

Colloidal Transport in Porous Media Modeling and Analysis

Kolloidaler Transport in porösen Medien

Modellierung und Analysis

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur

Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

vorgelegt von

Nadja Ray

aus Erlangen

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 27.5.2013

Vorsitzender des Promotionsorgans: Prof. Dr. Johannes Barth

Gutachter: Prof. Dr. Peter Knabner

Gutachter: Prof. Dr. Ben Schweizer

Gutachter: Prof. Dr. Grégoire Allaire

Berichte aus der Mathematik

Nadja Ray

**Colloidal Transport in Porous Media –
Modeling and Analysis**

D 29 (Diss. Universität Erlangen-Nürnberg)

Shaker Verlag
Aachen 2013

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.d-nb.de>.

Zugl.: Erlangen-Nürnberg, Univ., Diss., 2013

Copyright Shaker Verlag 2013

All rights reserved. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted, in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior permission of the publishers.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2043-4

ISSN 0945-0882

Shaker Verlag GmbH • P.O. BOX 101818 • D-52018 Aachen

Phone: 0049/2407/9596-0 • Telefax: 0049/2407/9596-9

Internet: www.shaker.de • e-mail: info@shaker.de

Contents

Zusammenfassung	vii
Abstract	xi
1 Introduction	1
1.1 Motivation	1
1.2 Aim	5
1.3 Outline of the thesis	7
2 Basic models	9
2.1 Pore-scale models	10
2.1.1 Special cases	12
2.1.2 Model Problem P	16
2.1.3 Dimensionless form of Problem P	18
2.1.4 Analysis of Problem P	22
2.2 Effective models	27
2.2.1 Darcy's law	27
2.2.2 Transport equations	28
2.2.3 Linear systems	29
2.2.4 Effective model equations, Problem P_0	29
2.2.5 Analytical investigations	31
2.2.6 Non-negativity and boundedness in $L^\infty((0, T) \times \Omega)$	33
2.2.7 Existence and uniqueness	43
2.3 Concluding remarks	54
3 The concept of homogenization	55
3.1 Introduction	55

3.1.1	Introduction to upscaling methods	57
3.1.2	Method of volume averaging	57
3.1.3	Homogenization methods	57
3.1.4	Extension into Ω	64
3.2	Overview existing literature	65
4	Homogenization of Problem P	67
4.1	Pore-scale model P_ε	68
4.1.1	Definition and existence of weak solutions of Problem P_ε	71
4.2	Neumann case	73
4.2.1	ε -independent a priori estimates in the Neumann case	73
4.2.2	Homogenization in the Neumann case	82
4.2.3	Conclusion	95
4.3	Dirichlet Case	97
4.3.1	ε -independent a priori estimates in the Dirichlet case	97
4.3.2	Homogenization in the Dirichlet case	102
4.3.3	Conclusion	108
4.4	Concluding remarks	109
5	Homogenization of Problem P including an evolving microstructure	113
5.1	Introduction	113
5.2	Extensions of periodic upscaling	114
5.3	Pore-scale model	115
5.3.1	Mass conservation laws	116
5.3.2	Reaction rate	118
5.3.3	Level set function	118
5.3.4	Outline of the pore-scale model	119
5.4	Periodic homogenization	119
5.4.1	Evolving pore geometry	119
5.4.2	Scaled model equations	119
5.4.3	Two-scale asymptotic expansion	121
5.4.4	Lowest order problems of the asymptotic expansion	122
5.4.5	Next order problems of the asymptotic expansion	123
5.4.6	Zeroth order transport problem of the asymptotic expansion	125
5.4.7	Upscaling results	128

5.4.8	Properties of the coefficient functions	130
5.4.9	Backtransformation	132
5.5	Numerical Results	132
5.5.1	Representation of the interaction potential and the geometry in a radially symmetric setting	133
5.5.2	Computation of effective coefficients	135
5.6	Concluding remarks	139
6	Discussion and Outlook	141
A	Notation	145
A.1	Basic notation	145
A.2	Domain related quantities	147
A.3	Function spaces	148
A.4	(Differential) operators	150
A.5	Physical quantities	151
A.6	Dimensionless numbers and characteristic quantities	154
	Bibliography	155
	Declaration	167
	Curriculum vitae	169

Acknowledgement

First of all, I would like to express my sincere gratitude to Prof. Dr. Peter Knabner for making it possible to join his working group and doing research in a really fascinating and interdisciplinary field. He gave me considerable freedom to work and follow my own ideas, but supported me with his knowledge whenever necessary and kept me on the right track during my PhD. Moreover, he motivated and constantly encouraged me to take new initiatives.

I would like to express my warmest gratitude to Prof. Dr. Christof Eck, who, first of all, entrusted me with the idea of doing a PhD. Since he was a very gifted teacher, I learned a lot from him on (methods of) mathematical modeling and the understanding of physical processes. Till he past away far too early he has been an extraordinary supervisor who never refused to patiently join long lasting discussions although having serious health problems.

Moreover, I would like to take the opportunity to thank Prof. Dr. Grégoire Allaire and Prof. Dr. Ben Schweizer for reviewing this thesis and for their interest in my work. Further thanks are reserved for Prof. Dr. Nicole Marheineke and Prof. Dr. Wolfgang Borchers who kindly agreed to act as examiners in the defence of the thesis.

Special thanks are reserved for Dr. Tycho van Noorden with whom I had the opportunity to work, in particular, during his time at the University of Erlangen-Nuremberg. He was always ready to discuss patiently any questions and problems I faced him with. I really admire his deep understanding of mathematical modeling and physics.

I would like to express my gratitude to Dr. Adrian Muntean for his kind hospitality at the Technical University of Eindhoven, Netherlands, and our fruitful collaboration. His enthusiasm inspired my work and kept me motivated.

Moreover, I would like to thank my colleagues Prof. Dr. Nicole Marheineke, Prof. Dr. Willi Merz, Prof. Dr. Florin Radu and, in particular, Dr. Maria Neuss-Radu who have always been a source of advice and help. Prof. Dr. Kai-Uwe Totsche I would like to

thank for the insightful and inspiring discussions in hydrogeological applications and processes.

Florian Frank, with whom I shared the office for more than 4 years, I would like to thank for the good times and discussions we had, the insight he provided me into numerical approaches and the discussions on the interplay of numerics and analysis. He always had a helping hand for my countless problems with the computer, Latex, etc. He certainly soon became more than just a colleague and collaborator. Moreover, I would like to thank Matthias Herz with whom I had long lasting and stimulating discussions and a fruitful collaboration.

I would like to thank the secretaries, Cornelia Kloss and Astrid Bigott and also Dr. Alexander Prechtel and Fabian Klingbeil who had time to resolve all the smaller and bigger problems and highly contributed to a pleasant working atmosphere. Moreover, I would like to express my warmest gratitude to all my colleagues at the Chair of Applied Mathematics I. It was really a pleasure to work in this excellent working group and always finding an open door for discussions of problems and having enjoyable breaks.

For the support by the scholarships of the Office of Gender and Diversity at the University of Erlangen-Nuremberg, the Deutsche Telekomstiftung, in person Christiane Frense-Heck and Rainer Franke, and the Studienstiftung des Deutschen Volkes, in person Dr. Weyand and Prof. Dr. Stein-Kecks, I am very gratefully. These allowed me to concentrate on my research independently of financial worries and to join interesting workshops, seminars and summer schools, not to mention the fruitful exchange with further PhD students.

All my dear friends who supported my professional and personal development and kept me motivated deserve my deepest gratitude. Moreover, I would like to thank my parents Dr. Kisha Ray and Jürgen Kintscher, my brothers Nicolas Ray and Felix Ray, and my family for their continuous support and encouragement in so many ways.

And, last but not least, I would like to thank my husband Dr. Alexander Thekale for proof reading the manuscript of this work. He kept me motivated and encouraged me through his never ending support in any means. Most of all, I would like to thank him for his infinite and precious love.

Titel, Zusammenfassung und Aufbau der Arbeit

Kolloidaler Transport in Porösen Medien – Modellierung und Analysis

Zusammenfassung Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der mathematischen Modellierung und Analyse von Fließ- und Transportprozessen unter Berücksichtigung (elektrischer) Wechselwirkungen in porösen Medien. Im Einzelnen sollen folgende Aspekte in ein mathematisches Modell integriert und untersucht werden: Erstens die räumlich heterogene Struktur des porösen Mediums und zweitens die Wechselwirkungen und das Zusammenspiel der physikochemischen Prozesse zwischen Fluid, geladenen kolloidalen Partikeln sowie ihrem Transport und der Feststoffmatrix.

Ziel der Arbeit ist es, ein tieferes Verständnis der wesentlichen Aspekte und relevanten physikalischen Prozesse zu erlangen, die auf unterschiedlichen räumlichen Skalen Einfluss auf die Kolloiddynamik in porösen Medien nehmen. Da die räumliche Struktur des stark heterogenen Mediums auf sinnvollen Raum- und Zeitskalen nicht exakt aufgelöst werden kann, und damit direkte numerische Simulationen nicht möglich sind, ist der Kernpunkt der Arbeit aussagekräftige mathematische Modelle für eine effektive Beschreibung des Fließverhaltens und der Transportprozesse abzuleiten.

Der Fokus dieser Arbeit liegt in weiten Teilen auf der Untersuchung von Effekten, die aus elektrostatischen Wechselwirkungen resultieren, da diese sich in signifikanter Weise auf den kolloidalen Transport auswirken. Desweiteren wird in der vorliegenden Arbeit eine Modellerweiterung untersucht, die einer Veränderungen in der Porosität Rechnung trägt. Diese zieht wiederum eine Rückkopplung auf Fließ- und Transportgeschehen mit sich.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst jeweils ein mathematisches Modell zur Beschreibung von Fließ- und Transportprozessen sowohl auf der Porenskala als auch auf makroskopischer Skala vorgestellt. Diese Modelle werden basierend auf Massen- und Impulsbilanzen abgeleitet und führen auf Systeme instationärer, nichtlinearer, voll gekoppelter partieller Differentialgleichungen: Das instationäre Stokes-Nernst-Planck-Poisson (SNPP) System und das instationäre Darcy-Nernst-Planck-Poisson (DNPP) System. Zwingend notwendig für alle weiteren Untersuchungen ist eine mathematische Analyse beider Systeme auf Existenz und Eindeutigkeit globaler schwacher Lösungen. Dazu wird ein Fixpunktansatz gewählt. Einen weiteren wesentlichen Schritt in der Untersuchung beider Systeme stellt die Ableitung von L^∞ -Abschätzungen für die Anzahldichten geladener kolloidaler Partikel mittels Moser-Iteration dar.

Um ein numerisch rechenbares mathematisches Modell zu erhalten, wird im Anschluss periodische Homogenisierung, oder genauer die Methode der Zweiskalenkonvergenz, auf das SNPP System erfolgreich angewendet. Dazu wird der Skalenparameter ε als Verhältnis zwischen Porendurchmesser und Abmessung des porösen Mediums definiert und der Grenzwert verschwindender Mikrostruktur, d.h. $\varepsilon \rightarrow 0$, untersucht. Der Skalenparameter ε wird genutzt, um die verschiedenen (Transport-)Terme zu skalieren, zu gewichten und miteinander in Beziehung zu setzen. Zwingend notwendig für die Ableitung äquivalenter effektiver Modelle im Rahmen der Zweiskalenkonvergenz ist es, dass ε -unabhängige a priori Abschätzungen gezeigt werden können. Effektive Koeffizienten (Porosität, Permeabilitätstensor und Diffusionstensor) werden mittels geeigneter Zellprobleme definiert, da dies erlaubt Informationen in direkter Weise von der Porenskala auf die makroskopische Skala zu übertragen. Schließlich wird die Struktur der Limesgleichungen in Abhängigkeit der gewählten Skalierungen und für unterschiedliche Randbedingungen diskutiert.

Darüberhinaus wird in der vorliegenden Arbeit eine Erweiterung des Stokes-Nernst-Planck Systems untersucht, um Wechselwirkungen und Reaktionen der kolloidalen Partikel mit der Feststoffmatrix in das mathematische Modell zu integrieren. Damit werden Porositätsveränderungen in das bestehende Modell einbezogen und Effekte des Porenverschlusses sowie Rückkopplungen an Fließ- und Transportgeschehen diskutiert. Um wiederum eine äquivalente effektive Modellbeschreibung zu erhalten, wird eine Erweiterung der Methode der formalen, asymptotischen Zweiskalenentwicklung angewandt, die mittels Level Set Formulierung der zeitlich veränderlichen flüssig-fest Grenzfläche habhaft wird. Zeit- und ortsabhängige Koeffizientenfunktionen sowie Zellprobleme werden definiert und im radialsymmetrischen Fall explizit berechnet.

Aufbau der Arbeit nach Kapiteln In Kapitel 1 der Arbeit wird die Bedeutung von porösen Medien und kolloidalen Partikeln in verschiedenen Anwendungsgebieten sowie die Vorteile der mathematischen Modellierung für alle weitere Untersuchungen diskutiert. Desweiteren werden die Kernfragen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, herausgestellt und erörtert.

Im ersten Teil von Kapitel 2 wird zunächst ein mathematisches Modell eingeführt, welches das Fließgeschehen und den Transport geladener kolloidaler Teilchen auf der Porenskala beschreibt – das sogenannte Stokes-Nernst-Planck-Poisson (SNPP) System. Im Anschluss wird die zugehörige dimensionslose Form abgeleitet und Existenz und Eindeutigkeit schwacher Lösungen des Problems bewiesen. Darüber hinaus wird gezeigt, dass die Anzahldichten, die das SNPP System lösen, physikalisch sinnvolle Größen beschreiben, also nicht negativ und beschränkt sind. Im zweiten Teil des Kapitels wird ein effektives mathematisches Modell zur Beschreibung des Fließgeschehens und des Transports kolloidaler Teilchen diskutiert – das Darcy-Nernst-Planck-Poisson System, welches mittels Moser-Iteration und dem Fixpunktsatz von Tihonov ebenfalls analytisch untersucht wird.

In Kapitel 3 werden verschiedene Upscalingmethoden vorgestellt: Die Methode repräsentativer Elementarvolumen, die Methoden formaler asymptotischer Zweiskalenentwicklung und die Methode der Zweiskalenkonvergenz. Die beiden letzteren Methoden werden im Rahmen dieser Arbeit genutzt, um effektive Modelle abzuleiten. Dieses Kapitel wird mit einer mathematischen Beschreibung einer idealisierenden geometrischen Grundannahme und einem Literaturüberblick über Arbeiten, die sich mit der Homogenisierung des SNPP Systems und verwandter Systeme beschäftigt, beschlossen.

Kapitel 4 und Kapitel 5 stellen den Hauptteil der vorliegenden Arbeit dar. In Kapitel 4 wird die Methode der Zweiskalenkonvergenz auf das SNPP System angewandt. Dazu wird das Problem mittels Skalenparameter ε in einem Mehrskalenkontext formuliert. Zunächst werden a priori Abschätzungen gezeigt, die unabhängig von ε gelten. Im Anschluss werden gemittelte effektive Modelle abgeleitet, zu denen geeignete Zellprobleme und effektive Koeffizienten definiert werden. Im letzten Teil von Kapitel 4 verweisen wir auf einige numerische Ergebnisse, die die abgeleiteten theoretischen Resultate unterstreichen.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit einer Erweiterung des Stokes-Nernst-Planck Systems und seiner Homogenisierung im Fall veränderlicher Mikrostrukturen, genauer gesagt, zeitlich veränderlicher flüssig-fest Grenzflächen. Hierzu werden aus dem Prinzip der

Massenerhaltung geeignete Randbedingungen auf der Grenzfläche abgeleitet. Eine Erweiterung der Methoden der formalen asymptotischen Zweiskalenentwicklung in einer Level Set Beschreibung, siehe [138], wird angewendet, um ein äquivalentes makroskopisches Modellproblem abzuleiten. Dieses Kapitel wird mit der Diskussion der effektiven Koeffizienten, für die Symmetrieeigenschaft und (gleichmäßige) positive Definitheit gezeigt werden, abgeschlossen. Im radialsymmetrischen Fall, d.h. insbesondere für radialsymmetrisches Interaktionspotential, werden diese Koeffizienten numerisch berechnet.

Die vorliegende Arbeit wird mit einigen Kommentaren und einem Ausblick auf mögliche weitere Forschungsaspekte in Kapitel 6 beschlossen.

Die folgenden Publikationen, bei denen N. Ray Hauptautor ist, enthalten Teile der in dieser Arbeit dargestellten Ergebnisse: [55, 113, 111, 110, 112]. Die Koautoren C. Eck, P. Knabner, A. Muntean und T. van Noorden haben im Rahmen ihrer Betreuungstätigkeit von N. Ray zu diesen Arbeiten beigetragen. Der zweite Teil von Kapitel 2 beruht auf [55] wobei ein Druckfehler in der Abschätzung der rechten Seite in der Moseriteration hier korrigiert wird. Beide Autoren N. Ray und M. Herz haben zu gleichen Teilen zum Entstehen der Arbeit [55] beigetragen. Kapitel 4 ist eine Erweiterung der Arbeiten [113, 110]. Insbesondere wird hier ein Druckfehler in der Skalierung der Poincaré-Ungleichung in [113] korrigiert. Kapitel 5 nimmt die in [111, 112] dargestellten Ergebnisse auf. F. Frank, der Koautor dieser Arbeit ist, trägt als insbesondere zu den Simulationen des Mehrskalenszenarios bei, die in [112] gezeigt werden.

Abstract

The scope of this thesis is the mathematical investigation and analysis of fluid flow and transport processes in porous media. In detail, the following aspects will be examined and incorporated in a mathematical model: 1) the heterogeneous spatial structure of the porous medium and 2) the interplay and coupling of processes between fluid flow, charged colloidal particles, their transport and the porous matrix.

The main aim of this thesis is to achieve a deeper understanding of the most significant aspects and relevant physical processes, which influence the colloidal dynamics within a porous medium on different spatial scales. Since the spatial structure of the highly heterogeneous porous medium cannot be resolved exactly on reasonable spatial and temporal scales, a direct numerical approach is unfeasible. For this reason, the main focus of this thesis is on deriving meaningful mathematical models that describe fluid flow and transport on a macroscopic, averaged scale.

Main parts of the work are concentrated on electric interactions, which significantly influence the transport of charged colloidal particles. Another question that is addressed in this thesis is the extension to a mathematical model that is capable of changes in porosity together with the back coupling to fluid flow and the change of transport properties of the porous medium.

First of all, mathematical models are introduced in order to describe fluid flow and transport processes on the pore-scale and on the macroscopic scale, respectively. Both of the models are based on physical principles such as balance of mass and of momentum and result in non-stationary, nonlinear, and fully coupled systems of partial differential equations. These two systems are the Stokes-Nernst-Planck-Poisson (SNPP) system and the Darcy-Nernst-Planck-Poisson (DNPP) system, respectively. For all further investigations, it is essential to guarantee unique existence of weak solutions of both mathematical models. To this end, a fixed point approach is applied and Moser's iteration technique is used in order to prove a L^∞ -estimate for the number densities of the charged colloidal particles.

In order to derive the desired meaningful effective mathematical models, periodic homogenization using the method of two-scale convergence is applied to the SNPP system. For this purpose, a small scale parameter ε is introduced as ratio between the pore diameter and the size of the porous medium. A scaling of the (transport) terms with ε is then performed and the limit of vanishing microstructure, i.e. $\varepsilon \rightarrow 0$, is investigated. In the derivation of equivalent effective models in the framework of two-scale convergence, it is essential to prove ε -independent a priori estimates. Moreover, an important step is to transfer information from the pore-scale to the macroscopic scale in a direct way. To this end, effective coefficients such as permeability, diffusion tensor, and porosity are defined by means of so-called cell problems. Finally, the structure of the limit equations is discussed for different boundary conditions and variable choices of scalings.

Finally, integrating the interaction and chemical reactions of the colloidal particles with the porous matrix to the Stokes-Nernst-Planck system, the mathematical model is extended in such a way that it captures changes in porosity, effects of pore clogging and a back coupling to fluid flow. In order to derive again an effective model description, two-scale asymptotic expansion in a level set framework is applied to include the evolving microstructure. Time and space dependent coefficient functions and cell problems are defined and calculated explicitly in a radially symmetric setting.