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

Гринина Виктора Олеговича

Содержание

1 Введение **3**

2 Математическая модель **3**

2.1 Уравнения химических реакций 3

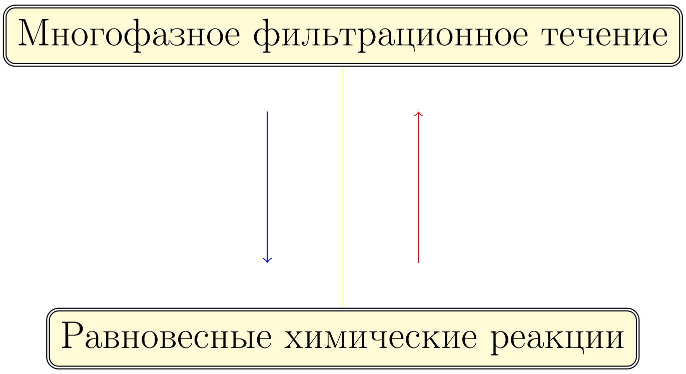
2.2 Конкретные химические реакции 5

3 Численный метод и программный модуль **6**

4 Результаты **7**

1 Введение

В настоящей работе рассматриваются многофазные фильтрационные течения, в которых наряду с реакциями с конечной кинетикой присутствуют равновесные химические реакции. Для описания данного процесса используются система уравнений, описывающая многофазное фильтрационное течение, и система уравнений, описывающая процесс установления химического равновесия. Системы решаются последовательно на каждом шаге по времени. Сначала, с помощью симулятора многофазных фильтрационных течений, решается первая из них. Полученные результаты используются в качестве начальных приближений для второй системы.



Цель работы заключалась в написании модуля для решения задачи о фазовом равновесии и добавлении его к имеющемуся программному комплексу, для проведения численных экспериментов.

2 Математическая модель

2.1 Уравнения химических реакций

Основными уравнениями, которые описывают течение многофазной многокомпонентной среды являются уравнения балансов количества вещества и энергии, имеющие вид

$$\frac{\partial N_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{Q}_i = \mathbf{S}_i,$$
$$\frac{\partial E}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J} = \mathbf{R}.$$

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.

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 химической реакции.

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

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

2.2 Конкретные химические реакции

При проведении расчётов использовалась следующая система химических реакций

$$\begin{aligned}
R1:&\quad \mathrm{OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O},\\
R2:&\quad \mathrm{HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2},\\
R3:&\quad \mathrm{CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + Ca^{2+}}.
\end{aligned}$$

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

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

Или в виде таблицы Мореля

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

3 Численный метод и программный модуль

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

Запишем приведённую раньше систему в матричной форме

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

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

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

Метод Ньютона принимает вид

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

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 $[0, 1]$.

При применении данного метода для численных расчётов возникает несколько проблем. Нужно выбирать начальное приближение $\boldsymbol{\xi}^0$ так, чтобы выражение под логарифмом было неотрицательным $\mathbf{N}^0 + V\boldsymbol{\xi} \geqslant 0$. Для чего нужно решать систему неравенств. Кроме того на каждой итерации следует задавать параметр $\alpha^{(k)} \in [0, 1]$ так, чтобы неравенства системы не нарушались. Однако даже тогда метод может не давать результатов. 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

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

При этом получаем расширенную систему

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

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

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

Тогда метод Ньютона принимает вид

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

где

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

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.

4 Результаты

Приведём результаты расчётов системы из трёх химических реакций

$$\begin{aligned} R1: &\quad \mathrm{OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O}, \\ R2: &\quad \mathrm{HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2}, \\ R3: &\quad \mathrm{CaCO_3 + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2 + Ca^{2+}}. \end{aligned}$$

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

$$\mathbf{N_0^T} = [0, 0, 1, 1, 1, 0, 0]$$

Для метода Ньютона записанного в форме (1) начальное приближение искомых глубин реакции выбираем так, чтобы выполнялось условие $\mathbf{N}^0 + V\boldsymbol{\xi} \geqslant 0$. Пусть например

$$\boldsymbol{\xi}_0^T = [-0.5, -0.7, 0.5]$$

Расчёты дают следующие результаты для концентраций веществ

Табл. 1. Концентрации веществ и выбираемый параметр 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	0.08
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	$7.8 \cdot 10^{-3}$	$6.4 \cdot 10^{-1}$	$6.9 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-1}$	$6.6 \cdot 10^{-1}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-1}$	0.06
16	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-1}$	$8.2 \cdot 10^{-1}$	$8.2 \cdot 10^{-1}$	$8.2 \cdot 10^{-1}$	$3.3 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-1}$	0.09
30	$9.3 \cdot 10^{-10}$	$8.1 \cdot 10^{-2}$	$9.5 \cdot 10^{-1}$	$9.5 \cdot 10^{-1}$	$9.5 \cdot 10^{-1}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$	$4.1 \cdot 10^{-2}$	0.88

Видим что в результате химических реакций концентрации исходных веществ немного уменьшаются, в результате чего образуются все входящие в реакции ионы. Причём концентрация иона OH^- настолько мала, что после $30 -$ итерации метод Ньютона прерывается из-за погрешностей машинных вычислений.

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

Табл. 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	$5.9 \cdot 10^{-10}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$

Метод Ньютона записанный в форме (2) сходится. При этом требуется меньшее количество итераций.