

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

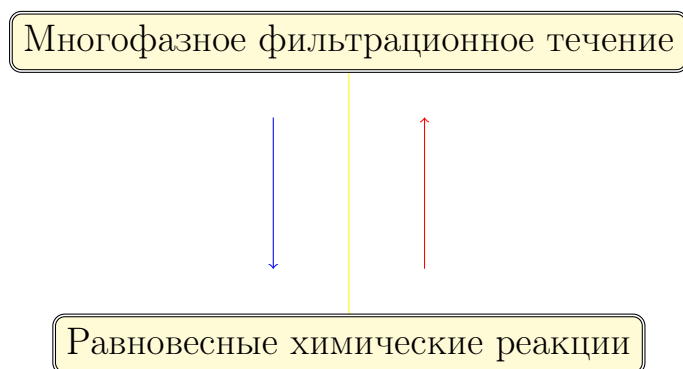
Гринина Виктора Олеговича

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

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

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 .

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

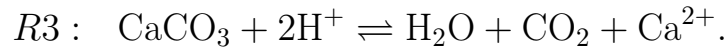
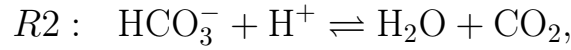
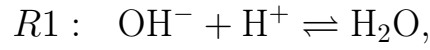
на случай нескольких реакций

$$N_i = N_i^0 + \sum_{j=1}^M \xi_j \nu_{i,j}$$

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

2.2 Конкретные химические реакции

При проведении расчётов использовалась следующая система химических реакций



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

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

Или в виде таблицы Мореля

	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

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 $\boldsymbol{\xi}$

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

Метод Ньютона принимает вид

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

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 и параметр α задает эту часть.

При применении данного метода для численных расчётов возникает несколько проблем. Нужно выбирать начальное приближение $\boldsymbol{\xi}^0$ так, чтобы выражение под логарифмом было неотрицательным $\mathbf{N}^0 + V\boldsymbol{\xi} \geq 0$. 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 $\Phi(\mathbf{x}) = 0$, где $\mathbf{x} = [\boldsymbol{\xi}, \mathbf{p}]$

Тогда метод Ньютона принимает вид

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

где

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

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