma SSSA.

### Méthode séquentielle itérative SIA

Le schéma itératif est représenté sur la Figure 4.3, l'itération  $k+1$  entre les pas de temps  $n$  et  $n+1$ , se décompose en une étape de transport réactif (4.7), dans laquelle la chimie est introduite sous la forme d'un terme puits-source, et en une étape d'actualisation du terme puits-source par calcul des équilibres (4.8).

$$\omega \frac{c^{n+1,k} - c^n}{\Delta t} + L(c^{n+1,k}) = R(c^{n+1,k-1}) \quad (4.7)$$

$$\omega \frac{c^{n+1,k+1} - c^n}{\Delta t} - R(c^{n+1,k+1}) = L(c^{n+1,k}) \quad (4.8)$$

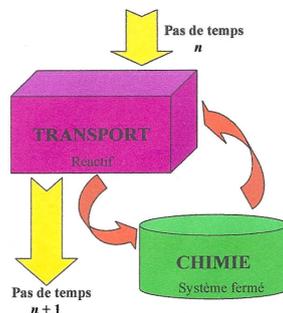


FIG. 4.3 – Schéma SIA.

## 4.2.2 Méthode globale implicite GIA

Appelée aussi "fully coupled" ou "one-step", cette méthode consiste à résoudre la totalité du système en une seule étape. Après discrétisation, le schéma s'écrit

$$\omega \frac{c^{n+1} - c^n}{\Delta t} + L(c^{n+1}) - R(c^{n+1}) = 0 \quad (4.9)$$

L'équation (4.9) étant non linéaire, elle est résolue généralement à l'aide d'une méthode de Newton. Ce schéma est bien adapté pour un petit système, c'est à dire un système avec peu de constituants.

## 4.3 Système couplé

Nous présentons maintenant notre approche, nous ne substituons pas directement les équations de la chimie (3.11) et (3.12) dans l'équation de transport (1.14), mais nous utilisons la fonction  $\Psi_C(T, W)$  dans l'équation (3.13) pour représenter l'effet de la chimie. Le système couplé pour une espèce aqueuse primaire est le suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \omega \frac{\partial T}{\partial t} + L(C) = 0 \\ T = C + F \\ F = \Psi_C(T) \end{array} \right. \quad (4.10)$$

Considérons un schéma implicite, par exemple Euler implicite, avec un pas de temps  $\Delta t$ , on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} C^{n+1} + F^{n+1} + \frac{\Delta t}{\omega} \cdot L(C^{n+1}) - C^n - F^n = 0 \\ T^{n+1} = C^{n+1} + F^{n+1} \\ F^{n+1} = \Psi_C(T^{n+1}) \end{array} \right. \quad (4.11)$$

La première équation du système (4.11) peut être condensée sous la forme  $C^{n+1} = \Psi_T(F^{n+1})$ . Le système final s'écrit alors :

$$\begin{aligned} C^{n+1} &= \Psi_T \left( C^n, -\omega \frac{F^{n+1} - F^n}{\Delta t} \right), \\ T^{n+1} &= C^{n+1} + F^{n+1}, \\ F^{n+1} &= \Psi_C(T^{n+1}). \end{aligned} \quad (4.12)$$

Pour la résolution de ce système couplé (4.12), on a utilisé la méthode du point fixe basée sur une approche séquentielle.

## 4.4 Méthode du point fixe

Les méthodes décrites précédemment peuvent être utilisées pour résoudre le système (4.12). Dans ce travail, on a utilisé un algorithme de couplage séquentiel itératif basé sur un algorithme de point fixe entre la chimie et le transport. La méthode classique du point fixe a été utilisée par plusieurs auteurs [19] et [68]. L'avantage de cette méthode est que les sous problèmes  $\Psi_T(F^{n+1})$  et  $\Psi_C(T^{n+1})$  sont découplés, son implémentation est donnée dans l'algorithme suivant :

1. Etant donné  $C^n$ ,  $F^n$  et  $T^n$ ,
2. Initialisation de  $F$  ( $F^{n+1,0} = F^n$ ),
3. Calcul de  $C^{n+1,k+1} = \Psi_T(F^{n+1,k})$  en utilisant le solveur de transport pour chaque espèce aqueuse,
4. Calcul de  $T^{n+1,k+1} = C^{n+1,k+1} + F^{n+1,k}$
5. Calcul de  $F^{n+1,k+1} = \Psi_C(T^{n+1,k+1})$  en utilisant le solveur de la chimie,
6.  $k=k+1$  et aller à l'étape 3 jusqu'à ce que la norme  $\|F^{n+1,k+1} - F^{n+1,k}\|$  est petite et nous arrêtons les itérations.

Les concentrations initiales  $[T^0, W]$  sont constantes et elles seront utilisées pour calculer  $F^0$  utilisant le solveur de la chimie ( $F^0 = \Psi_C(T^0, W)$ ) et donc  $C^0 = T^0 - F^0$ . Dans le chapitre suivant, on va présenter les résultats de cette méthode pour le cas du transport des espèces réactives à travers un milieu poreux hétérogène.

## 4.5 Le code lifeV

**LifeV**<sup>1</sup> est une bibliothèque de calcul scientifique, d'éléments finis (FE) écrite en langage C++ (maintenant largement répandu dans la communauté numérique), fournissant des méthodes mathématiques et numériques. Elle utilise la bibliothèque AZTEC qui contient des méthodes itératives pour la résolution des systèmes linéaires. LifeV a été déjà employé dans le contexte médical et industriel pour simuler l'écoulement de sang, l'interaction du fluide et le transport de masse. LifeV est une collaboration commune entre trois établissements : école Polytechnique Fédérale De Lausanne (CMCS) en Suisse, Politecnico di Milano (MOX) en Italie et INRIA en France. LifeV a des applications dans divers domaines comme la dynamique du fluide, la dynamique de structure, le transfert thermique, et le transport dans les milieux poreux...

### 4.5.1 Structure générale du code de calcul

La structure générale des sources de la bibliothèque est la suivante :

LifeV

---

<sup>1</sup>Voir l'URL <http://www.lifev.org/>

- /Software/src
  - /mesh : construction et accès aux données des maillages
  - /fe : calculs éléments finis locaux
  - /util : données AZTEC, assemblage des matrices, méthodes de résolution d'équations, lecture dans des fichiers, fonctions utiles pour le post-traitement
  - /l2proj : la projection L2 sur les interfaces
- /Software

Nous sommes partis de la librairie **LifeV** et nous nous sommes servis des outils de gestion de maillage, de traitement des conditions aux limites, d'assemblage, de manipulations de tableaux, d'inversion matricielle qui existaient déjà. Le code de calcul à la structure modulaire suivante :

- Le premier module permet de décrire le mouvement du fluide et de calculer les vitesses du fluide (l'élimination des inconnues de vitesses et pression est réalisée grâce aux librairies **Blas**<sup>2</sup> (*Basic Linear Algebra Subprograms*), et **Lapack**<sup>3</sup> (*Linear Algebra Package*). L'inversion du système matriciel est faite grâce à la librairie **Aztec** ;
- Le transfert de masse du soluté est calculé par le deuxième module ;
- Les phénomènes chimiques (réactions chimiques en équilibres) intervenant dans le système sont décrits dans un troisième module.

## 4.5.2 Préparation du maillage

Afin de résoudre numériquement le problème posé, il faut concevoir un maillage du domaine considéré sur lequel la solution va être approchée. Pour mailler le domaine d'étude  $\Omega$ , on a utilisé un code écrit en C++. Le domaine  $\Omega$  est maillé avec les tétraèdres 3D. Les références des mailles, des faces et des noeuds sont stockés dans un fichier .mesh lisible par lifeV.

## 4.6 Conclusion

Le couplage du modèle de transport avec le modèle de la chimie produit un système d'équations différentielles aux dérivées partielles non-linéaires et des équations algébriques. La méthode du point fixe est utilisée dans sa résolution numérique en se basant sur la méthode de séparation des opérateurs de transport et de chimie.

---

<sup>2</sup>Voir l'URL <http://www.netlib.org/blas/>

<sup>3</sup>Voir l'URL <http://www.netlib.org/lapack/>

# Chapitre 5

## Résolution de l'équation de transport en 1D

### 5.1 Introduction

Le cas idéal de la convection-dispersion pure n'est pas toujours suffisant en pratique. Il est par exemple fréquent que le soluté interagisse avec la matrice du milieu poreux, on parle alors d'adsorption. Il existe différents phénomènes d'adsorption, on peut citer pour exemple la physisorption, qui consiste en l'accumulation d'éléments sur l'interface entre le fluide et le solide, ou encore la chimisorption dans laquelle le soluté est incorporé sur un sédiment par une réaction chimique. La modélisation de ces phénomènes peut mener à des équations assez complexes, cependant, lorsque les concentrations de soluté sont très faibles, comme c'est le cas dans la majorité des problèmes, des modèles simples peuvent être formulés.

De manière générale, le phénomène d'adsorption induit un terme source dans l'équation de transport. L'adsorption entraîne ainsi un phénomène de retard : il y a une réduction de la vitesse apparente du soluté.

Dans cette partie, on va résoudre l'équation de transport en 1D dans le cas d'un milieu poreux hétérogène en se basant sur une partie qui a été faite par L. AMIR [3]. Dans son travail, l'hétérogénéité a été limitée à la variabilité du coefficient de dispersion et de porosité seulement, alors que l'hétérogénéité concerne aussi la variabilité de la vitesse. Un code basé sur la méthode des volumes finis a été développé sous Matlab pour le transport de soluté inerte et réactif, selon les trois schémas suivants :

- Schéma implicite en convection et dispersion ;
- Schéma explicite en convection et implicite en dispersion ;
- Schéma de décomposition d'opérateurs (Splitting).

Nous ne considérons que des schémas avec traitement implicite de la dispersion car

dans le cas d'un traitement explicite de la dispersion la condition de stabilité impose que le pas de temps soit de l'ordre du carré du pas d'espace, ce qui rend le coût de calcul prohibitif[3].

L'objectif est de comparer le schéma Splitting avec les autres schémas pour le cas du transport inerte et réactif. Le cas homogène est traité en ANNEXE.

## 5.2 Transport inerte

On s'intéresse donc à l'étude de l'équation de transport inerte(sans terme source/puit) (5.1) en 1D sur un intervalle borné  $\Omega = ]0, L[$ . Cette équation peut s'écrire de la manière suivante :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial c}{\partial x} + uc \right) = 0, \quad 0 < x < L, 0 < t < T \quad (5.1)$$

**Conditions initiale et aux bords :**

A l'équation (5.1), on associe une condition initiale  $c(x,0) = c_0(x)$  et des conditions aux bords. Dans la suite, on choisit d'imposer en  $x = 0$  une condition de Dirichlet  $c(0,t) = c_d(t)$ , et en  $x = L$ , on impose une condition de type Neumann c'est à dire qu'on impose un flux diffusif noté  $\bar{\varphi}$  au dernier point, tel que  $\int_{t_n}^{t_{n+1}} \varphi_{d,N+\frac{1}{2}} dt = \bar{\varphi}$ . Dans le traitement qui suit, on a considéré le cas d'un milieu poreux hétérogène.

### 5.2.1 Discrétisation en espace

Pour la discrétisation en espace, et pour toutes les expériences numériques, on utilise une méthode de volume finis centrés sur les mailles. Les mailles sont notées par les indices  $i = 1, \dots, N$  et les extrémités des mailles par les indices  $i + 1/2, i = 0, \dots, N$ . L'intervalle  $[0, L]$  est divisé en  $N$  intervalles  $[x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}]$  de longueur  $h_i, i = 1, \dots, N$  avec  $x_{\frac{1}{2}} = 0, x_{N+\frac{1}{2}} = L$ . La concentration  $c$  est approchée par une fonction constante par maille et les valeurs par maille sont notées  $c_i, i = 1, \dots, N$  plus une valeur à chacune des deux extrémités de l'intervalle  $]0, L[$  notées  $c_0$  et  $c_{N+1}$ .

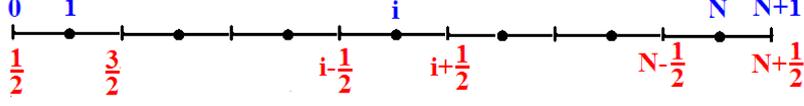


FIG. 5.1 – Discrétisation du domaine  $\Omega$ .

On écrit (5.1) sous la forme :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} = 0, \quad (5.2)$$

où :  $\varphi(x,t) = -D \frac{\partial c}{\partial x} + uc$  est le flux de soluté traversant le point  $x$  à l'instant  $t$ . Ce flux est la somme de deux flux  $\varphi = \varphi_d + \varphi_c$ , un flux de dispersion  $\varphi_d = -D \frac{\partial c}{\partial x}$  et un flux de convection  $\varphi_c = uc$ .

On intègre l'équation (5.2) sur  $[x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}]$ , on obtient :

$$\omega_i h_i \frac{dc_i}{dt} + \varphi_{i+\frac{1}{2}} - \varphi_{i-\frac{1}{2}} = 0,$$

$$\omega_i h_i \frac{dc_i}{dt} + \varphi_{d,i+\frac{1}{2}} + \varphi_{a,i+\frac{1}{2}} - \varphi_{d,i-\frac{1}{2}} - \varphi_{a,i-\frac{1}{2}} = 0 \quad (5.3)$$

où les flux  $\varphi_{d,i+\frac{1}{2}}$  et  $\varphi_{a,i+\frac{1}{2}}$  sont définis par :

$$\varphi_{d,i+\frac{1}{2}} = -D_{i+\frac{1}{2}} \left( \frac{c_{i+1} - c_i}{h_{i+\frac{1}{2}}} \right), \quad \varphi_{a,i+\frac{1}{2}} = u_{i+\frac{1}{2}} c_i.$$

Noter que le flux convectif  $\varphi_{a,i+\frac{1}{2}}$  est décentré vers l'amont. On suppose que  $\omega_i$ ,  $u_i$  et  $D_i$ , sont constantes sur chaque maille  $i$ . On a choisit d'évaluer  $u_{i+\frac{1}{2}}$ ,  $D_{i+\frac{1}{2}}$  et  $h_{i+\frac{1}{2}}$  comme suit :

$$u_{i+\frac{1}{2}} = \frac{u_i + u_{i+1}}{2}, \quad D_{i+\frac{1}{2}} = \frac{2D_i D_{i+1}}{D_i + D_{i+1}}, \quad \text{avec } D_{\frac{1}{2}} = D_1 \text{ et } D_{N+\frac{1}{2}} = D_N, \quad \text{et}$$

$$h_{i+\frac{1}{2}} = \frac{h_i + h_{i+1}}{2}.$$

## 5.2.2 Schéma implicite en convection et dispersion

Dans ce schéma, la convection et la dispersion sont traitées implicitement et on aura donc :

$$\omega_i h_i (c_i^{n+1} - c_i^n) + (\varphi_{d,i+\frac{1}{2}}^{n+1} + \varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^{n+1} - \varphi_{d,i-\frac{1}{2}}^{n+1} - \varphi_{a,i-\frac{1}{2}}^{n+1}) \Delta t = 0.$$

En remplaçant les flux par leurs expressions, on trouve :

$$\omega_i h_i c_i^{n+1} - D_{i+\frac{1}{2}} \Delta t \left( \frac{c_{i+1}^{n+1} - c_i^{n+1}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \right) + D_{i-\frac{1}{2}} \Delta t \left( \frac{c_i^{n+1} - c_{i-1}^{n+1}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \right) + u_{i+\frac{1}{2}} \Delta t c_i^{n+1} - u_{i-\frac{1}{2}} \Delta t c_{i-1}^{n+1} = \omega_i h_i c_i^n$$

En regroupant les termes on obtient :

$$\left( -\frac{D_{i-\frac{1}{2}} \Delta t - u_{i-\frac{1}{2}} \Delta t}{h_{i-\frac{1}{2}}} c_{i-1}^{n+1} + (\omega_i h_i + \frac{D_{i+\frac{1}{2}} \Delta t}{h_{i+\frac{1}{2}}} + \frac{D_{i-\frac{1}{2}} \Delta t}{h_{i-\frac{1}{2}}} + u_{i+\frac{1}{2}} \Delta t) c_i^{n+1} - \left( \frac{D_{i+\frac{1}{2}} \Delta t}{h_{i+\frac{1}{2}}} \right) c_{i+1}^{n+1} = \omega_i h_i c_i^n.$$

### Condition aux bords :

Pour  $i = 1$

on a imposé une condition de Dirichlet à gauche donc on sait que  $c_1^n = c_d = 1$

Pour  $i = N$

on a

$$\int_{x_{N-\frac{1}{2}}}^{x_{N+\frac{1}{2}}} \omega_N (c_N^{n+1} - c_N^n) dx + \int_{t_n}^{t_{n+1}} (\varphi_{d,N+\frac{1}{2}} + \varphi_{a,N+\frac{1}{2}} - \varphi_{d,N-\frac{1}{2}} - \varphi_{a,N-\frac{1}{2}}) dt = 0$$

Or par la condition de flux diffusif imposée dans les hypothèses on a :

$$\omega_N h_N (c_N^{n+1} - c_N^n) + (\bar{\varphi} + u_{N+\frac{1}{2}} c_N^{n+1} + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} (c_N^{n+1} - c_{N-1}^{n+1}) - u_{N-\frac{1}{2}} c_{N-1}^{n+1}) \Delta t = 0,$$

soit

$$c_{N-1}^{n+1} \left( -\frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} - u_{N-\frac{1}{2}} \right) \Delta t + c_N^{n+1} (\omega_N h_N + u_{N+\frac{1}{2}} \Delta t + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}} \Delta t}) = \omega_N h_N c_N^n - \bar{\varphi} \Delta t.$$

### Le système linéaire :

On a donc un système linéaire sous la forme  $AX = b$  avec  $X = (c_1^{n+1}, \dots, c_N^{n+1})^T$  est la solution du système. La matrice tridiagonale A est définie par :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\frac{D_{i-\frac{1}{2}} \Delta t}{h_{i-\frac{1}{2}}} - u_{i-\frac{1}{2}} \Delta t & F & -\frac{D_{i+\frac{1}{2}} \Delta t}{h_{i+\frac{1}{2}}} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -E & L \end{pmatrix}$$

avec :

$$F = \omega_i h_i + \frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \Delta t + \frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \Delta t + u_{i+\frac{1}{2}} \Delta t$$

$$E = \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \Delta t + u_{N-\frac{1}{2}} \Delta t$$

$$L = \omega_N h_N + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \Delta t + u_{N-\frac{1}{2}} \Delta t$$

et le vecteur second membre b est défini par :

$$b = \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ \omega_i h_i c_i^n \\ \cdot \\ \omega_N h_N c_N^n - \bar{\varphi} \Delta t \end{pmatrix}.$$

### 5.2.3 Schéma implicite en dispersion et explicite en convection

En prenant les mêmes notations que précédemment, on obtient :

$$\omega_i h_i (c_i^{n+1} - c_i^n) + (\varphi_{d,i+\frac{1}{2}}^{n+1} + \varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^n - \varphi_{d,i-\frac{1}{2}}^{n+1} - \varphi_{a,i-\frac{1}{2}}^n) \Delta t = 0.$$

En remplaçant et regroupant les termes on a :

$$-\left(\frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \Delta t\right) c_{i-1}^{n+1} + \left(\omega_i h_i + \frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \Delta t + \frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \Delta t\right) c_i^{n+1} - \frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \Delta t c_{i+1}^{n+1} = \\ (\omega_i h_i - u_{i+\frac{1}{2}} \Delta t) c_i^n + u_{i-\frac{1}{2}} \Delta t c_{i-1}^n$$

**Conditions aux bords :**

Pour  $i=1$

On a imposé une condition de Dirichlet à gauche donc  $c_1^n = 1$

Pour  $i=N$

$$\int_{x_{N-\frac{1}{2}}}^{x_{N+\frac{1}{2}}} \omega_N (c_N^{n+1} - c_N^n) + \int_{t_n}^{t_{n+1}} (\varphi_{d,N+\frac{1}{2}}^{n+1} + \varphi_{a,N+\frac{1}{2}}^n - \varphi_{d,N-\frac{1}{2}}^{n+1} - \varphi_{a,N-\frac{1}{2}}^n) dt = 0$$

Or par la condition de Neumann imposée dans les hypothèses on a :

$$\omega_N h_N (c_N^{n+1} - c_N^n) + (\bar{\varphi} + u_{N+\frac{1}{2}} c_N^n + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} (c_N^{n+1} - c_{N-1}^{n+1}) - u_{N-\frac{1}{2}} c_{N-1}^n) \Delta t = 0$$

$$c_{N-1}^{n+1} \left(-\frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}}\right) \Delta t + c_N^{n+1} \left(\phi_N h_N + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}}\right) \Delta t = \omega_N h_N c_N^n + (u_{N-\frac{1}{2}} c_{N-1}^n - u_{N+\frac{1}{2}} c_N^n - \bar{\varphi}) \Delta t$$

**Le système linéaire :**

On obtient un système linéaire de la forme  $AX = b$  dont la matrice A est définie par :

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & -\frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}}\Delta t & G & -\frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}}\Delta t & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & N & M \end{pmatrix}$$

où :

$$G = \omega_i h_i + \frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}}\Delta t + \frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}}\Delta t$$

$$N = -\frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}}\Delta t$$

$$M = \omega_N h_N + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}}\Delta t$$

et le vecteur second membre b est défini par :

$$b = \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ (\omega_i h_i - u_{i+\frac{1}{2}}\Delta t)c_i^n + u_{i-\frac{1}{2}}\Delta t c_{i-1}^n \\ \cdot \\ (\omega_N h_N - u_{N+\frac{1}{2}}\Delta t)c_N^n + u_{N-\frac{1}{2}}\Delta t c_{N-1}^n - \bar{\varphi}\Delta t \end{pmatrix}.$$

L'inconvénient de cette méthode est que le traitement explicite du terme de convection impose un pas de temps soumis à la condition de Courant-Friedrich-Lewy (CFL) qui s'applique aussi à la dispersion, même lorsque celle-ci est petite. Pour éviter cet écueil on va utiliser la décomposition d'opérateur avec des pas de temps différents pour la dispersion et la convection.

### 5.2.4 Splitting : Méthode de décomposition d'opérateurs

Pour cette méthode de décomposition des opérateurs on a deux étapes différentes à résoudre. En effet, on doit dans un premier temps prendre en compte l'étape de convection de manière à obtenir la concentration  $c_i^{n,M}$  dont on se servira pour résoudre l'étape de dispersion.

Pour cela, on divise un pas de temps de dispersion  $\Delta t$  en M pas de temps de convection  $\Delta t_c$  tels que  $\Delta t = M\Delta t_c$  et on résout explicitement la convection sur chaque petit pas de temps.

#### Étape de convection

On s'intéresse pour le moment à l'équation suivante :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(uc) = 0 \quad (5.4)$$

L'intervalle  $[t_n, t_{n+1}]$  est divisé en M intervalles  $[t_{n,m}, t_{n,m+1}]$ ,  $m=0, \dots, M-1$ , avec  $t_{n,0} = t_n, t_{n,M} = t_{n+1}$ . On appelle  $c_i^{n,m}$  l'approximation de la concentration  $c$  à l'instant  $t_{n,m}$  avec  $c^{n,0} = c^n$ .

Le schéma d'Euler explicite nous donne pour l'équation de convection :

$$\omega_i \left( \frac{c_i^{n,m+1} - c_i^{n,m}}{\Delta t_c} \right) + \frac{1}{h_i} (\varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^{n,m} - \varphi_{a,i-\frac{1}{2}}^{n,m}) = 0, \quad i = 1, \dots, N, m = 0, \dots, M-1 \quad (5.5)$$

ou  $\varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^{n,m} = u_{i+\frac{1}{2}} c_i^{n,m}$ .

On obtient à la fin de ces M pas de temps de convection une quantité  $c^{n,m}$  qui représente en fait une prédiction de la concentration obtenue en prenant en compte que la convection.

On somme sur ces M pas de temps de convection et on réorganise les termes de manière à obtenir l'équation suivante :

$$(\omega_i c_i^{n,M} - \omega_i c_i^{n,0}) \frac{M}{\Delta t} + \frac{1}{h_i} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^{n,m} - \frac{1}{h_i} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i-\frac{1}{2}}^{n,m} = 0 \quad (5.6)$$

On intègre l'équation (2.4) sur  $[x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}], [t_n, t_{n+1}]$  et on obtient

$$\begin{aligned} & \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} (\phi_i c_i^{n,M} - \phi_i c_i^{n,0}) \frac{M}{\Delta t} dt dx = \\ & \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \left( \frac{1}{h_i} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i-\frac{1}{2}}^{n,m} - \frac{1}{h_i} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^{n,m} \right) dt dx \\ & \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} (\omega_i c_i^{n,M} - \omega_i c_i^{n,0}) dx = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \left( \frac{1}{M h_i} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i-\frac{1}{2}}^{n,m} - \frac{1}{M h_i} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^{n,m} \right) dt dx \\ & \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} (\omega_i c_i^{n,M} - \omega_i c_i^{n,0}) dx = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \left( \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i-\frac{1}{2}}^{n,m} - \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} \varphi_{a,i+\frac{1}{2}}^{n,m} \right) dt \\ & \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} (\omega_i c_i^{n,M} - \omega_i c_i^{n,0}) dx = \int_{t_n}^{t_{n+1}} \left( \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i-\frac{1}{2}} c_{i-1}^{n,m} - \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i+\frac{1}{2}} c_i^{n,m} \right) dt \end{aligned}$$

On obtient finalement :

$$c_i^{n,M} = c_i^{n,0} + \frac{\Delta t}{M\omega_i h_i} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i-\frac{1}{2}} c_{i-1}^{n,m} - \frac{\Delta t}{M\omega_i h_i} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i+\frac{1}{2}} c_i^{n,m}$$

Comme  $\Delta t = M\Delta t_c$  on a au final :

$$c_i^{n,M} = c_i^{n,0} + \frac{\Delta t_c}{\omega_i h_i} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i-\frac{1}{2}} c_{i-1}^{n,m} - \frac{\Delta t_c}{\omega_i h_i} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i+\frac{1}{2}} c_i^{n,m}$$

### Étape de dispersion

On s'intéresse maintenant à l'équation :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (-D \frac{\partial c}{\partial x}) = 0 \quad (5.7)$$

Étant donné  $c_i^{n,M}$  obtenu dans l'étape de convection, on calcule  $c_i^{n+1}$  par un schéma implicite, en résolvant l'équation de dispersion avec le pas de temps  $\Delta t$ . On intègre cette équation sur  $[x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}], [t_n, t_{n+1}]$  et on obtient

$$\int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \omega \frac{\partial c}{\partial t} dt dx + \int_{t_n}^{t_{n+1}} \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \frac{\partial}{\partial x} (-D \frac{\partial c}{\partial x}) dt dx = 0,$$

$$\int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \omega_i (c_i^{n+1} - c_i^n) dx - \int_{t_n}^{t_{n+1}} (\varphi_{d,i+\frac{1}{2}}^{n+1} - \varphi_{d,i-\frac{1}{2}}^{n+1}) dt = 0.$$

On a alors avec les notations posées précédemment :

$$\omega_i h_i (c_i^{n+1} - c_i^n) - \int_{t_n}^{t_{n+1}} (-D_{i+\frac{1}{2}} (\frac{c_{i+1}^{n+1} - c_i^{n+1}}{h_{i+\frac{1}{2}}}) + D_{i-\frac{1}{2}} (\frac{c_i^{n+1} - c_{i-1}^{n+1}}{h_{i+\frac{1}{2}}})) dt = 0.$$

En regroupant les termes après intégration on obtient :

$$(-\frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \Delta t) c_{i-1}^{n+1} + (\omega_i h_i + \frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \Delta t + \frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \Delta t) c_i^{n+1} - \frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \Delta t c_{i+1}^{n+1} = \omega_i h_i c_i^n.$$

**Conditions aux bords :**

Pour  $i=1$

On a imposé comme avant une condition de dirichlet sur ce bord on a donc  $c_1^n = 1$

Pour  $i=N$

$$\int_{x_{N-\frac{1}{2}}}^{x_{N+\frac{1}{2}}} \omega_N (c_N^{n+1} - c_N^n) dx - \int_{t_n}^{t_{n+1}} (\varphi_{d,N+\frac{1}{2}}^{n+1} - \varphi_{d,N-\frac{1}{2}}^{n+1}) dt = 0$$

De la même manière qu'auparavant on impose une condition de Neumann. On obtient donc :

$$\omega_N h_N (c_N^{n+1} - c_N^n) + \bar{\varphi} \Delta t + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \Delta t (c_N^{n+1} - c_{N-1}^{n+1}) = 0$$

$$c_{N-1}^{n+1} \left( -\frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \Delta t \right) + c_N^{n+1} \left( \omega_N h_N + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \Delta t \right) = \omega_N h_N - \bar{\varphi} \Delta t$$

**Le système linéaire :**

On a alors un système linéaire sous la forme  $AX = b$  dont la matrice A est définie par :

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \Delta t & P & -\frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \Delta t & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & -\frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \Delta t & B \end{pmatrix}$$

avec :

$$P = \omega_i h_i - \frac{D_{i+\frac{1}{2}}}{h_{i+\frac{1}{2}}} \Delta t - \frac{D_{i-\frac{1}{2}}}{h_{i-\frac{1}{2}}} \Delta t$$

$$B = \omega_N h_N + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \Delta t$$

Le second membre b est défini par

$$b = \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ \omega_i h_i c_i^{n,M} \\ \cdot \\ \omega_N h_N c_N^{n,M} - \bar{\varphi} \Delta t \end{pmatrix}.$$

### 5.3 Transport réactif

Dans l'équation de transport de soluté, les phénomènes d'adsorption rajoutent un terme source et nous pouvons donc l'écrire sous la forme :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left( -D \frac{\partial c}{\partial x} + uc \right) + (1 - \omega) \frac{\partial F}{\partial t} = 0, \quad 0 < x < L, 0 < t < T \quad (5.8)$$

ou,  $F$  représente la concentration du soluté dans la matrice solide en ( $M.L^{-3}$ ) qui est liée à la concentration dans le fluide par l'équation de l'isotherme d'adsorption sous l'hypothèse de l'équilibre local (les concentrations du soluté sur le solide  $F$  et dans le fluide  $c$  sont en équilibre [10]).

### 5.3.1 Schéma implicite en convection et dispersion

Les seules changements par rapport au cas inerte sont dans :

- les conditions aux limites pour  $i=N$

$$c_{N-1}^{n+1} \left( -\frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} - u_{N-\frac{1}{2}} \right) \Delta t + c_{N-1}^{n+1} \left( \omega_N h_N + u_{N+\frac{1}{2}} \Delta t + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}} \Delta t} \right) = \omega_N h_N c_N^n - \bar{\varphi} \Delta t - h_N (1 - \omega_N) (F_N^{n+1} - F_N^n)$$

- le second membre  $b$

$$b = \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ \omega_i h_i c_i^n - h_i (1 - \omega_i) (F_i^{n+1} - F_i^n) \\ \cdot \\ \omega_N h_N c_N^n - \bar{\varphi} \Delta t - h_N (1 - \omega_N) (F_N^{n+1} - F_N^n) \end{pmatrix}.$$

### 5.3.2 Schéma implicite en dispersion et explicite en convection

La même chose pour ce schéma, les changements sont dans :

- les conditions aux limites pour  $i=N$

$$c_{N-1}^{n+1} \left( -\frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \right) \Delta t + c_{N-1}^{n+1} \left( \phi_N h_N + \frac{D_{N-\frac{1}{2}}}{h_{N-\frac{1}{2}}} \right) \Delta t = \omega_N h_N c_N^n + (u_{N-\frac{1}{2}} c_{N-1}^n - u_{N+\frac{1}{2}} c_N^n - \bar{\varphi}) \Delta t - h_N (1 - \omega_N) (F_N^{n+1} - F_N^n)$$

- le second membre  $b$

$$b = \begin{pmatrix} 1 \\ \cdot \\ \omega_i h_i c_i^n - h_i (1 - \omega_i) (F_i^{n+1} - F_i^n) \\ \cdot \\ \omega_N h_N c_N^n - \bar{\varphi} \Delta t - h_N (1 - \omega_N) (F_N^{n+1} - F_N^n) \end{pmatrix}.$$

### 5.3.3 Splitting : Méthode de décomposition d'opérateurs

Dans ce schéma, le terme d'adsorption est inclu dans l'étape de convection.

#### Étape de convection

L'étape de convection dans ce cas est donnée par l'équation suivante :

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(uc) + (1 - \omega) \frac{\partial F}{\partial t} = 0 \quad (5.9)$$

Après discrétisation, On obtient :

$$c_i^{n,M} = c_i^{n,0} + \frac{\Delta t_c}{\omega_i h_i} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i-\frac{1}{2}} c_{i-1}^{n,m} - \frac{\Delta t_c}{\omega_i h_i} \sum_{m=0}^{M-1} u_{i+\frac{1}{2}} c_i^{n,m} - \frac{(1 - \omega_i)}{\omega_i} (F_i^{n+1} - F_i^n)$$

Pour l'étape de dispersion ça sera la même procédure que dans le cas inerte.

### 5.3.4 Algorithme de résolution

La résolution de l'équation de transport avec adsorption a été faite utilisant l'algorithme suivant :

1. Etant donné  $c^n, F^n$ ,
2. Initialisation de F ( $F^{n+1,0} = F^n$ ),
3. Calcul de  $c^{n+1,k+1}$  utilisant l'équation de transport réactif,
4. Calcul de  $F^{n+1,k+1}$  utilisant l'équation de l'isotherme appropriée,
5.  $k=k+1$  et aller à l'étape 3 jusqu'à ce que la norme  $\|F^{n+1,k+1} - F^{n+1,k}\|$  est petite et nous arrêtons les itérations.

## 5.4 Résultats numériques

Nous avons réalisé plusieurs expériences numériques afin de valider le code pour le cas du transport inerte est réactif.

### 5.4.1 Transport en milieu poreux homogène

Pour le cas homogène, la vitesse et le coefficient de dispersion sont considérés constants [62]. Les résultats numériques sont comparés avec la solution analytique donnée par l'équation suivante :

$$c(x,t) = \frac{c_d}{2} \operatorname{erfc}\left[\frac{x - u\frac{t}{\omega}}{2\sqrt{D\frac{t}{\omega}}}\right] + \exp\left(\frac{ux}{D}\right) \operatorname{erfc}\left[\frac{x + u\frac{t}{\omega}}{2\sqrt{D\frac{t}{\omega}}}\right].$$

## 1. Dispersion pure

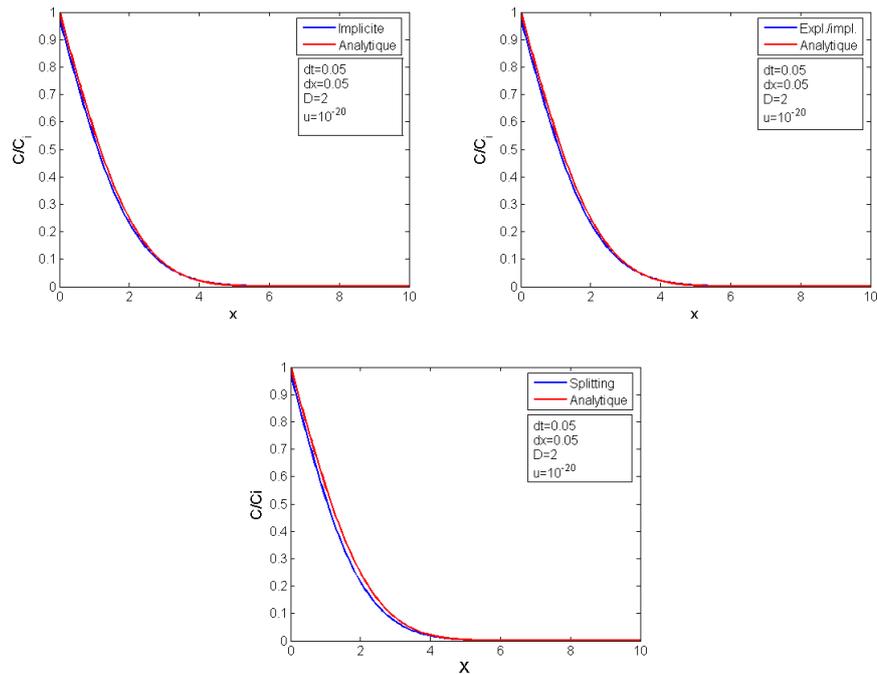


FIG. 5.2 – Dispersion pure.

On constate que les trois schémas donnent des résultats identiques car la dispersion est traitée de la même manière par un schéma implicite en temps.

## 2. Convection pure

On va maintenant prendre un régime plus convectif, c'est-à-dire que l'on va faire les mêmes tests numériques mais avec  $u = 1$  et  $D = 10^{-20}$ . On obtient les graphes suivants :

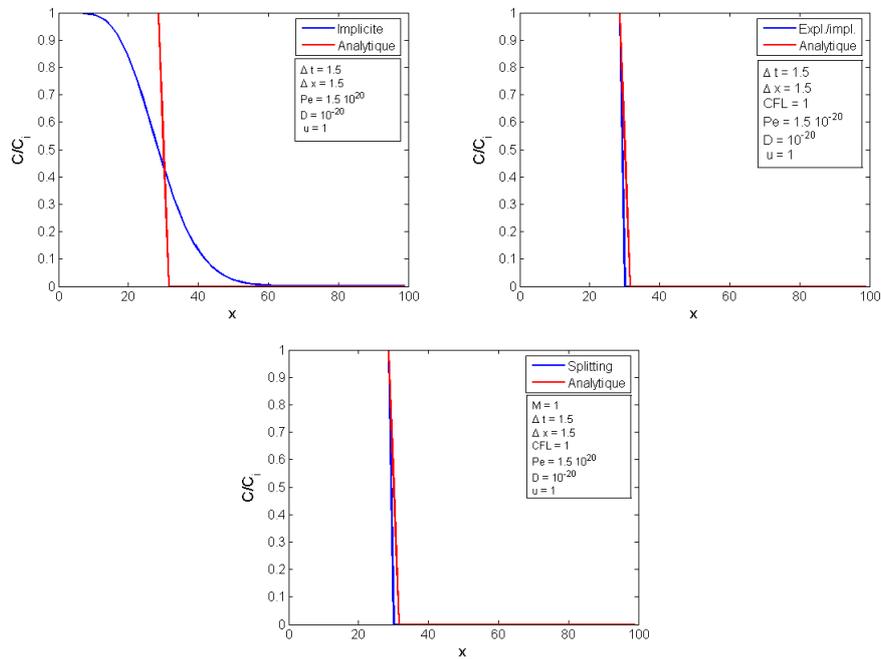


FIG. 5.3 – Convection pure.

On remarque que les allures des courbes des schémas explicite-implicite, avec ou sans splitting sont similaires et de bonne qualité. Ces formes sont dues au déplacement des molécules de soluté avec la même vitesse. Dans le cas du schéma complètement implicite, on remarque un écart par rapport à la solution analytique à cause de grande la dispersion numérique (traitement implicite de la convection).

### 3. Effet de la dispersion

On constate sur la Figure 5.4 que les fronts de concentration s'étalent en augmentant le coefficient de dispersion. Pour une dispersion nulle, on a une allure de convection pure.

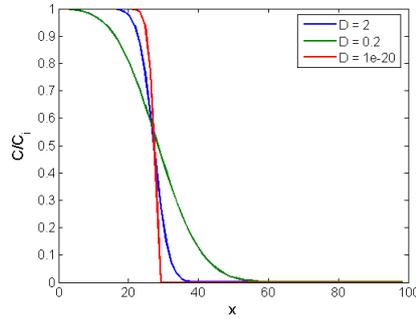


FIG. 5.4 – Influence de la dispersion.

#### 4. Effet du nombre de Courant (CFL)

D'après la Figure 5.5 qui représente l'effet du nombre de Courant CFL, on peut dire que pour des valeurs qui s'approchent de 1, les schémas explicite-implicite donnent de bons résultats. Par contre, l'augmentation de la valeur de CFL provoque un décalage entre les courbes et entraîne une dispersion numérique (CFL = 3). Donc le respect de la condition CFL est nécessaire pour assurer la stabilité de ces schémas.

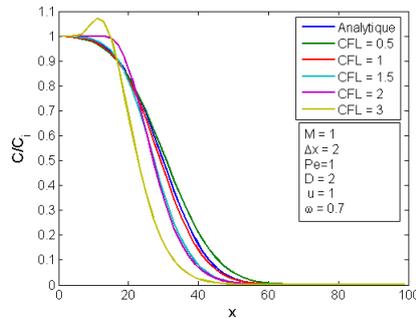


FIG. 5.5 – Influence du nombre de Courant CFL.

#### 5. Effet du nombre de Peclet (Pe)

Les Figures 5.6 et 5.7 représentent l'influence du nombre de Peclet sur les différents schémas numériques.

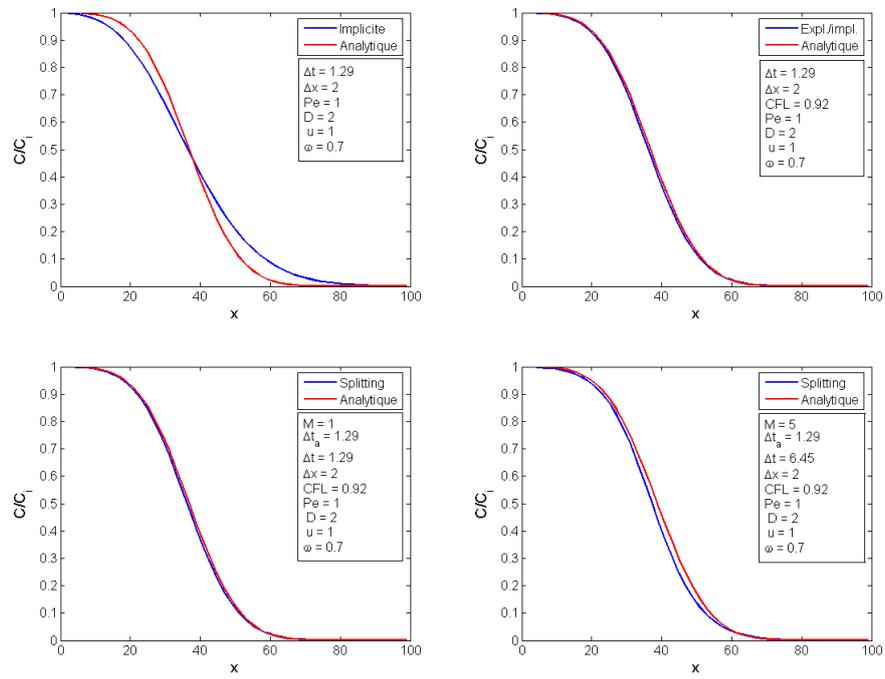


FIG. 5.6 – Influence du nombre de Péclet :  $Pe = 1$ .

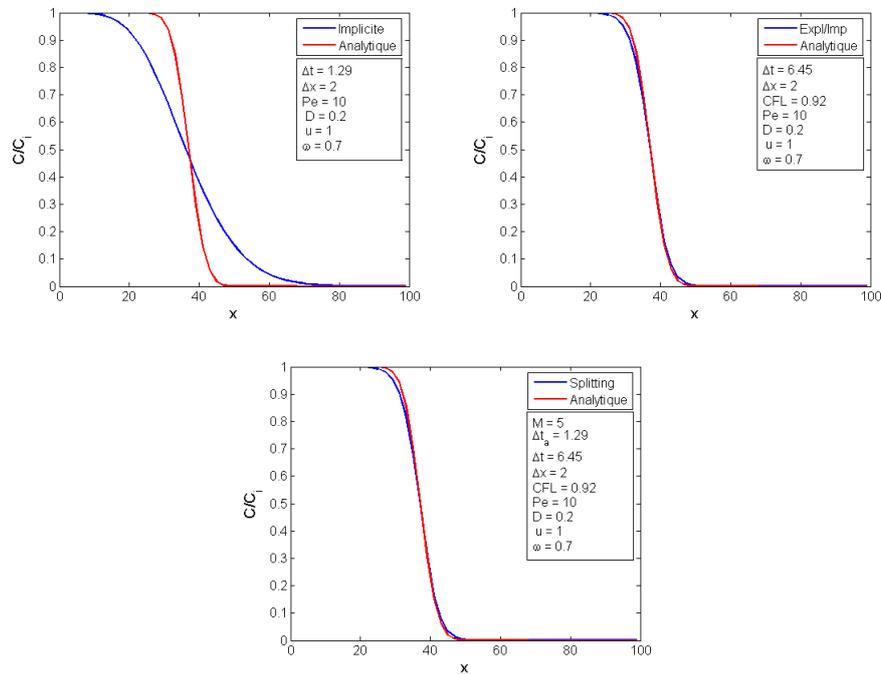


FIG. 5.7 – Influence du nombre de Péclet :  $Pe=10$ .

Pour un Péclet égale à un (Figures 5.6), on obtient des allures étalées (dispersion dominante) et les solutions numériques s'approchent de la solution analytique. Par contre pour un Péclet égale à dix (Figures 5.7), on a des allures moins étalées (convection dominante) et les schémas explicite-implicite donnent de bons résultats. Par contre le schéma implicite s'écarte plus de la solution analytique parce que la convection est traitée implicitement.

## 6. Effet de l'adsorption

Dans le travail expérimental [12], l'adsorption des ions de cuivre sur des billes de verre est considérée. Pour cela, une colonne en Altuglas de diamètre 5 cm et de hauteur 100 cm est remplie par ces billes comme le montre la Figure 5.8.

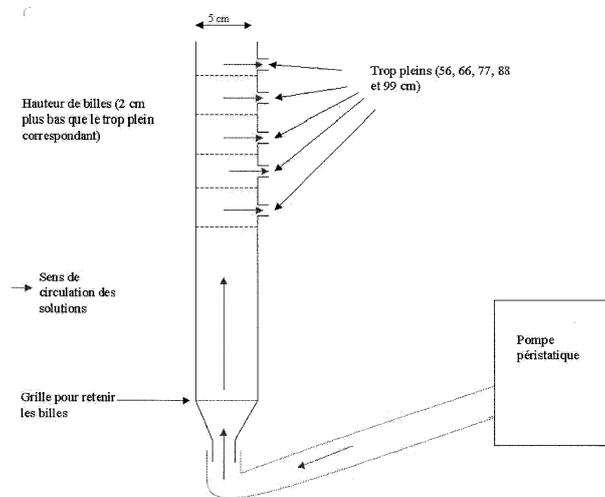


FIG. 5.8 – Colonne utilisée pour l'étude de l'adsorption en mode dynamique

Une solution de cuivre est injectée et la concentration des ions est mesurée par spectrophotométrie. Les résultats indiquent que l'isotherme d'adsorption du cuivre sur les billes de verre est représenté par l'équation de Freundlich  $F = k_f C^n$ , avec  $k_f = 5.7$  constante positive qui se rapporte à la capacité de l'adsorption, et  $n = 0.487$ , coefficient de Freundlich se rapportant lui à l'intensité de l'adsorption.

L'étude de l'adsorption en mode dynamique a été faite en fonction du débit pour une seule capacité installée (9 meq) et une seule concentration ( $9 \cdot 10^{-3} M$ ). Sur la Figure 5.9 les concentrations du cuivre à la sortie de la colonne, mesurées expérimentalement et calculées pour différentes valeurs de BE (volume de solution récupérée en mL/capacité installée en meq) sont présentées.

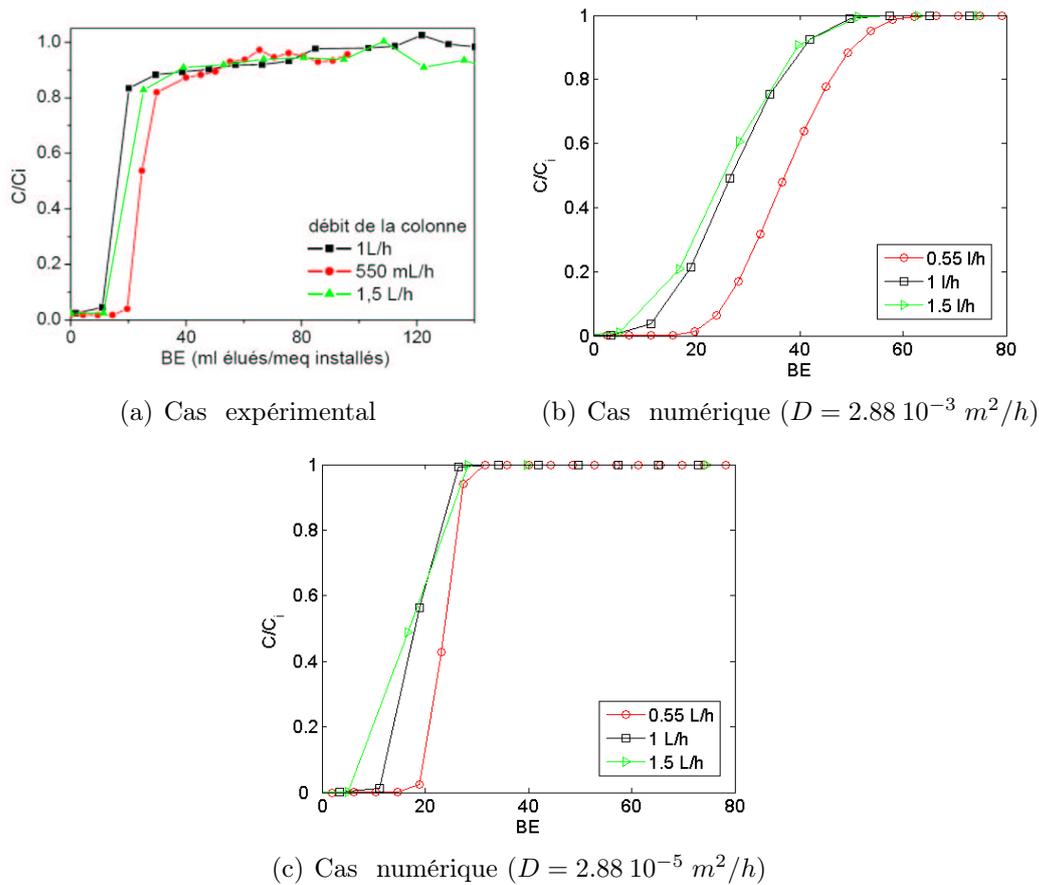


FIG. 5.9 – Courbe de rupture (fonction du volume) de l'ion  $\text{Cu}^{+2}$  pour différents débits.

On constate que les résultats numériques prouvent une conformité raisonnable avec les résultats expérimentaux surtout en réduisant le coefficient de dispersion et donc ça confirme l'efficacité du modèle.

La Figure 5.10 illustre les courbes de rupture qui sont très importantes, notamment pour le calcul du temps de rupture qui est un paramètre pertinent, il correspond au temps nécessaire de saturation du milieu poreux ( $0.95 \times \frac{c}{c_0}$ ).

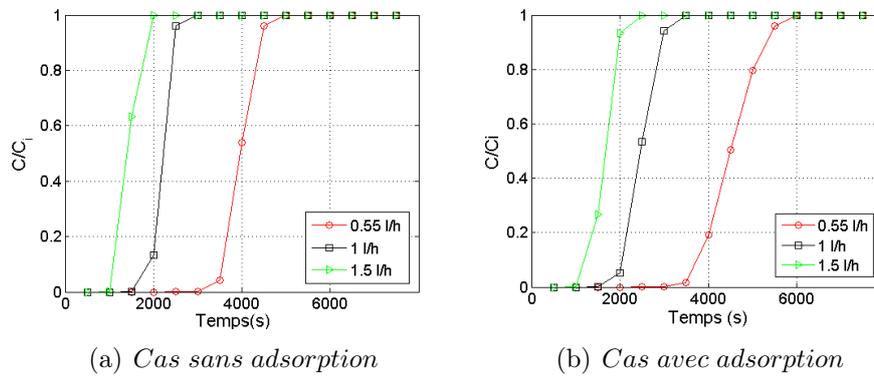


FIG. 5.10 – Courbe de rupture de l'ion  $Cu^{+2}$  pour différents débits

La figure 5.10 montre aussi l'effet du temps de contact ainsi que l'adsorption sur l'avancement de l'onde d'adsorption dans la colonne (le temps de contact augmente). On remarque que la capacité d'adsorption du cuivre ou la rétention sur les billes de verre est faible même pour de faibles débits par exemple  $0.55 \text{ l/h}$  où on a un léger retard par rapport au cas sans adsorption. Ceci confirme le résultat dans [12].

#### 5.4.2 Transport en milieu poreux hétérogène

Dans ce cas, on va prendre en compte l'hétérogénéité du milieu poreux (Figure 5.11).

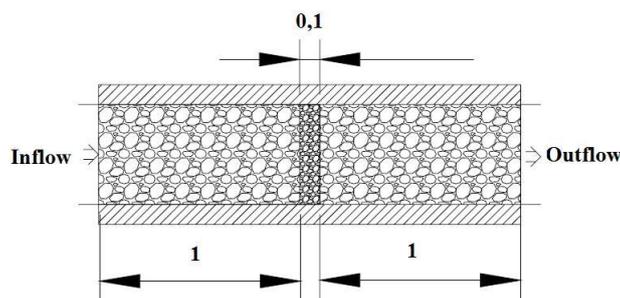


FIG. 5.11 – Représentation du milieu hétérogène

Les paramètres utilisés pour le calcul sont résumés dans le tableau suivant :

TAB. 5.1 – Paramètres utilisés pour les deux domaines.

	Milieu A	Milieu B
Porosité ( $\omega$ )	0.5	0.25
Conductivité ( K)	$10^{-2}$	$10^{-5}$
Vitesse ( u)	0.022	0.011

Les résultats obtenus à trois instants différents sont représentés sur les figures 5.12.

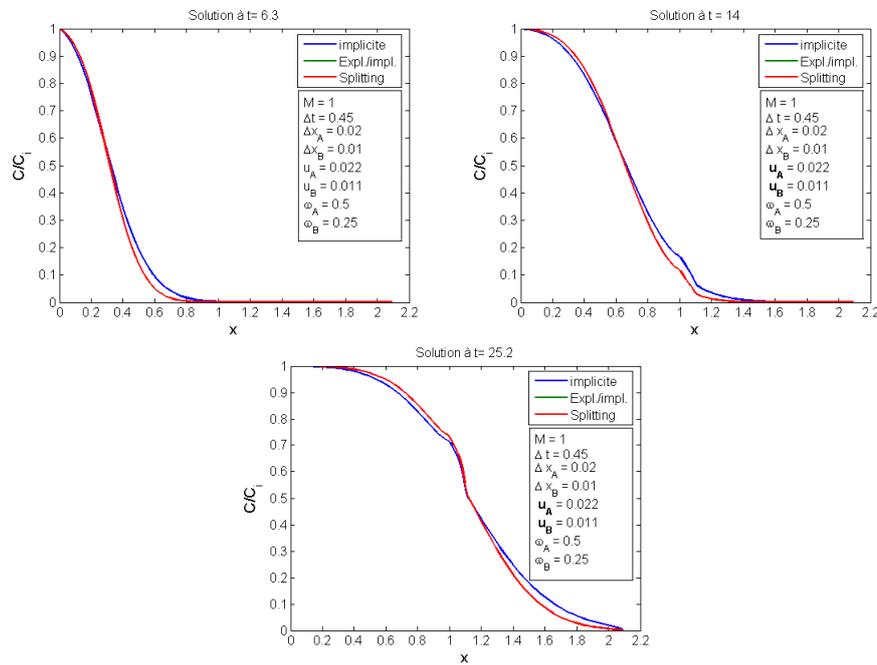


FIG. 5.12 – Evolution de la concentration dans le cas hétérogène à différents temps.

On observe des cassures au niveau du domaine B. Elles sont dues à la discontinuité des paramètres physiques ( $D$  et  $u$ ) qui entraîne la discontinuité de  $\frac{dc}{dx}$ . On remarque aussi que la méthode de splitting donne des résultats de bonne qualité aussi bien pour le cas homogène que pour le cas hétérogène.

## 5.5 Conclusion

Les résultats numériques donnés par le code ont été satisfaisants pour le cas homogène inerte et réactif que pour le cas hétérogène. On a illustré l'effet de quelques paramètres tels que le nombre de Courant et de Péclet sur la stabilité et la convergence

des trois schémas utilisés. Spécifiquement, les termes dispersifs devraient être traités implicitement, et les termes convectifs mieux être traités explicitement. Dans le cas du transport réactif, le code nous a permis aussi de montrer l'effet retardataire de l'adsorption sur l'avancement du front de concentration.

# Chapitre 6

## 3-D Reactive transport modeling in porous media

Dans ce chapitre, on s'intéresse à la résolution de l'équation de transport en 3D de plusieurs espèces avec des réactions chimiques en équilibre dans un milieu poreux hétérogène. Les résultats numériques sont en voie de publication.

### 6.1 abstract

This paper is concerned with modelling a three-dimensional (3D) multispecies transport with equilibrium reactions in heterogeneous porous media under LifeV library (C++ finite element code). The velocity field is calculated by the Mixed Hybrid Finite Element (MHFE) formulation of the flow equation. In an operator splitting approach, the convective part of the convection-dispersion transport equation is solved with a Finite Volume (FV) method with an explicit formulation and the dispersive term is discretized with (MHFE) method. The Newton method is used to solve the chemical reactions system and reactions are assumed to be at equilibrium. The Fixed-Point method (FP) is used to solve the coupled system. The code developed is validated by a simulation of a 3D inert transport and the 3D analytical solution. The code of the reactive transport problem is validated using PhreeqC for 1D case.

### 6.2 Introduction

The prediction of multi-species transport-reaction through porous media is of great importance in various areas of research and industry. For example, petroleum engineers need to model multispecies transport for production of hydrocarbons in petroleum reservoirs. Hydrologists and soil scientists are concerned with groundwater flow and pollution, the design and evaluation of remediation technologies in water quality control.

Until recently, the complete modeling of multispecies transport-reaction in heterogeneous porous media has been usually limited to analysis in two dimensions.

In the literature, two types of methods have been proposed to simulate the coupled problem for which there is abundant literature. The sequential approach (SA) (see for example [65, 68, 69, 20, 56]) decomposes the full system into the subproblems of transport and reaction. This method is simpler to implement since it makes it easy to use a transport code and a chemistry code which have been already developed. The drawback of the SA approach is the splitting error and to overcome this drawback the global approach (GA) solves simultaneously the whole nonlinear system see for example [36, 41, 42, 4, 28, 29]). However the GA approach is difficult to implement while using already existing codes simulating transport and chemistry. Therefore in this paper we use the SA method and this paper is actually a follow up in 3-D of the 2-D modeling described in [5].

The outline of this paper is as follows. In section 6.3 we describe the discretization of the flow equations using a mixed finite element method. In section 6.4 we discretize the transport operator using a splitting between diffusion-dispersion and convection allowing for larger time steps for dispersion and smaller time steps for convection. Space discretization is actually a combination of mixed finite elements for diffusion-dispersion and of upstream weighted finite volumes for convection. Section 6.5 presents the chemistry model in which we consider equilibrium reactions and take into account only heterogeneous reactions in the form of sorption and in section 6.6 the full transport-chemistry problem is modeled and solved with fixed point iterations. The final section 6.7 is devoted to three numerical experiments. The first experiment validates the transport discretization. The second and third involves chemistry and is an extension to 3-D of a 2-D benchmark [18].

## 6.3 Flow equations

In a domain  $\Omega$  of  $\mathbb{R}^3$  we consider the incompressible Darcy flow problem

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{u} &= f && \text{in } \Omega, \\ \mathbf{u} &= -\mathbf{K} \nabla p && \text{in } \Omega, \\ p &= p_d && \text{on } \Gamma_{Du}, \\ \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_\Omega &= q_d && \text{on } \Gamma_{Nu} \end{aligned} \tag{6.1}$$

where  $\Gamma_{Du}$  and  $\Gamma_{Nu}$  are the Dirichlet and Neumann parts of the domain boundary  $\Gamma = \partial\Omega$ ,  $\Gamma = \Gamma_{Du} \cup \Gamma_{Nu}$ .  $\mathbf{u}$  is the Darcy velocity,  $p$  is the pressure or the hydraulic head,  $\mathbf{K}$  is the hydraulic conductivity tensor,  $f$  represents sink and source terms, and  $\mathbf{n}_\Omega$  is the outward normal to the boundary  $\Gamma = \partial\Omega$ .

We will use a mixed finite element (MFE) method [54] [54, 16, 25]. This is a conservative finite element method which is very close to a cell-centered finite volume method as we will see below. Therefore we discretize the domain  $\Omega$  with a mesh  $\mathcal{T}_h$  of cells

$\tau$ ,  $h$  denoting the largest diameter of the cells. These cells may be tetrahedrons or parallelipeds. General hexahedrons could also be used as in[59]. We denote by  $\mathcal{F}_h$  the set of faces  $F$  of the mesh.

As in a standard cell-centered finite volume method the degrees of freedom are the average pressure in each cell and the flow rate through each face of the mesh. The approximate pressure  $p_h$  is calculated in a space of functions  $\mathcal{M}_h$  which are constant on each cell ;  $p_h = \sum_{\tau \in \mathcal{T}_h} p_\tau \chi_\tau$ , where the degree of freedom  $p_\tau$  approximates the average pressure in  $\tau$  and  $\chi_\tau$  is the characteristic function of  $\tau$ . The approximate velocity  $\mathbf{u}_h$  is calculated in a space  $\mathcal{W}_h$  of vector functions  $\mathbf{v}_h$  of the form :

$$\begin{aligned} \text{If } \tau \text{ is a tetrahedron} \quad \mathbf{v}_h|_\tau &= \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} + \alpha_0 \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}, \quad \alpha_i \in \mathbb{R}, i = 0,1,2,3. \\ \text{If } \tau \text{ is a rectangular hexahedron} \quad \mathbf{v}_h|_\tau &= \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \beta_1 x_1 \\ \beta_2 x_2 \\ \beta_3 x_3 \end{pmatrix}, \quad \alpha_i, \beta_i \in \mathbb{R}, i = 1,2,3. \end{aligned}$$

The approximate velocity  $\mathbf{u}_h$  is written as  $\mathbf{u}_h = \sum_{F \in \mathcal{F}_h} u_F \mathbf{v}_F$ , where the degree of freedom  $u_F$  is the flow rate through the face  $F$  and  $\mathbf{v}_F \in \mathcal{W}_h$  is the basis function associated to  $F$  defined as  $\int_F \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{n}_{F'} = \delta_{F,F'}$  for all  $F' \in \mathcal{F}_h$ , where  $\mathbf{n}_{F'}$  is a chosen normal to  $F'$  (that we call the positive normal to  $F'$ ), and  $\delta_{F,F'} = 1$  if  $F = F'$  or 0 otherwise.

The mixed formulation of problem (6.1) is

$$\begin{aligned} \text{Find } p_h \in \mathcal{M}_h \text{ and } \mathbf{u}_h \in \mathcal{W}_h \text{ such that } \mathbf{u}_h \cdot \mathbf{n}|_{\Gamma_{Nu}} = q_d, \text{ and satisfying} \\ \int_\Omega \operatorname{div} \mathbf{u}_h q_h = \int_\Omega f q_h, \quad q_h \in \mathcal{M}_h, \\ \int_\Omega (\mathbf{K}^{-1} \mathbf{u}_h) \cdot \mathbf{v}_h - \int_\Omega p \operatorname{div} \mathbf{v}_h = \int_{\Gamma_{Du}} p_d \mathbf{v}_h \cdot \mathbf{n}_\Omega, \quad \mathbf{v}_h \in \mathcal{W}_h, \mathbf{v}_h \cdot \mathbf{n}_\Omega|_{\Gamma_{Nu}} = 0. \end{aligned} \quad (6.2)$$

The first equation represents the conservation over each cell while the second equation approximates Darcy's law. It is obtained by mutiplying Darcy's law by  $\mathbf{K}^{-1}$  and by the test function  $\mathbf{v}_h$ , and integrating over  $\Omega$ .

In terms of the pressure degrees of freedom  $\{p_\tau\}_{\tau \in \mathcal{T}_h}$  and the Darcy velocity degrees of freedom  $\{u_F\}_{F \in \mathcal{F}_h}$  we can rewrite these equations as

$$\begin{aligned} \sum_{F \subset \partial \tau} u_F \xi_{\tau F} &= \int_\tau f, \quad \tau \in \mathcal{T}_h \\ \sum_{F \in \mathcal{A}_h} u_F \int_\Omega K^{-1} \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{v}_E - p_\tau \xi_{\tau E} &= \begin{cases} 0 & \text{if } E \in \mathcal{F}_h, E \not\subset \Gamma \\ -p_d |E| & \text{if } E \in \mathcal{F}_h, E \subset \Gamma_{Du} \end{cases}, \\ u_E &= q_d |E| \text{ if } E \in \mathcal{F}_h, E \subset \Gamma_{Nu}. \end{aligned} \quad (6.3)$$

where

$$\xi_{\tau F} = \begin{cases} +1 & \text{if } \mathbf{n}_\tau = \mathbf{n}_F, \\ -1 & \text{if } \mathbf{n}_\tau = -\mathbf{n}_F \end{cases}$$

with  $\mathbf{n}_\tau$  the normal to a face  $F$  pointing out of  $\tau$  and  $\mathbf{n}_F$  the positive normal to  $F$ .  $|E|$  denotes the area of the face  $E$ .

The difference with a finite volume method lies only in the fact that the calculation of  $\mathbf{u}_h$  in terms of  $p_h$  (second and third equations (6.3)) is not local and needs the resolution of a linear system. This is a disadvantage in terms of computational cost but it enables the method to work in a straightforward manner on general meshes with nondiagonal tensors.

Equations (6.3) lead to the linear system

$$\begin{pmatrix} A & D^T \\ D & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} U \\ P \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} F_v \\ F_q \end{pmatrix}$$

which is unfortunately not positive definite. To overcome this difficulty, we use the mixed hybrid method which is equivalent to the mixed method [25, 23, 8, 16, 54]. It introduces as unknowns the face pressures in addition to the cell pressures and the face Darcy flow rates.

## 6.4 Transport equations

Transport is modeled using the standard convection-dispersion equation [51, 11]

$$\begin{aligned} \omega \frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div}(-\mathbf{D}\nabla c + \mathbf{u}c) &= r & \text{in } \Omega, \\ c &= c_d & \text{on } \Gamma_{Dc}, \\ (-\mathbf{D}\nabla c + \mathbf{u}c) \cdot \mathbf{n}_\Omega &= q_{cd} & \text{on } \Gamma_{Nc}, \\ c(x,0) &= c_0 & \text{in } \Omega \end{aligned} \tag{6.4}$$

where  $\Gamma_{Dc}$  and  $\Gamma_{Nc}$  are the Dirichlet and Neumann parts of the boundary for transport,  $\Gamma = \Gamma_{Dc} \cup \Gamma_{Nc}$ ,  $c$  is the concentration of a chemical specie,  $\omega$  is the porosity,  $\mathbf{D}$  is the diffusion-dispersion tensor,  $r$  is a source/sink term. The diffusion-dispersion tensor is given by [64, 11]

$$\mathbf{D} = d_I + |\mathbf{u}| \{ \alpha_L \mathbf{P}_L(\mathbf{u}) + \alpha_T (\mathbf{I} - \mathbf{P}_L)(\mathbf{u}) \}$$

where  $d_m$  is the molecular diffusion coefficient,  $\alpha_L$  and  $\alpha_T$  are the longitudinal and transverse dispersion coefficients and  $\mathbf{P}_L(\mathbf{u})$  and  $\mathbf{I} - \mathbf{P}_L(\mathbf{u})$  are the matrices of projection in the direction of the flow and in the direction orthogonal to the flow :  $\mathbf{P}_L(\mathbf{u})_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{u}|^2} u_i u_j$ ,  $i, j = 1, 2, 3$ .

To solve this equation we use a splitting technique [45], [62] that enables us to use different time approximation for convection and diffusion-dispersion. Convection

is approximated with Euler explicit time stepping and a standard upstream finite volume method while diffusion-dispersion is approximated with Euler implicit time stepping and mixed finite elements in a manner similar to what was done for flow. The reason to stick with explicit upstreaming is to minimize numerical dispersion. The convective time step  $\Delta t_c$  is limited by a CFL condition and will be smaller than the dispersion time step  $\Delta t$  when convection becomes large enough. We divide the time interval of simulation into  $N$  intervals of length  $\Delta t$  with  $N + 1$  discretization points  $t^n, n = 0, \dots, N$  with  $t^0$  and  $t^N$  being the initial time and the final time of the simulation. Then each interval  $(t^n, t^{n+1})$  is divided into  $M$  intervals of length  $\Delta t_c$  with  $M + 1$  discretization points  $t^{n,m}, m = 0, \dots, M$  with  $t^{n,0} = t^n$  and  $t^{n,M} = t^{n+1}$ . A time step from  $t^n$  to  $t^{n+1}$  requires two steps, a convection step and a diffusion-dispersion step.

As for the pressure we introduce  $c_h^n \in \mathcal{M}_h$  the approximate concentration at the time  $t^n$  :  $c_h^n = \sum_{\tau \in \mathcal{T}_h} c_\tau^n \chi_\tau$  where the degree of freedom  $c_\tau^n$  is the average concentration in the cell  $\tau$  at time  $t_n$ . Similarly, for the convection substeps, we introduce  $c_h^{n,m} \in \mathcal{M}_h$  the approximate concentration at the time  $t^{n,m}$  with the degrees of freedom  $c_\tau^{n,m}, \tau \in \mathcal{T}_h$ .

– **Convection step**

The convection step is actually a succession of substeps that read

$$\int_\tau \omega \frac{c_\tau^{n,m+1} - c_\tau^{n,m}}{\Delta t_c} + \sum_{F \subset \partial\tau} \int_F c_F^{n,m*} \mathbf{u}_h \cdot \mathbf{n}_\tau = 0 \quad m = 0, \dots, M - 1,$$

where  $c_F^{n,m*}$  is the upstream concentration :

$$c_F^{n,m*} = \begin{cases} c_\tau^{n,m*} & \text{if } \mathbf{u}_h \cdot \mathbf{n}_\tau \geq 0, \\ c_{\tau'}^{n,m*} & \text{if } \mathbf{u}_h \cdot \mathbf{n}_\tau \leq 0 \text{ and } F \not\subset \Gamma, \\ c_d & \text{if } F \subset \Gamma^- \cap \Gamma_{Dc}, \end{cases} \quad (6.5)$$

where  $\tau'$  is the upstream element of  $\tau$  such that  $F = \tau \cap \tau'$  and  $\Gamma^- = \{\mathbf{x} \in \Gamma; (\mathbf{u}_h \cdot \mathbf{n}_\Omega)(\mathbf{x}) < 0\}$  is the upstream part of  $\Gamma$ .

The convection step can be written as

$$|\tau| \omega \frac{c_\tau^{n,m+1} - c_\tau^{n,m}}{\Delta t_c} + \sum_{F \subset \partial\tau} c_F^{n,m*} \xi_{\tau,F} u_F = 0,$$

The convective time step must satisfy a CFL restriction that takes the form :

$$\Delta t_c \leq \min_{\tau \in \mathcal{T}_h} \left( \frac{|\tau|}{\sum_{F^- \subset \partial\tau} \int_{F^-} \mathbf{u} \cdot \mathbf{n}_{F^-}} \right)$$

– **Dispersion step**

Once  $c_\tau^{n,M}$  is obtained from the convection step after  $M$  time substeps, we introduce the diffusion Darcy velocity  $\varphi = \mathbf{D}\nabla c$  and we use the same mixed method as for the flow equation. The approximate diffusion-dispersion Darcy velocity is  $\varphi_h = \sum_{F \in \mathcal{F}_h} \varphi_F \mathbf{v}_F$ , where the degree of freedom  $\varphi_F$  is the flow rate through the face  $F$ .

Then the dispersion step is

$$\begin{aligned} & \text{Find } c_h^{n+1} \in \mathcal{M}_h \text{ and } \varphi_h^{n+1} \in \mathcal{W}_h \text{ such that } \varphi_h^{n+1} \cdot \mathbf{n}_{|\Gamma_{Nc}} = \varphi_d^{n+1}, \text{ and satisfying} \\ & \int_{\Omega} \omega \frac{c_h^{n+1} - c_h^{n,M}}{\Delta t} + \int_{\Omega} \operatorname{div} \varphi_h^{n+1} q_h = \int_{\Omega} f q_h, \quad q_h \in \mathcal{M}_h, \\ & \int_{\Omega} (\mathbf{D}^{-1} \varphi_h^{n+1}) \cdot \mathbf{v}_h - \int_{\Omega} c_h^{n+1} \operatorname{div} \mathbf{v}_h = \int_{\Gamma_{Du}} c_d \mathbf{v}_h \cdot \mathbf{n}_{\Omega}, \quad \mathbf{v}_h \in \mathcal{W}_h, \mathbf{v}_h \cdot \mathbf{n}_{\Omega|\Gamma_{Nc}} = 0. \end{aligned} \quad (6.6)$$

In terms of the degrees of freedom of the concentration  $\{c_\tau\}_{\tau \in \mathcal{T}_h}$  and of the diffusion-dispersion Darcy velocity  $\{\varphi_F\}_{F \in \mathcal{F}_h}$  we can rewrite these equations as

$$\begin{aligned} & |\tau| \omega \frac{c_\tau^{n+1} - c_\tau^{n,M}}{\Delta t} + \sum_{F \subset \partial\tau} \varphi_F^{n+1} \xi_{\tau F} = \int_{\tau} r, \quad \tau \in \mathcal{T}_h, \\ & \sum_{F \in \mathcal{A}_h} \varphi_F^{n+1} \int_{\Omega} \mathbf{D}^{-1} \mathbf{v}_F \cdot \mathbf{v}_E - c_\tau^{n+1} \xi_{\tau E} = \begin{cases} 0 & \text{if } E \in \mathcal{F}_h, E \not\subset \Gamma \\ -c_d |E| & \text{if } E \in \mathcal{F}_h, E \subset \Gamma_{Dc} \end{cases}, \\ & \varphi_E^{n+1} = \varphi_d |E| \text{ if } E \in \mathcal{F}_h, E \subset \Gamma_{Nc}. \end{aligned} \quad (6.7)$$

We write the transport problem equation (6.4) as

$$\omega \frac{\partial c}{\partial t} + L(c) = r \quad (6.8)$$

where  $L(c) = \operatorname{div}(-D\nabla c + \mathbf{u}c)$  is the transport operator. Given a righthandside  $r$  a transport step from  $c^n$  to  $c^{n+1}$  is denoted in a compact form as

$$c^{n+1} = \Psi_{\mathbb{T}}(c^n, r), \quad (6.9)$$

where the lower index  $\mathbb{T}$  refers to Transport.

## 6.5 Chemistry equations

In this section we neglect precipitation-dissolution reactions and we consider the case of a multicomponent chemical equilibrium, with both aqueous and sorption reactions. We use the Morel formalism, where each chemical equation describes how a set of *secondary species* is formed from a set of *primary species* (also called *components*) [47]. The general Morel table is given in table 6.1

TAB. 6.1 – Morel’s table for chemical system.

	$c$	$s$	$K$
$x$	$A_1$	0	$K_x$
$y$	$A_3$	$A_4$	$K_y$
<b>Total</b>	$T$	$W$	

where  $c$  is the vector of concentrations of the  $N_c$  primary aqueous species,  $s$  is the vector of concentrations of the  $N_s$  sorbed species,  $A_1$ ,  $A_3$  and  $A_4$  are stoichiometric matrices,  $K_x$ ,  $K_y$  are the equilibrium constants,  $x$  is the vector of concentrations of the  $N_x$  secondary aqueous species,  $y$  is the vector of concentrations of the  $N_y$  secondary sorbed species,  $T$  is the vector of total concentrations of the aqueous species  $c_i$  and  $W$  is the vector of the total concentrations of the sorbed species  $s_i$ .

Each chemical reaction satisfies a mass action law, written here in logarithmic form, for each secondary aqueous and sorbed specie :

$$\text{For aqueous species : } \log(x_i) = \sum_{j=1}^{N_c} A_{1ij} \log(c_j) + \log(K_{xi}), i = 1, \dots, N_x,$$

$$\text{For sorbed species : } \log(y_i) = \sum_{j=1}^{N_c} A_{3ij} \log(c_j) + \sum_{j=1}^{N_s} A_{4ij} \log(s_j) + \log(K_{yi}), i = 1, \dots, N_y.$$

Moreover each component (primary specie) satisfies a conservation law :

$$T_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_x} A_{1ij}^T x_j + \sum_{j=1}^{N_y} A_{3ij}^T y_j, \quad i = 1, \dots, N_c, \tag{6.10}$$

$$W_i = s_i + \sum_{j=1}^{N_y} A_{4ij}^T y_j, \quad i = 1, \dots, N_s,$$

where  $A_\ell^T$  is the transpose of the matrix  $A_\ell$ ,  $\ell = 1, 2, 3$ .

If we introduce the matrix  $A = \begin{pmatrix} A_1 & 0 \\ A_3 & A_4 \end{pmatrix}$  and its transpose  $A^T$  the complete chemical system is then formulated as

$$\begin{pmatrix} \log(x) \\ \log(y) \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \log(c) \\ \log(s) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \log(K_x) \\ \log(K_y) \end{pmatrix} \tag{6.11}$$

$$\begin{pmatrix} T \\ W \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c \\ s \end{pmatrix} + A^T \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

where for a vector  $u = ((u_1, \dots, u_N))^T$ , we have denoted by  $\log(u)$  the vector with entries  $\log(u) = (\log(u_1), \dots, \log(u_N))$ .

For given  $T, W$  equations (6.11) form a non-linear system whose unknowns are the vectors  $c, s, x, y$ . In view of the transport-chemistry system the goal is actually not so much to know the individual concentrations but to distribute the species between their aqueous part which is transported and their immobile part which is immobile. Therefore after solving the nonlinear system ((6.11)) we calculate

$$C_i = c_i + \sum_{j=1}^{N_x} A_{1ij}^T x_j, \quad F_i = \sum_{j=1}^{N_y} A_{3ij}^T y_j, \quad (6.12)$$

or in matrix form

$$C = c + A_1^T x, \quad F = A_3^T y,$$

where  $C$  is the vector of total mobile concentrations and  $F$  is the vector of total fixed concentrations. Note that the first equation (6.10) can be rewritten as  $T = C + F$ . We refer to equations (6.11), (6.12) as the *chemical problem*. The most widely used numerical method for solving the chemical problem is Newton's method.

In the next section, when solving the coupled problem we will use only  $F$  as output of the chemical problem and we assume that  $W$  will be known and constant. Therefore we will use the compact notation

$$F = \Psi_C(T)$$

where the index  $C$  refers to Chemical.

## 6.6 The transport chemistry coupled system

To obtain the coupled model between transport and chemistry, we write equation (6.4) for each specie. We assume that the transport operator is the same for all species.

Standard manipulations, as in Yeh and Tripathi [68], lead to the coupled system

$$\begin{aligned} \omega \frac{\partial C}{\partial t} + \omega \frac{\partial F}{\partial t} + L(C) &= 0, \\ T &= C + F, \\ F &= \Psi_C(T). \end{aligned}$$

where  $\Psi_C$  is the solution operator for the chemical problem defined in the previous section. After discretization in time and space, one obtains the final discrete coupled system, expressed in terms of the solution operator  $\Psi_T$  for transport introduced in section 6.4.

$$\begin{aligned} C^{n+1} &= \Psi_T \left( C^n, -\omega \frac{F^{n+1} - F^n}{\Delta t} \right), \\ T^{n+1} &= C^{n+1} + F^{n+1}, \\ F^{n+1} &= \Psi_C(T^{n+1}). \end{aligned} \quad (6.13)$$

This nonlinear system can be solved by various methods. The classical way is based on a fixed-point method [68] or [20]. Recently, more global approaches have been used with some success [36, 4, 41, 42]. In this work, we will present results for a fixed-point method.

Suppose that  $C^n$ ,  $F^n$  and  $T^n$  are given. We start by initializing  $F^{n+1,0} = F^n$ , and we iterate with the step number  $k$  :

1. Compute  $C^{n+1,k+1} = \Psi_T(C^n, -\omega \frac{F^{n+1,k} - F^n}{\Delta t})$  (using the transport solver, once for each aqueous specie).
2. Compute  $T^{n+1,k+1} = C^{n+1,k+1} + F^{n+1,k}$ .
3. Compute  $F^{n+1,k+1} = \Psi_C(T^{n+1,k+1})$  (using the chemical solver, once for each degree of freedom of the mesh).
4. Set  $k=k+1$  and go back to 1. unless the norm  $\|F^{n+1,k+1} - F^{n+1,k}\|$  is small enough and we stop the iterations.

## 6.7 Numerical results

The methods described above were implemented in the framework of the 3-D finite element LifeV library (<http://www.lifev.org>). We will describe three 3-D numerical experiments. First the transport of an inert solute, then transport-chemistry in an homogeneous domain and finally transport-chemistry in an heterogeneous domain,

### 6.7.1 Transport of an inert solute

In this first section, we check the validity of our numerical method on a transport example without chemistry given in [45, 62]. We compare our results with an analytical solution [35]. The domain of calculation is of dimension (L)  $100 \times 40 \times 40$  and is shown in Figure 6.1. The domain is filled with water flowing with a constant velocity  $\vec{\mathbf{u}} = [1; 0; 0]$  ( $LT_1$ ) An inert solute is injected through a smaller square of dimensions  $16 \times 16$  but the outflow boundary is the whole cross section of  $\Omega$  (see Figure 6.1).

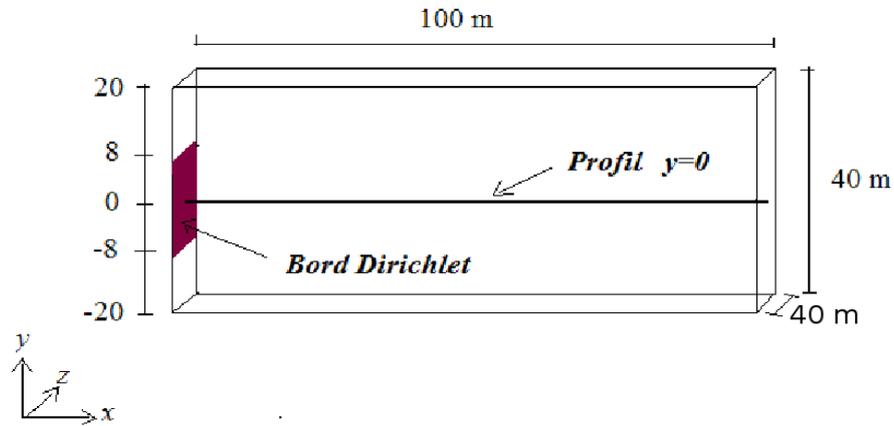


FIG. 6.1 – Sketch of the domain of calculation.

We compare the calculated concentration for the solute with the analytical concentration given in [35] for both cases, dominant dispersion ( $Pe = 1$ ) and dominant convection ( $Pe = 10$ ).

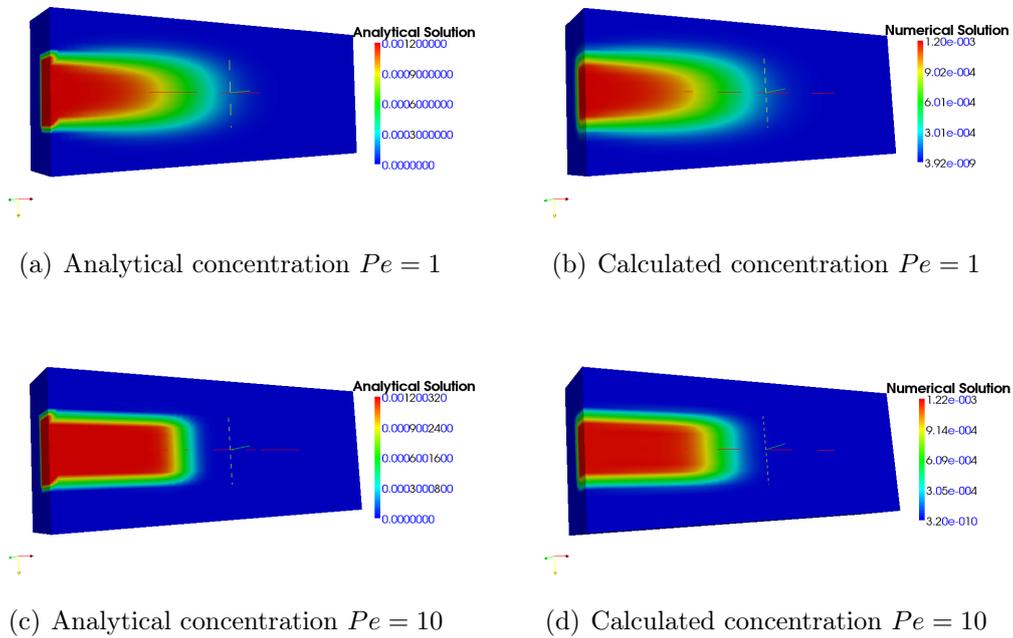


FIG. 6.2 – Comparison between analytical and calculated concentrations : vertical cross sections along  $y = 20$ .

Figure 6.3 shows the numerical and analytical concentration variation along the

x direction for  $Pe = 1$  and  $Pe = 10$ . We observe a good agreement for the case of dominant dispersion, but this agreement diminishes when convection becomes dominant, which is due to the fact that the convective scheme is only first order accurate and generates numerical dispersion which smears the concentration front. However the concentration front is located at the right place.

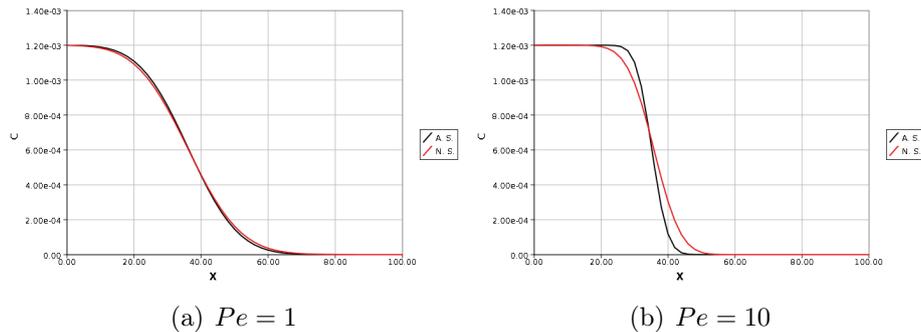


FIG. 6.3 – Comparison between analytical (black) and numerical (red) solutions.

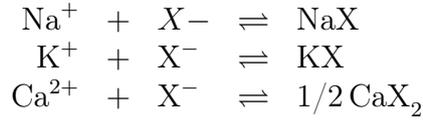
For a more precise comparison, we show in Table 6.2, the error between the analytical and calculated concentrations  $c$  and  $c_h$  in the  $L^2$ -norm :  $\|c - c_h\|^2 = \int_{\Omega} (c - c_h)^2$ . The convergence rate  $\alpha$  is calculated by comparing the error from one level of discretization with the next level. We observe that the rate of convergence is of order 1 in agreement with the theory.

TAB. 6.2 – Error  $\|c - c_h\|$  and convergence rate  $\alpha$  with respect to the mesh size in space and to the Peclet number  $Pe$ .

Mesh size	$Pe = 1$		$Pe = 10$	
	Error	$\alpha$	Error	$\alpha$
$20 \times 10 \times 10$	0.0545	–	0.0666	–
$40 \times 20 \times 20$	0.0267	1.029	0.0341	0.966
$80 \times 40 \times 40$	0.0141	0.921	0.0174	0.970
$160 \times 80 \times 80$	0.0072	0.969	0.0091	0.935

## 6.7.2 Reactive transport in a homogeneous domain

To the transport example presented in the previous subsection we add a chemistry example that can be found in the Phreeqc documentation [52]. The domain is initially filled with a solution of Sodium  $\text{Na}^+$  and Potassium  $\text{K}^+$ . It is flushed by a solution containing  $6 \cdot 10^{-4} M$  of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $1.2 \cdot 10^{-3} M$  of  $\text{Cl}^-$ . The reactions involved are as follows :



where  $\text{X}^-$  is the exchanger. The corresponding Morel's table is given by in table 6.3.

TAB. 6.3 – Morel's table.

	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{K}^+$	$\text{X}^-$	K
NaX	0	1	0	0	1	1
KX	0	0	0	1	1	5.01
$\text{CaX}_2$	1	0	0	0	2	$2.86 \cdot 10^3$
Total	$T_1$	$T_2$	$T_3$	$T_4$		

We can see that there are no secondary aqueous species so we have  $C = c$ . Here we start with  $c = [0; 10^{-3}; 0; 2 \cdot 10^{-4}]$ ,  $s = [0]$  and using the mass action law (first equation of (6.11)) and the conservation law (second equation of (6.11)), we may compute  $T = [0; 1.55 \cdot 10^{-3}; 0; 7.51 \cdot 10^{-4}]$  and  $W = [1.10 \cdot 10^{-3}]$ .

Concentrations are prescribed at the inflow boundary of the domain. For the aqueous species the concentrations are  $c = [6 \cdot 10^{-4}; 0; 1.2 \cdot 10^{-3}; 0]$  and we set  $\nabla c \cdot \mathbf{n} = 0$  on the outflow boundary.

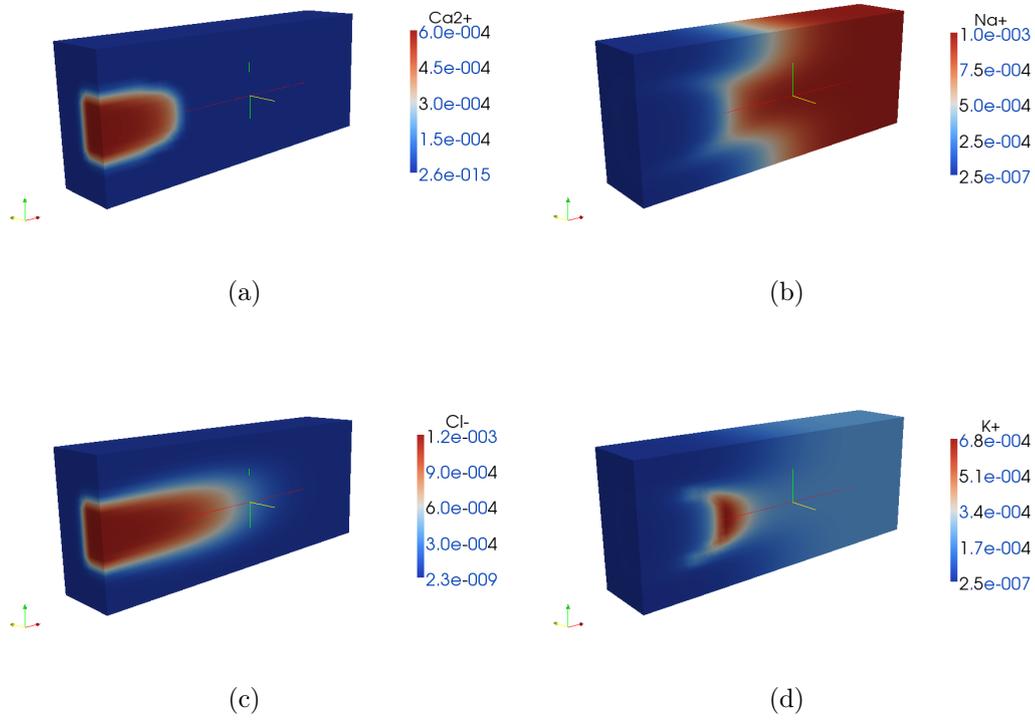


FIG. 6.4 – Vertical cross-sections along  $y = 20$  of concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  (a),  $\text{Na}^+$  (b),  $\text{Cl}^-$  (c),  $\text{K}^+$  (d), at time  $t = 35$  days.

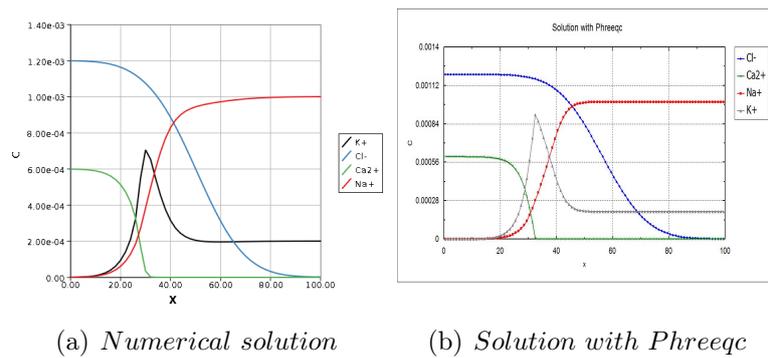


FIG. 6.5 – Concentration profiles of  $\text{K}^+$  (black),  $\text{Cl}^-$  (blue),  $\text{Ca}^{2+}$  (green),  $\text{Na}^+$  (red) after 35 days.

We can observe in Figure 6.4(a) that due to the reaction the concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  is retarded, compared with the nonreactive transport of  $\text{Cl}^-$  Figure 6.4(c). The  $\text{Ca}^{2+}$

front has traveled at about half the average linear velocity of the pore fluids Figure 6.5. We can say that  $\text{Ca}^{2+}$  has a retardation factor of about 2 under this transport conditions. Moreover,  $\text{K}^+$  is retarded as well in comparison to the evolution of  $\text{Na}^+$  [6]. In fact, according to the hypothesis of [6]  $\text{Na}^+$  will be depleted faster than  $\text{K}^+$  from the solid matrix. Furthermore,  $\text{K}^+$  will increase in the solution to a level of concentration to compensate cations (electroneutrality) and the equilibrium with the solid matrix. The simulated results obtained from the developed model is in good agreement with the solution given by Phreeqc software (Figure 6.5(b)).

### 6.7.3 Reactive transport in a heterogeneous domain

We present here a 3-D calculation designed from a 2-D benchmark [18]. The domain of calculation is shown in Fig. 6.6. It is a domain consisting of two media A and B, medium B being a barrier of lower permeability than medium A (see table 6.4). The barrier B does not reach the top of the domain. The domain has dimensions (L)  $2.1 \times 1 \times 1$  and the barrier has a width of 0.1. Inflow and outflow boundaries are shown in Fig. 6.6.

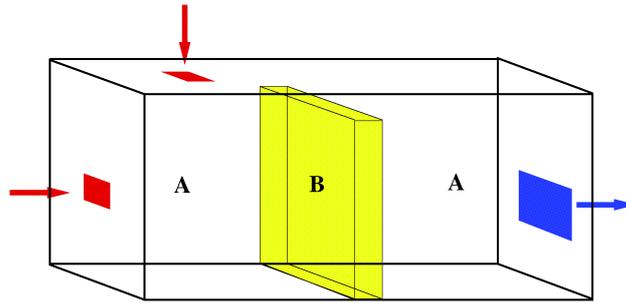


FIG. 6.6 – The domain of calculation.

TAB. 6.4 – Characteristics of the media A and B.

	Medium A	Medium B
Porosity $\omega$	0.5	0.25
Permeability $K$ ( $\text{LT}^{-1}$ )	$10^{-2}$	$10^{-5}$
Dispersivity $\alpha_L$ (L)	$10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
Dispersivity $\alpha_T$ (L)	$10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$

At the two inflow boundaries the velocities are imposed are  $\omega \mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = -2.2510^{-2}$

( $LT^{-1}$  and at the outflow boundary the pressure head is imposed  $p = 1$  (L). The rest of the boundary is closed.

The fluid flows in medium A but cannot cross medium B because the permeability of medium B is smaller than that of medium A. Therefore, the fluid circumvents medium B. This can be observed in Figure 6.7(b). The velocity is high at the top of the medium because of mass conservation.

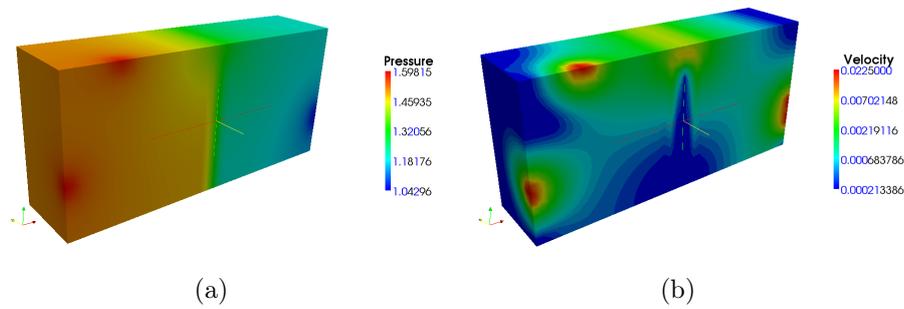


FIG. 6.7 – Vertical cross sections of the pressure and of the velocity modulus along  $y = 0.5$ .

Chemistry data, including initial and boundary conditions are as in subsection 6.7.2. The concentration profiles of  $Ca^{2+}$  are represented in Figures 6.8 at different times. The trends of these concentration profiles follow the velocity profile in Figure 6.7. After 20 seconds  $Ca$  cations begins to spread from the inflow boundary following velocity field and the action of the source term. As time passes the concentration front moves toward the outflow while turning around medium B. In fact the influence of medium B is to force the concentration front toward the north with an east deviation because of the importance of convective transport .

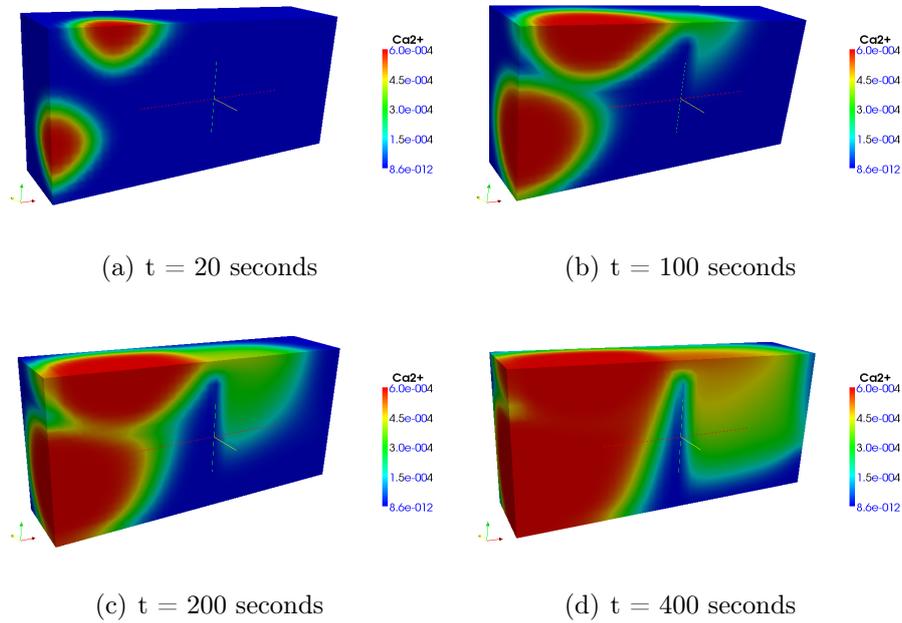


FIG. 6.8 – Evolution of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration with time.

## 6.8 Conclusion

We presented a 3-D numerical model for coupling transport and chemistry. The coupled problem is solved using fixed point iterations. The flow, incompressible, is calculated with mixed finite elements. Transport is discretized in time by splitting diffusion-dispersion, which uses implicit backward Euler time steps, and convection, which uses explicit Euler forward time steps. In space dispersion-dispersion is also discretized with mixed finite elements and convection with cell-centered finite volumes with upstream weighting. Chemistry is handled with Morel's formalism. Chemical reactions are at equilibrium. Numerical experiments have shown the capability of the method.

Further work is now to introduce dissolution-precipitation and kinetic reactions, and to use the model for problems with more complex geometries.

# Conclusion générale

La modélisation numérique est un outil essentiel pour la prévision de la propagation des solutés réactifs en MP. Ce travail a pour objectif de développer un outil numérique efficaces et précis, pour résoudre les équations régissant l'écoulement et le transport réactif en 3D dans des milieux poreux hétérogènes.

La première partie de ce travail a été consacré pour la résolution de l'équation de transport d'un soluté inerte. L'utilisation des méthodes des EFM pour le calcul de la vitesse nécessaire pour la résolution de l'équation de transport, assure une description de l'écoulement beaucoup plus précise que les autres méthodes. Nous avons utilisé une technique assez simple pour la séparation d'opérateurs. Cette technique combine la méthodes des EFM pour approcher la partie dispersive et celle des VF pour approcher la partie convective. L'intérêt de cette technique est le traitement des processus différents comme la convection et la dispersion avec des schémas appropriés, ainsi d'économiser le temps de calcul en prenant des pas de temps différents pour la convection et la dispersion.

Dans La deuxième partie de la thèse, nous avons modélisé le problème de la réactivité chimique dont les réactions chimiques sont considérées en équilibres. Deux équations sont utilisées pour modéliser ce problème : l'équation de conservation de la masse totale et la loi d'action de masse. La méthode de Newton a été utilisé pour résoudre le système d'équations obtenu.

Finalement, la dernière partie a été consacré a la résolution du système couplé transport-chimie décrit par un système d'équations algébro-différentielles aux dérivées partielles. La méthode du point fixe a été utilisé pour résoudre ce système. Les résultats obtenus de la simulation numérique ont été validé par la solution analytique pour le transport inerte et par Phreeqc pour le transport réactif.

L'introduction des réactions cinétiques et de dissolution-precipitation dans le code et l'utilisation du modèle pour des problèmes de géométries plus complexes sont des perspectives de ce travail.

# Bibliographie

- [1] P. ACKERER, R. MOSÉ, AND K. SEMRA, *Natural tracer test simulation by stochastic particle tracking method, transport and mass exchange process in sand and gravel aquifers*, Ottawa, G. Moltyaner, (1990), pp. 595–604.
- [2] B. AMAZIANE, M. E. OSSSMANI, AND C. SERRES, *Numerical modeling of the flow and transport of radionuclides in heterogeneous porous media*, *Compu. Geosci.*, 12, 437-449, (2008).
- [3] L. AMIR, *Modèles couplés en milieux poreux : transport réactif et fractures*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris Dauphine, 2008.
- [4] L. AMIR AND M. KERN, *A global method for coupling transport with chemistry in heterogeneous porous media*, *Computational Geosciences*, 14 (2010), pp. 465–481.
- [5] J. APOUNG, P. HAVÉ, J. HOUOT, M. KERN, AND A. SEMIN, *Reactive transport in porous media*, *ESAIM Proceedings*, 27 (2009), pp. 227–245.
- [6] C. A. J. APPELO AND D. POSTMA, *Geochemistry, groundwater and pollution*, CRC Press, 2nd Edition, 2005.
- [7] T. ARBOGAST AND M. F. WHEELER, *A characteristics-mixed finite element method for advection dominated transport problems*, *J. Numer. Anal. SIAM*, 32(2), 404-424, (1995).
- [8] D. ARNOLD AND F. BREZZI, *Mixed and nonconforming finite element methods : implementation, post processing and error estimates*, *M2AN*, 19 (1985), pp. 7–32.
- [9] F. AUGIER, C. LAROCHE, AND E. BREHON, *Application of computational fluid dynamics to fixed bed adsorption calculations : Effect of hydrodynamics at laboratory and industrial scale*, *Separation and Purification Technology*, 63 (2008), pp. 466–474.
- [10] J. BEAR, *Dynamics of fluids in porous media*, Elsevier New-York, 1979.
- [11] J. BEAR AND A. VERRUIJT, *Modeling groundwater flow and pollution*, D.Reidel Publishing company, 1982.
- [12] K. BESNARD AND L. AQUILINA, *Modélisation du transport réactif dans les milieux poreux hétérogènes. Application aux processus d'adsorption cinétique non linéaire*, Thèse de Doctorat de l'Université de Rennes 1, 2003.

- [13] R. B. BIRD, W. E. STEWART, AND E. N. LIGHTFOOT, *Transport phenomena Second Edition*, John Wiley and Sons, 2002.
- [14] F. BREZZI, J. DOUGLAS, J. FORTRAN, AND D. MARINI, *Efficient rectangular mixed finite elements for second order elliptic problems in two and three variables*, M2AN, 51, 581-604, (1987).
- [15] F. BREZZI, J. DOUGLAS, AND D. MARINI, *Two families of mixed finite elements for second order elliptic problems*, Numer. Math., 47, 217-235, (1985).
- [16] F. BREZZI AND M. FORTIN, *Mixed and hybrid finite element method*, Springer Verlag, New York, (1991).
- [17] J. CARRAYROU, *Modélisation du transport de solutés réactifs en milieu poreux saturé*, Thèse de l'Université Luis Pasteur, Strasbourg, (2001).
- [18] J. CARRAYROU, M. KERN, AND P. KNABNER, *Reactive transport benchmark of MoMas*, Computational Geosciences, 14 (2010), pp. 385–392.
- [19] J. CARRAYROU, R. MOSÉ, AND P. BEHRA, *Efficiency of operator splitting procedures for solving reactive transport equation*, J. Contam. Hydrol., 68 (2004), pp. 239–268.
- [20] J. CARRAYROU, R. MOSÉ, AND P. BEHRA, *Efficiency of operator splitting procedures for solving reactive transport equation*, Journal of Contaminant Hydrology, 68 (2004), pp. 239–268.
- [21] G. CASTANY, *Principes et méthodes de l'hydrogéologie*, Dunos, 1982.
- [22] A. CEDERBERG, R. L. STREET, AND J. O. LECKIE, *A groundwater mass transport and equilibrium chemistry model for multicomponent systems*, Water Resour. Res., 21, 1095-1104, (1985).
- [23] G. CHAVENT AND J. JAFFRÉ, *Mathematical models and finite elements for reservoir simulation*, 1986.
- [24] G. CHAVENT AND J. E. ROBERTS, *A unified physical presentation of mixed, mixed-hybrid finite element method and standard finite difference approximations for the determination of velocities in waterflow problems*, Adv. Water Resour., 14(6), 329-348, (1991).
- [25] G. CHAVENT AND J. E. ROBERTS, *A unified physical presentation of mixed, mixed-hybrid finite element method and standard finite difference approximations for the determination of velocities in waterflow problems*, Advances in Water Resources, 14 (1991), pp. 329–348.
- [26] J. M. COULSON AND J. F. RICHARDSON, *Chemical engineering Vol 2, Fifth Edition*, Butterworth-Heinemann, 2002.
- [27] C. DAWSON AND W. WHEELER, *Time splitting methods for advection-diffusion-reaction equations arising in contaminant transport*, Indus. and Applied Math., SIAM, (1992).

- [28] C. DE DIEULEVEUT AND J. ERHEL, *On the behaviour of approaches to simulate reactive transport*, Computational Geosciences, 14 (2010), pp. 451–464.
- [29] C. DE DIEUVELEULT, J. ERHEL, AND M. KERN, *A global strategy for solving reactive transport equations*, J. Computational Physics, 228 (2009), pp. 6395–6410.
- [30] J. V. DER LEE, *Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes*, Thèse de l’Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1997).
- [31] J. DOUGLAS AND J. E. ROBERTS, *Global estimates for mixed methods for second order elliptic equations*, Math. Compu., 44, 39-52, (1985).
- [32] J. DOUGLAS AND T. F. RUSSEL, *Numerical methods for convection-dominated diffusion problems based on combining the method of characteristics with finite element or finite difference procedures*, SIAM J. Numer. Anal., 194, 355-366, (1982).
- [33] L. DURLOFSKY, *Accuracy of mixed and control volume finite element approximations to darcy velocity and related quantities*, Water Resour. Res., 30(4) (1994), pp. 950–965.
- [34] D. A. DZOMBAK AND F. MOREL, *Surface complexation modeling—Hydrous ferric oxide*, John Wiley, 1993.
- [35] J. FEIKE AND J. H. DANE, *Analytical solutions of the one-dimensionnel advection equation and two- or three-dimensionnel dispersion equation*, Water Resources Research, 26 (1990), pp. 1475–1482.
- [36] G. E. HAMMOND, A. J. VALOCCHI, AND P. C. LICHTNER, *Application of Jacobian-free Newton-Krylov with physics-based preconditioning to biogeochemical transport*, Advances in Water Resources, 28 (2005), pp. 359–376.
- [37] W. HUNDSORFER AND J. G. VERWER, *Numerical solution of time-dependent advection-diffusion-reaction equations*, Springer Series in Compu. Math., 33, (2003).
- [38] M. JAUZEIN, *Méthodologie d’étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux*, Thèse de Doctorat de l’Institut National Polytechnique de Lorraine, Lorraine, (1988).
- [39] J. F. KANNEY, C. T. MILLER, AND C. T. KELLY, *Convergence of iterative split operator approaches for approximating nonlinear reactive transport problems*, Advances in Water Resour., 26 (2003), pp. 247–261.
- [40] D. KLOTZ, K. P. SEILER, H. MOSER, AND F. NEUMAJER, *Dispersivity and velocity relationship from laboratory and field experiments*, Journal of Hydrology, 45 (1980), pp. 16–184.
- [41] S. KRÄUTLE AND P. KNABNER, *A new numerical reduction scheme for fully coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media*, Water Resources Research, 41 (2005).

- [42] —, *A reduction scheme for coupled multicomponent transport-reaction problems in porous media : Generalization to problems with heterogeneous equilibrium reactions*, Water Resources Research, 43 (2007).
- [43] P. L. LUCILLE, A. BURNOL, AND P. OLLAR, *Chemtrap : a hydrogeochemical model for reactive transport in porous media*, Hydrological Processes, 14 (2000), pp. 2261–2277.
- [44] G. MARSILY, *Hydrogéologie quantitative*, Masson, Paris, 1981.
- [45] A. MAZZIA, L. BERGAMASCHI, AND M. PUTTI, *A time-splitting technique for the advection-dispersion equation in groundwater*, Journal of Computational Physics, 157 (2000), pp. 181–198.
- [46] U. MEISSNER, *A mixed finite element model for use in potential flow problem*, Int. J. Numer. Methods Eng., 6, 467-473, (1973).
- [47] F. M. MOREL AND J. G. HENRING, *Principles and applications of aquatic chemistry*, Wiley, New-York, 2nd edition, 1993.
- [48] R. MOSÉ, *Application de la méthode des éléments finis mixtes hybrides et de la "marche par hasard" pour la modélisation de l'écoulement et du transport de masse en milieu poreux*, Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1990.
- [49] R. MOSÉ, P. SIEGEL, P. ACKERER, AND G. CHAVENT, *Application of the mixed-hybrid finite element approximation in a ground water flow model*, Water Resour. Res., 30(11) (1994), pp. 2990–3001.
- [50] J. C. NEDELEC, *A new family for mixed finite elements  $r_3$* , Numer. Math., 35, 315-341, (1980).
- [51] A. OGATA AND R. BANKS, *A solution of differential equation of longitudinal dispersion in porous media*, US Geol Surv Prof Pap, 21 (1961), pp. 1–7.
- [52] D. L. PARKHURST AND C. A. J. APPELO, *A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensionnel transport, and inverse geochemical calculations*, Technical Report 99-4259 USGS, (1990).
- [53] M. PUTTI, W. , AND W. MULDER, *A triangular finite volume approach with high-resolution upwind terms for the solution of groundwater transport equations*, Water Resour. Res., 26(12), 2865-2880, (1985).
- [54] J. E. ROBERTS AND J. THOMAS, *Mixed and hybrid methods*, Handbook of Numerical Analysis Vol. II, P. Ciarlet and J. Lions, eds., North Holland, (1991), pp. 523–639.
- [55] J. RUBIN, *Transport of reacting solutes in porous media : relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reaction*, Water Resour. Res., 19, 1231-1252, (1973).

- [56] M. SAALTINK, J. CARRERA, AND C. AYORA, *On the behavior of approaches to simulate reactive transport*, Journal of Contaminant Hydrology, 48 (2001), pp. 213–235.
- [57] A. L. SALIGNAC, *Modélisation des phénomènes couplés de transport de masse et de réactions géochimiques en aquifère : construction et validation d'un algorithme à deux pas. présentation du modèle hytec-2d*, Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1998).
- [58] A. SBOUI, *Quelques méthodes numériques robustes pour l'écoulement et le transport en milieu poreux*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris Dauphine, Paris, 2007.
- [59] A. SBOUI, J. JAFFRÉ, AND J. E. ROBERTS, *A composite mixed finite element for hexahedral grids*, SIAM J. Sci. Comput., 31 (2009), pp. 2623–2641.
- [60] P. SEIGEL, *Transfert de masse en milieu poreux fortement hétérogène : Modélisation et estimation de paramètres par élément finis mixtes hybrides et discontinus*, Thèse de Doctorat de l'Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1995.
- [61] H. SHEN AND N. N. P., *A direct substitution method for multicomponent solute transport in groundwater*, Groundwater, 35 (1997), pp. 67–78.
- [62] P. SIEGEL, R. MOSÉ, P. ACKERER, AND J. JAFFRÉ, *Solution of the advection-diffusion equation using a combination of discontinuous and mixed finite elements*, Journal for Numerical Methods in Fluids, 24 (1997), pp. 595–613.
- [63] L. SIGG, W. STUMM, AND P. BEHRA, *Chimie des milieux aquatiques. 3<sup>ème</sup> Edition*, Masson. Paris, 2000.
- [64] N. Z. SUN AND J. F. THOVERT, *Mathematical modeling of ground water pollution*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
- [65] A. WALTER, E. FRIND, D. BLOWES, C. PLATEK, AND J. MOLSON, *Modeling of multicomponent reactive transport in groundwater 1. model development and evaluation*, Water Resources Research, 30 (1994), pp. 3137–3148.
- [66] C. WESTALL, J. L. ZACHARY, AND F. M. M. MOREL, *A computer program for the calculation of chemical equilibrium composition of aqueous system*, Massachusetts Institute of Technology Technical Note, 18 (1976).
- [67] M. F. WHEELER AND T. ARBOGAST, *A characteristics-mixed finite element method for advection dominated transport problem*, SIAM J. Numer. Anal., 32, 404-424, (1995).
- [68] G. T. YEH AND V. S. TRIPATHI, *A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components*, Water Resources Research, 25 (1989), pp. 93–108.
- [69] —, *A model for simulating transport of reactive multispecies components : model development and demonstration*, Water Resources Research, 27 (1991), pp. 3075–3094.

# Annexe A

## Équation de transport en 1D cas homogène

### 1.1 Le modèle

L'équation de transport inerte en MP homogène dans le cas monodimensionnel, sur un intervalle borné  $\Omega = ]0, L[$  est donnée par :

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} - D \frac{\partial c}{\partial x^2} + u \frac{\partial c}{\partial x} &= f, \quad 0 < x < L, 0 < t < T \\ c(0, t) = c_d(t), \quad c(x, 0) &= c_0(x) \quad \text{à } t = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

A la sortie  $x = L$ , On impose une condition de type Neumann c'est à dire qu'on impose un flux diffusif nul.

#### 1.1.1 Schéma totalement implicite en convection et en dispersion

La discrétisation de l'équation (A.1) dont la convection et la dispersion sont traitées, toutes les deux implicitement s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{c_i^{n+1} - c_i^n}{\Delta t} - D \frac{c_{i+1}^{n+1} - 2c_i^{n+1} + c_{i-1}^{n+1}}{\Delta x^2} + u \frac{c_i^{n+1} - c_{i-1}^{n+1}}{\Delta x} &= f_i^{n+1}, \quad \text{pour } i = 1, \dots, N-1 \\ c_0^{n+1} = c_d(t^{n+1}), \quad f_i^{n+1} &= f(x_i, t^{n+1}). \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Après arrangement

$$-a_d c_{i+1}^{n+1} + (1 + 2a_d + a_v) c_i^{n+1} - (a_d + a_v) c_{i-1}^{n+1} = c_i^n + f_i^{n+1} \Delta t \quad \text{pour } i = 1, \dots, N-1 \quad (\text{A.3})$$



$$B_2 = \begin{pmatrix} (1 - a_v)c_1^n + a_v c_0^n + a_d c_0^{n+1} + f_1 \Delta t \\ (1 - a_v)c_2^n + a_v c_1^n + f_2 \Delta t \\ \vdots \\ (1 - a_v)c_{N-1}^n + a_v c_{N-2}^n + f_{N-1} \Delta t \end{pmatrix}$$

### 1.1.3 Splitting : implicite en dispersion et explicite en convection

Ici le pas de temps de dispersion  $\Delta t$  sera divisé en  $M$  pas de temps de convection  $\Delta t_c$  tels que  $\Delta t = M \Delta t_c$  avec  $M \geq 1$ , le pas de temps de convection sera contrôlé par une condition CFL :

$$\Delta t_c \leq \frac{\Delta x}{u}.$$

#### Étape de convection

L'intervalle  $[t_n, t_{n+1}]$  est divisé en  $M$  intervalles  $[t_{n,m}, t_{n,m+1}]$ ,  $m = 0, \dots, M-1$ , avec  $t_{n,0} = t_n$ ,  $t_{n,M} = t_{n+1}$ . On note par  $c^{n,m}$  l'approximation de  $c$  à l'instant  $t^{n,m}$  avec  $c^{n,0} = c^n$ , le schéma décentré explicite pour la convection s'écrit :

$$\frac{c_i^{n,m+1} - c_i^{n,m}}{\Delta t_c} + u \frac{c_i^{n,m} - c_{i-1}^{n,m}}{\Delta x} = 0, \quad m = 0, \dots, M-1, \quad i = 0, \dots, N, \quad (\text{A.5})$$

ou

$$c_i^{n,m+1} = c_i^{n,m} - \frac{\Delta t_c u}{\Delta x} (c_i^{n,m} - c_{i-1}^{n,m}), \quad m = 0, \dots, M-1 \quad (\text{A.6})$$

L'étape de convection est calculée ainsi explicitement, et on obtient  $c_i^{n,M}$  après  $M$  pas de temps de convection.

#### Étape de dispersion

Étant donné  $c_i^{n,M}$  obtenu dans l'étape de convection, on calcule  $c_i^{n+1}$  par un schéma implicite, en résolvant l'équation de dispersion avec le pas de temps  $\Delta t$

$$\frac{c_i^{n+1} - c_i^{n,M}}{\Delta t} - \frac{D}{\Delta x^2} (c_{i+1}^{n+1} - 2c_i^{n+1} + c_{i-1}^{n+1}) = f_i^{n+1} \quad (\text{A.7})$$

ou

$$-a_d c_{i+1}^{n+1} + (1 + 2a_d) c_i^{n+1} - a_d c_{i-1}^{n+1} = c_i^{n,M} + \Delta t f_i^{n+1} \quad (\text{A.8})$$

Le vecteur  $X = (c_1^n, \dots, c_{N-1}^n)^T$  est la solution du système linéaire  $A_3 X = B_3$ , où la matrice  $A_3$  est définie par :

$$A_3 = \begin{pmatrix} 1 + 2a_d & -a_d & & & & & \\ -a_d & 1 + 2a_d & -a_d & & & & \\ & & \cdot & \cdot & \cdot & & \\ & & & & -a_d & 1 + 2a_d & -a_d \\ & & & & & -a_d & 1 + a_d \end{pmatrix}$$

et

$$B_3 = \begin{pmatrix} c_1^n + a_d c_0^{n+1} + f_1 \Delta t \\ c_2^n + f_2 \Delta t \\ \cdot \\ \cdot \\ c_{N-1}^n + f_{N-1} \Delta t \end{pmatrix}$$

La résolution des systèmes linéaires obtenus pour chaque schémas est faite en utilisant l'algorithme de Thomas.

#### 1.1.4 La solution analytique

La solution exacte dans le cas du transport inerte dans un domaine monodimensionnel semi-infini est obtenue en utilisant la transformation de Laplace. Cette équation s'écrit [64] :

$$c(x,t) = \frac{c_d}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x - ut}{2\sqrt{Dt}} \right) + \exp \left( \frac{ux}{D} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{x + ut}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (\text{A.9})$$