

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский физико-технический институт (государственный университет)»
Факультет управления и прикладной математики
Кафедра информатики и вычислительной математики

На правах рукописи
УДК 519.6

Гринин Виктор Олегович

**Моделирование многофазных реагирующих
фильтрационных течений с равновесными химическими
реакциями**

Выпускная квалификационная работа
(бакалаврская работа)

Направление подготовки: 03.03.01 «Прикладная математика и физика»

Заведующий кафедрой:

д.ф.-м.н., чл.-корр. РАН

Петров Игорь Борисович

Научный руководитель:

к.ф.-м.н.

Цыбулин Иван Владимирович

Выполнил:

Студент 373 группы

Гринин Виктор Олегович

Москва, 2017

Содержание

Введение	3
1 Математическая модель	4
1.1 Уравнения химических реакций	4
1.2 Конкретные химические реакции	6
2 Численный метод и программный модуль	7
2.1 Метод Ньютона с ограничением шага	7
2.2 Метод Ньютона для расширенной системы	8
3 Результаты	10
3.1 Верификация написанного модуля	10
3.2 Применение модуля в симуляторе	11
4 Выводы	14
Список использованных источников	15

Введение

В настоящей работе рассматриваются многофазные фильтрационные течения, в которых наряду с реакциями с конечной кинетикой присутствуют равновесные химические реакции. Одним из приложений данных задач является изучение способов хранения углекислого газа в естественных подземных резервуарах [1]. Для этого углекислый газ закачивают под давлением в водоносный горизонт, где газ будет находиться несколько сот лет. При этом газ может химически прореагировать с окружающей горной породой, что позволяет эффективно его связать. В данном случае химические превращения становятся важным аспектом такого фильтрационного течения.

Система химических реакций, описывающих взаимодействие углекислого газа с породой, обычно записывается в виде уравнений балансов отдельных ионов и веществ. Данные реакции имеют равновесный характер: их характерные времена существенно меньше характерных времен фильтрации. Это обстоятельство осложняет учет реакций в разностной схеме, так как их нельзя учитывать последовательно с помощью метода расщепления: равновесие, достигнутое после учета только одной реакции будет нарушено при учете второй и так далее. Из-за этого все равновесные реакции требуется учитывать одновременно в единой системе уравнений.

При взаимодействии углекислого газа с породой, последняя растворяется, образуя дополнительный поровый объем. Это означает, что в модель фильтрационного течения должна быть заложена возможность учитывать изменяющуюся пористость резервуара. В имеющемся программном комплексе для моделирования многофазных многокомпонентных неизотермических течений, разработанном в лаборатории флюидодинамики и сейсмоакустики МФТИ, такая возможность имеется, так как в нем скелет рассматривается как отдельная фаза, участвующая в фазовых и химических превращениях. При таком подходе пористость является производным параметром, равным доле объема, приходящейся на подвижные фазы.

Цель данной работы заключалась в усовершенствовании указанного программного комплекса в направлении учета равновесных химических реакций, а также проведения численных экспериментов по закачке углекислого газа в модельный водный резервуар.

1 Математическая модель

Основными уравнениями, заложенными в программный комплекс [2], которые описывают течение многофазной многокомпонентной среды являются уравнения балансов количества вещества и энергии, имеющие вид

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{Q}_i &= S_i, \\ \frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} &= R.\end{aligned}$$

Здесь N_i — молярные концентрации компонент, E — плотность энергии среды. Химические реакции учитываются в математической модели течения многофазной многокомпонентной среды в виде источников количества вещества S_i и энергии R .

Молярные плотности и плотность энергии задаются соотношениями

$$N_i = \sum_{\alpha} \theta_{\alpha} n_{\alpha} x_{i,\alpha}, \quad E = \sum_{\alpha} \theta_{\alpha} n_{\alpha} e_{\alpha},$$

где θ_{α} — объемная доля фазы α , n_{α} — концентрация фазы α , $x_{i,\alpha}$ — молярная концентрация компоненты i в фазе α , e_{α} — молярная энергия фазы α .

Потоки вещества \mathbf{Q}_i и энергии \mathbf{J} выражаются в виде

$$\mathbf{Q}_i = \sum_{\alpha} n_{\alpha} x_{i,\alpha} \mathbf{W}_{\alpha}, \quad \mathbf{J} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} h_{\alpha} \mathbf{W}_{\alpha},$$

где h_{α} — энтальпия фазы α , а \mathbf{W}_{α} — скорость фильтрации фазы α , задаваемая законом Дарси

$$\mathbf{W}_{\alpha} = K \frac{\kappa_{\alpha}}{\mu_{\alpha}} (-\operatorname{grad} p + \rho_{\alpha} \mathbf{g}).$$

В этом уравнении K — проницаемость скелета, κ_{α} — относительная фазовая проницаемость, μ_{α} — вязкость фазы α , p — давление, ρ_{α} — плотность фазы α , \mathbf{g} — ускорение свободного падения.

1.1 Уравнения химических реакций

Для реакций с конечной скоростью обычно используется закон Арениуса, когда скорость реакции пропорциональна концентрациям реагирующих веществ в степенях их стехеометрических коэффициентов. В случае равновесной химической реакции вместо скорости реакции имеется равновесное

соотношение

$$F(N_i) = 0,$$

выражающее собой равенство скоростей прямой и обратной химических реакций.

Если записать равновесную химическую реакцию в виде

$$\sum \nu_i X_i \rightleftharpoons 0,$$

где X_i — реагирующие вещества, а ν_i — их стехеометрические коэффициенты в реакции, то для такой реакции принимается верным закон действующих масс:

$$K = \prod_i N_i^{\nu_i}.$$

Здесь предполагается, что ν_i для продуктов реакции положительны, а для реагентов — отрицательны.

В качестве функции F для данной реакции можно взять

$$F = \ln K + \sum \nu_i \ln N_i.$$

Пусть в силу некоторых причин, например из-за переноса продуктов реакции течением, данное равновесие оказалось нарушено. Тогда из-за данной реакции концентрации изменяются по закону

$$\Delta N_i = \xi \nu_i,$$

где ξ — величина, характеризующая глубину реакции, одинаковая для всех участвующих компонент.

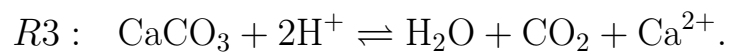
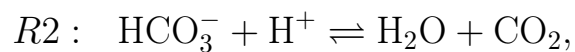
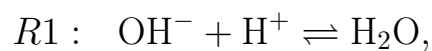
Задача определения нового равновесия заключается в поиске такого значения ξ , что $F(N_i) = 0$.

При этом, можно сделать очевидное обобщение на случай нескольких реакций

$$N_i = N_i^0 + \sum_{j=1}^M \xi_j \nu_{i,j}$$
$$F_j(N_i) = \ln(K_j) + \sum_{i=1}^M \nu_{i,j} \ln N_i = 0$$

1.2 Конкретные химические реакции

При проведении расчётов использовалась следующая система химических реакций



Эта система может быть записана в матрично-векторной форме

$$V^T Y \rightleftharpoons 0,$$

где

$$V^T = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -2 & 1 \end{vmatrix}, \quad Y = \begin{vmatrix} \text{OH}^- \\ \text{HCO}_3^- \\ \text{CaCO}_3 \\ \text{H}_2\text{O} \\ \text{CO}_2 \\ \text{H}^+ \\ \text{Ca}^{2+} \end{vmatrix}$$

или в виде таблицы Мореля [3]

	H ₂ O	H ⁺	CO ₂	Ca ²⁺	lg <i>K</i>
OH [−]	1	−1	0	0	−14
HCO ₃ [−]	1	−1	1	0	−5.928
CaCO ₃	1	−2	1	1	−8.094

Данные числовые значения констант химического равновесия взяты из работы [4].

2 Численный метод и программный модуль

В основе численного метода, используемого в вычислительном комплексе, лежит полностью неявная дискретизация уравнений балансов количества вещества и энергии. Из уравнений балансов составляется единое уравнение для определения давления — уравнение пьезопроводности, решаемое на каждом шаге по времени методом Ньютона. После нахождения очередного приближения для давления производится пересчет концентраций компонент и энергии. В данном подходе химические реакции являются одним из источниковых слагаемых в правой части уравнений.

Для того, чтобы добавить химическую реакцию в программный комплекс, необходимо вычислить «глубину реакции» — количество элементарных актов реакции, которое необходимо провести, чтобы из данного состояния попасть в равновесное. Фактически, равновесная реакция моделируется как реакция со скоростью $S = \frac{\xi}{\tau}$, где ξ — глубина реакции, а τ — шаг по времени. Таким образом, выбираются такие скорости реакции, что на следующем шаге по времени концентрации веществ оказываются в равновесном состоянии.

Для решения системы, которая описывает установление химического равновесия, использовался метод Ньютона. Были рассмотрены различные способы записи данной системы и был выбран оптимальный.

2.1 Метод Ньютона с ограничением шага

Запишем приведённую раньше систему в матричной форме ¹

$$\mathbf{F}(\boldsymbol{\xi}) = \ln \mathbf{K} + V^T \ln (\mathbf{N}^0 + V\boldsymbol{\xi}) = 0$$

Продифференцируем эту функцию по $\boldsymbol{\xi}$

$$\frac{\partial \mathbf{F}}{\partial \boldsymbol{\xi}} = V^T \text{diag}^{-1}(\mathbf{N}^0 + V\boldsymbol{\xi})V$$

Метод Ньютона с ограничением шага [5] имеет вид

$$\boldsymbol{\xi}^{k+1} = \boldsymbol{\xi}^k - \alpha^{(k)} [V^T \text{diag}^{-1}(\mathbf{N}^0 + V\boldsymbol{\xi})V]^{-1} (\ln \mathbf{K} + V^T \ln (\mathbf{N}^0 + V\boldsymbol{\xi})) \quad (1)$$

Для обычного метода Ньютона параметр α следует брать равным единице, однако итерации с $\alpha^{(k)} = 1$ могут привести к попаданию в область нефизических значений. В этом случае можно делать лишь часть шага метода Ньютона, выбирая параметр α из промежутка $[0, 1]$.

¹Здесь и далее $\ln \mathbf{x}$, $\exp \mathbf{x}$ понимаются как результат покомпонентного применения функции к вектору.

При применении для численных расчётов метода Ньютона, работающего с системой уравнений, записанной в данном виде, возникает несколько проблем. Нужно выбирать начальное приближение ξ^0 так, чтобы выражение под логарифмом было положительным $\mathbf{N}^0 + V\xi > 0$. Для этого приходится решать систему линейных неравенств. Кроме того, на каждой итерации следует задавать параметр $\alpha^{(k)} \in [0, 1]$ так, чтобы неравенства этой системы не нарушались.

```

1: function CHOOSEALPHA( $\mathbf{N}_0, V, \xi, \Delta\xi$ )
2:    $\beta = 0.5$     ▷ Множитель, обеспечивающий строгое условие  $N > 0$ 
3:    $\alpha = 1/\beta$ 
4:    $\mathbf{N} = \mathbf{N}_0 + V\xi$   ▷ Значение концентраций на текущей итерации
5:    $\Delta\mathbf{N} = V\Delta\xi$   ▷ Поправка к концентрациям
6:   for  $i = 1, n$  do
7:     if  $N_i + \alpha\Delta N_i < 0$  then  ▷ Возможно лишь при  $\Delta N_i < 0$ 
8:        $\alpha = -\frac{N_i}{\Delta N_i}$   ▷ Уменьшаем  $\alpha$ 
9:     end if
10:  end for
11:  return  $\beta \cdot \alpha$ 
12: end function

```

Рис. 1: Алгоритм выбора множителя шага α

Алгоритм выбора параметра α устроен таким образом, чтобы гарантировать выполнение условий:

- $\alpha \in (0, 1]$.
- Для каждой компоненты i выполняется условие $N_i + \alpha\Delta N_i > 0$, причем неравенство выполняется «с запасом».
- Если для каждой компоненты i условие $N_i + \Delta N_i > 0$ выполнено с запасом, то значение α в точности равно 1, т.е. метод превращается в обычный метод Ньютона.

2.2 Метод Ньютона для расширенной системы

Перепишем систему в другом виде, для этого введём дополнительные переменные

$$\mathbf{p} = \ln(\mathbf{N}^0 + V\xi)$$

При этом получаем расширенную систему

$$\begin{cases} \mathbf{F} = \ln \mathbf{K} + V^T \mathbf{p} = 0, \\ \exp(\mathbf{p}) = \mathbf{N}^0 + V\xi. \end{cases}$$

Переносим все слагаемые в левую часть, получаем

$$\begin{cases} \ln \mathbf{K} + V^T \mathbf{p} = 0, \\ \mathbf{N}^0 + V \boldsymbol{\xi} - \exp(\mathbf{p}) = 0. \end{cases}$$

Эта система полностью эквивалентна исходной. Её можно записать в виде $\Phi(\mathbf{x}) = 0$, где $\mathbf{x} = [\boldsymbol{\xi}, \mathbf{p}]$

Тогда метод Ньютона принимает вид

$$\mathbf{x}^{k+1} = \mathbf{x}^k - \alpha^{(k)} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}} \right)^{-1} \Phi(\mathbf{x}^k) \quad (2)$$

где

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{x}} = \begin{vmatrix} 0 & V^T \\ V & -\text{diag}(\exp(\mathbf{p})) \end{vmatrix}$$

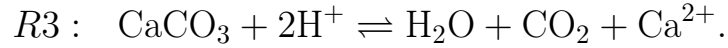
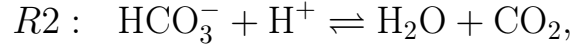
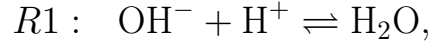
Использование метода Ньютона, переписанного в такой форме, уже не встречает проблем, характерных предыдущей версии. Как показывает эксперимент, он сходится из любого начального приближения, при любых начальных концентрациях. Кроме того, в данном случае можно выбрать $\alpha^{(k)} = 1$, что обеспечивает большую скорость сходимости.

Модуль, реализующий метод Ньютона в такой форме, был включён в симулятор многофазных фильтрационных течений.

3 Результаты

3.1 Верификация написанного модуля

Приведём результаты расчётов системы из трёх химических реакций



Будем считать, что начальные концентрации всех ионов равнялись нулю, и вектор концентраций химических веществ имел вид

$$\mathbf{N}_0^T = [0, 0, 1, 1, 1, 0, 0]$$

В методе Ньютона, записанном для равновесной системы в форме (1), начальное приближение искомых глубин реакции выбираем так, чтобы выполнялось условие

$$\mathbf{N}^0 + V\xi > 0.$$

Пусть например,

$$\xi_0^T = [-0.5, -0.7, 0.5]$$

Таблица 1: Концентрации веществ и выбираемый параметр α на соответствующей итерации метода Ньютона, записанного в форме (1).

	OH^-	HCO_3^-	CaCO_3	H_2O	CO_2	H^+	Ca^{2+}	α
1	0	0	1	1	1	0	0	0.05
2	0.5	0.7	0.5	0.3	0.8	0.06	0.2	0.06
4	0.12	0.75	0.60	0.51	0.63	0.09	0.39	0.06
8	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$6.9 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	0.09
16	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$8.2 \cdot 10^{-1}$	$8.2 \cdot 10^{-1}$	$8.2 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$	0.88
30	$5.9 \cdot 10^{-10}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	1

Видим, что в результате химических реакций концентрации исходных веществ немного уменьшаются, в результате чего образуются все входящие в реакции ионы.

На начальных итерациях выбирается $\alpha < 1$. Это говорит о том, что метод Ньютона пытается выйти за допустимую область. В результате ограничения шага в этом случае сходимость является линейной, и метод Ньютона работает как метод простой итерации.

Для расширенной системы, как уже говорилось, α выбирается равным единице. Начальные значения ξ_i можно выбрать произвольными. Пусть они будут такими же как в предыдущем случае.

Таблица 2: Концентрации веществ на соответствующей итерации метода Ньютона, записанного в форме (2).

	OH^-	HCO_3^-	CaCO_3	H_2O	CO_2	H^+	Ca^{2+}
1	0	0	1	1	1	0	0
2	0.7	1.9	0.3	0.8	0.5	1.0	1.0
4	$6.0 \cdot 10^{-9}$	1.7	3.6	4234.8	2.3	$7 \cdot 10^{-3}$	2.2
8	$2.6 \cdot 10^{-9}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$	$8.7 \cdot 10^{-1}$	78.1	$8.7 \cdot 10^{-1}$	$3.1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$
12	$7.6 \cdot 10^{-10}$	$8.6 \cdot 10^{-2}$	$9.6 \cdot 10^{-1}$	2.1	$9.6 \cdot 10^{-1}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$
16	$5.9 \cdot 10^{-10}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$

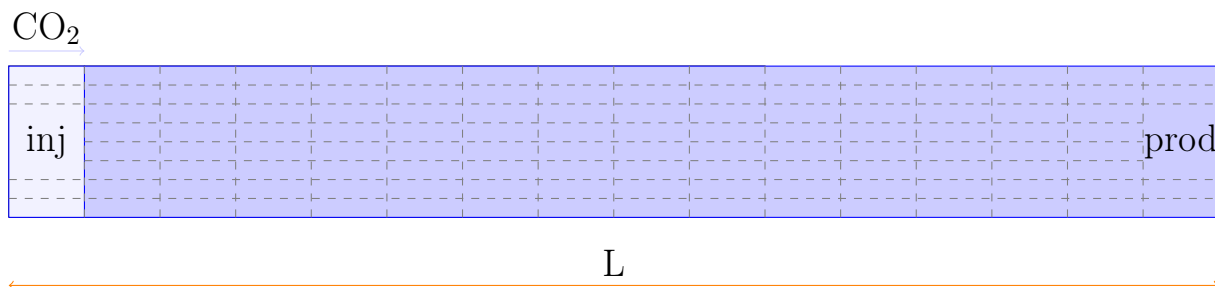
И для исходной системы, и для расширенной метод Ньютона сходится к одному и тому же значению. При этом, в случае расширенной системы требуется меньшее количество итераций.

3.2 Применение модуля в симуляторе

Разработанный алгоритм был включён в симулятор и использован для моделирования многофазных фильтрационных течений с химическими реакциями.

Одним из расчётных сценариев стала следующая задача. В ней рассматривается вытеснение углекислым газом воды из пористой области, скелет которой составляет углекислый кальций.

Геометрия задачи такова



Имеется область длины $L = 500$ м. Поперечное сечение области $S = 10 \times 100$ м². Пунктирной линией схематично показаны поры скелета, занятые водой. На концах области находятся скважины: слева — нагнетающая (*inj*), справа — добывающая (*prod*).

В области присутствуют две подвижные фазы: газовая и водная. Предполагается следующее распределение компонентов по фазам:

Водная фаза: H_2O , CO_2 , OH^- , HCO_3^- , H^+ , Ca^{2+} ,

Газовая фаза: CO_2 .

Кроме того, существует только одна неподвижная фаза, описывающая скелет и состоящая из углекислого кальция CaCO_3 .

При таком подходе пористость является производным параметром — отношением объема подвижных фаз к суммарному объему всех фаз. Для рассматриваемой задачи задаётся начальная пористость $\phi = 0.05$.

Вязкости фаз считаются постоянными.

Вязкость воды — $\mu_W = 4.5 \cdot 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, газа — $\mu_G = 2.09 \cdot 10^{-5} \text{ Па} \cdot \text{с}$.

Относительные фазовые проницаемости задаются простым степенным законом

$$k_\alpha = s_\alpha^2,$$

где s_α — насыщенность подвижной фазы.

Начальная температура в области равна 20°C , начальное давление — 100 атмосфер. Хотя моделирование проводилось в неизотермическом режиме, температура в области остаётся практически постоянной, т.е. течение можно считать изотермическим.

Нагнетающая скважина закачивает в область углекислый газ с постоянным расходом $10^4 \text{ м}^3/\text{сут}$ (на поверхности, при 1 атмосфере), который постепенно вытесняет из области воду и частично растворяется в ней. Перенос жидкости и газа сопровождается химическими реакциями, описанными в предыдущих пунктах, в результате чего скелет растворяется, образуя ионы, которые вымываются из области. На рисунке 2 представлен график пористости в области в момент времени $t = 70$ дней. Видно, что часть скелета растворилась, образовав дополнительный поровый объем.

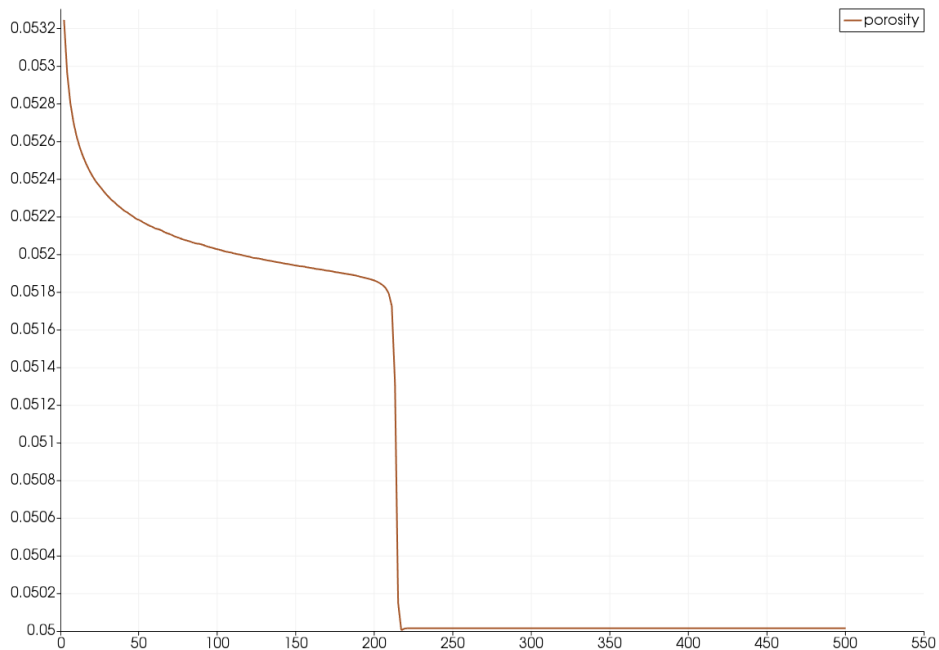


Рис. 2: Пористость в различных участках области

Значительная часть газа вступает в реакцию со скелетом. Это хорошо

заметно на рисунке 3, на котором приведена газонасыщенность в расчете с включенными реакциями (красный график) и без них (синий график). При этом снижается и давление в области, что показано на рисунке 4.

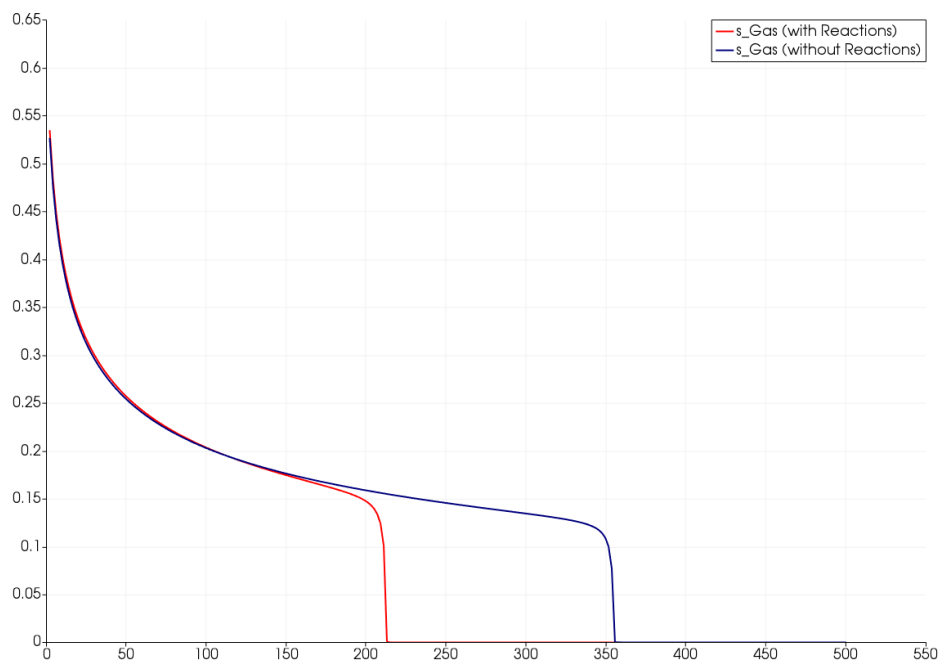


Рис. 3: Газонасыщенность в области (с включенными реакциями и без)

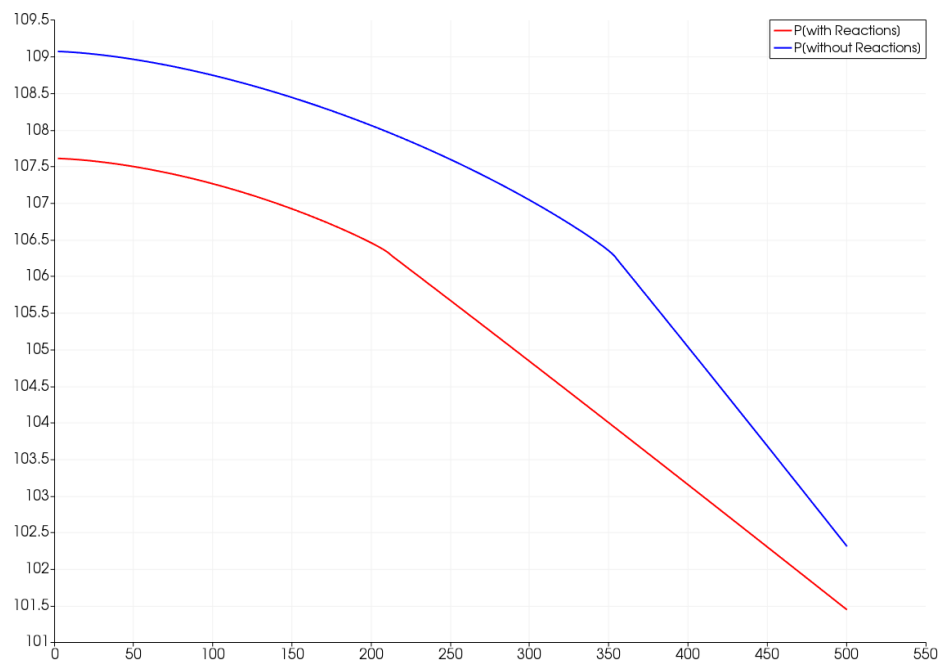


Рис. 4: Давление в области (с включенными реакциями и без)

4 Выводы

Предложенный метод Ньютона для расширенной системы уравнений равновесных химических реакций позволяет получать решения с произвольными начальными значениями глубин реакции, а также не требует корректировки длины шага.

Модуль равновесных химических реакций был встроен в программный комплекс лаборатории флюидодинамики и сейсмоакустики МФТИ для моделирования многофазных многокомпонентных течений и протестирован на задаче закачки углекислого газа в водоносный пласт.

В будущем планируется объединить модуль расчета химического и фазового равновесия в единый блок.

Список использованных источников

- [1] МГЭИК – Улавливание и хранение двуокиси углерода. Специальный доклад по просьбе Рамочной конвенции ООН об изменении климата — Кембридж, Великобритания. — 2005. — 66 с.
- [2] Шевченко А. В., Цыбулин И. В., Скалько Ю. И. Моделирование процессов фильтрации в коллекторах с переменной пористостью // Труды МФТИ, — 2015.— Т. 7, № 2(26). — С. 60–69.
- [3] *F.M.M. Morel and J.G. Hering.* Principles and Applications of Aquatic Chemistry. —Wiley, New York. — 1993.
- [4] *Ahusborde E., Kern M., Vostrikov V.* Numerical simulation of two-phase multicomponent flow with reactive transport in porous media: application to geological sequestration of CO₂ // ESAIM: Proceedings and surveys, — 2015.— V. 50. — Pp. 21–39.
- [5] *Калиткин Н. Н., Альшина Е. А.* Численные методы: в 2 кн. Кн. 1. Численный анализ. — М.: Издательский центр «Академия», 2013. — 304 с.