

Московский физико-технический институт (Государственный университет)
Факультет управления и прикладной математики

Моделирование многофазных реагирующих фильтрационных течений с
равновесными химическими реакциями.

Выпускная квалификационная работа на степень бакалавра

студента 373 группы

Гридина Виктора Олеговича

Введение

В данной работе рассматриваются многофазные фильтрационные течения, в которых наряду с реакциями с конечной кинетикой присутствуют равновесные реакции. Для описания процесса используются система уравнений, описывающая процесс установления химического равновесия, и система уравнений, описывающая многофазное фильтрационное течение. Системы решаются последовательно. Для решения 2-й используется симулятор многофазных фильтрационных течений. Цель работы заключалась в написании модуля для решения 1-й системы и добавлении его к имеющемуся программному комплексу, для проведения численных экспериментов.

Химические уравнения

В случае равновесных химических реакций вместо скорости реакции имеется равновесное соотношение

$$F(N_i) = 0$$

Например, для случая диссоциации

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

в качестве такой функции можно взять

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

Пусть в силу некоторых причин данное равновесие оказалось нарушено. Пусть концентрации N_i^0 . Тогда из-за данной реакции концентрации изменяются по закону

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

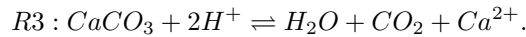
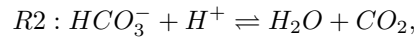
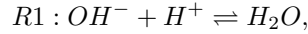
где ξ - величина, характеризующая глубину реакции, одинаковая для всех участвующих компонент.

Задача восстановления равновесия заключается в поиске такого значения ξ , что $F(N_i) = 0$. При этом, можно сделать очевидное обобщение на случай нескольких реакций

$$N_i = N_i^0 + \sum \xi_j \nu_{i,j}$$

$$F_j(N_i) = \ln(K_j) + \sum \nu_{i,j} \ln N_i = 0$$

Конкретные химические реакции



Эта система может быть записана в матрично-векторной форме $SY \rightleftharpoons 0$, где

$$S = \begin{vmatrix} -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & -2 & 1 \end{vmatrix}, Y = \begin{vmatrix} OH^- \\ HCO_3^- \\ CaCO_3 \\ H_2O \\ CO_2 \\ H^+ \\ Ca^{2+} \end{vmatrix}$$

Или в виде таблицы Мореля

	H_2O	H^+	CO_2	Ca^{2+}	$\log K$
OH^-	1	-1	0	0	-14
HCO_3^-	1	-1	1	0	-5.928
$CaCO_3$	1	-2	1	1	-8.094

Численный метод и программный модуль

Для решения системы, которая описывает установление химического равновесия, использовался метод Ньютона. Сходимость метода зависит от вида, в котором записана система.

Запишем приведённую раньше систему в матричной форме

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

Продифференцируем эту функцию по ξ

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

Метод Ньютона принимает вид

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

При расчёте данного метода на компьютере возникает несколько проблем. Нужно выбирать начальное приближение $\bar{\xi}^0$ так, чтобы выражение под логарифмом было положительным $\bar{N}^0 + V\bar{\xi} \geq 0$. Для чего нужно решать систему неравенств. Кроме того на каждой итерации следует выбирать параметр $\alpha^{(k)} \in [0, 1]$ так, чтобы это неравенство не нарушалось. Однако даже тогда метод может не работать. Концентрации реагирующих веществ могут отличаться на порядки. В результате, некоторые вещества практически исчезают в ходе выполнения алгоритма. Так как все вычисления производятся на компьютере с конечной точностью, то в какой-то момент дальнейший счёт становится невозможным.

Перепишем систему в другом виде, для этого введём дополнительные переменные

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

При этом получаем расширенную систему

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

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

Эта система полностью эквивалентна исходной. Её можно записать в виде

$$\bar{\Phi}(\bar{x}) = 0, \text{ где } \bar{x} = [\bar{\xi}, \bar{p}]$$

Тогда метод Ньютона принимает вид

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

где

$$\left(\frac{\partial \bar{\Phi}}{\partial \bar{x}} \right)^{-1} = \begin{vmatrix} 0 & V^T \\ V & \text{diag}(-e^{\bar{p}}) \end{vmatrix}$$

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.

Результаты