

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

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

# 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 [?]. 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 [?], 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  $\theta_{\alpha}$  — объемная доля фазы  $\alpha$ ,  $n_{\alpha}$  — концентрация фазы  $\alpha$ ,  $x_{i,\alpha}$  — молярная концентрация компоненты  $i$  в фазе  $\alpha$ ,  $e_{\alpha}$  — молярная энергия фазы  $\alpha$ .

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  $h_{\alpha}$  — энтальпия фазы  $\alpha$ , а  $\mathbf{W}_{\alpha}$  — скорость фильтрации фазы  $\alpha$ , 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,  $\kappa_{\alpha}$  — относительная фазовая проницаемость,  $\mu_{\alpha}$  — вязкость фазы  $\alpha$ ,  $p$  — давление,  $\rho_{\alpha}$  — плотность фазы  $\alpha$ ,  $\mathbf{g}$  — 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  $\nu_i$  — их стехеометрические коэффициенты в реакции, то для такой реакции принимается верным закон действующих масс:

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

Здесь предполагается, что  $\nu_i$  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  $\xi$  — величина, характеризующая глубину реакции, одинаковая для всех участвующих компонент.

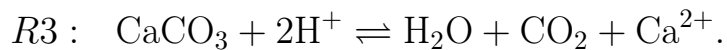
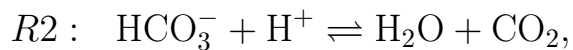
Задача определения нового равновесия заключается в поиске такого значения  $\xi$ , что  $F(N_i) = 0$ .

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 [?]

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

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

## 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  $\xi$  — глубина реакции, а  $\tau$  — 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 <sup>1</sup>

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

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 [?] 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  $\alpha$  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  $\alpha$  из промежутка  $[0, 1]$ .

---

<sup>1</sup>Здесь 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  $\xi^0$  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  $\alpha$

Алгоритм выбора параметра  $\alpha$  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  $\alpha$  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

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

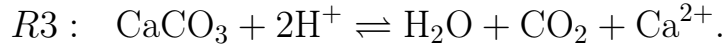
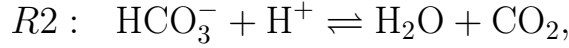
Использование метода Ньютона, переписанного в такой форме, уже не встречает проблем, характерных предыдущей версии. Как показывает эксперимент, он сходится из любого начального приближения, при любых начальных концентрациях. Кроме того, в данном случае можно выбрать  $\alpha^{(k)} = 1$ , что обеспечивает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

	$\text{OH}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CaCO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\alpha$
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,  $\alpha$  выбирается равным единице. Начальные значения  $\xi_i$  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).

	$\text{OH}^-$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CaCO}_3$	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}_2$	$\text{H}^+$	$\text{Ca}^{2+}$
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	$5.9 \cdot 10^{-10}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$9.7 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$

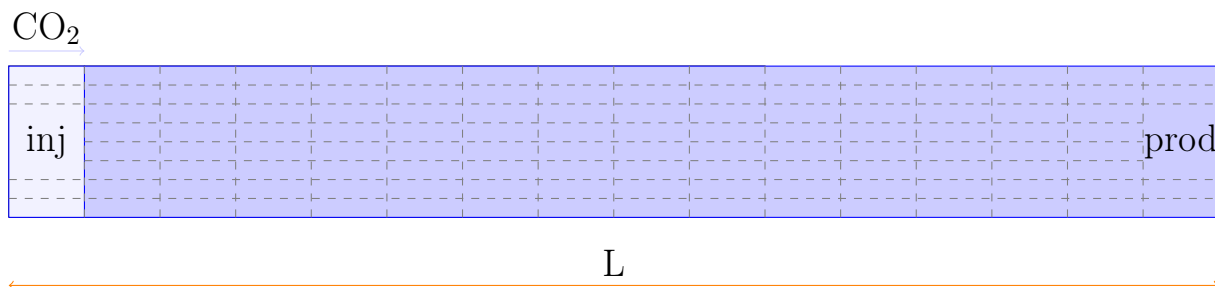
И для исходной системы, и для расширенной метод Ньютона сходится к одному и тому же значению. При этом, в случае расширенной системы требуется меньшее количество итераций.

## 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  $S = 10 \times 100$  м<sup>2</sup>. 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:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,

Газовая фаза:  $\text{CO}_2$ .

Кроме того, существует только одна неподвижная фаза, описывающая скелет и состоящая из углекислого кальция  $\text{CaCO}_3$ .

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  $s_\alpha$  — насыщенность подвижной фазы.

Начальная температура в области равна  $20^\circ\text{C}$ , 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 ?? представлен график пористости в области в момент времени  $t = 70$  дней. Видно, что часть скелета растворилась, образовав дополнительный поровый объем.

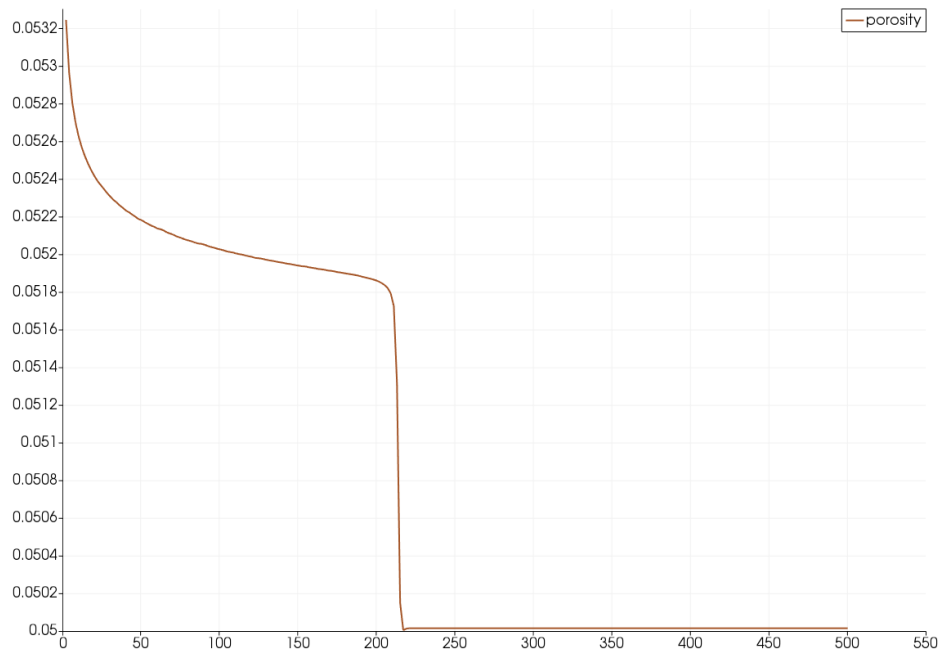


Рис. 2: Пористость в различных участках области

Значительная часть газа вступает в реакцию со скелетом. Это хорошо

заметно на рисунке ??, 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 ??.

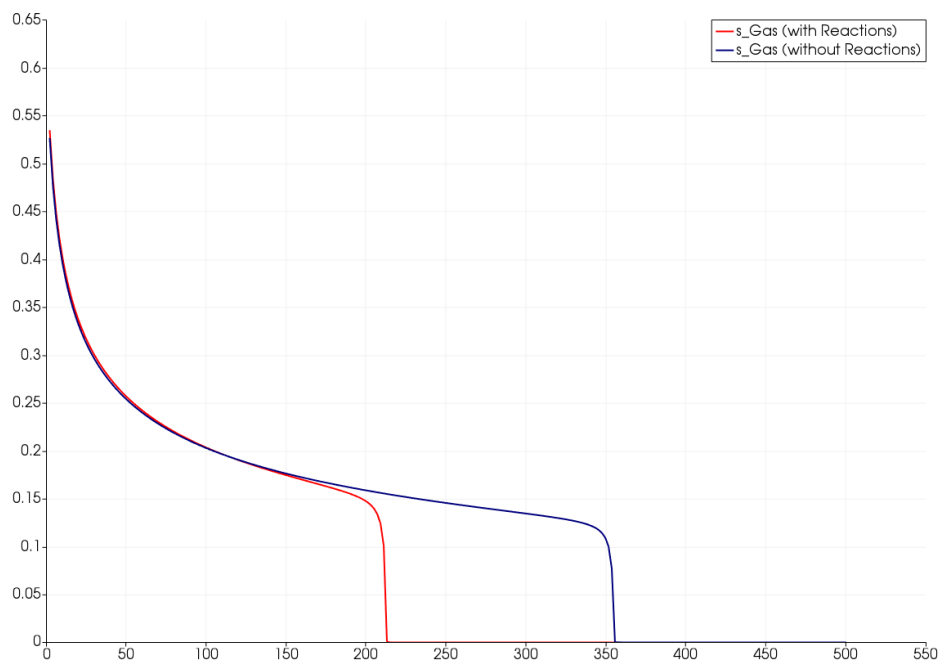


Рис. 3: Газонасыщенность в области (с включенными реакциями и без)

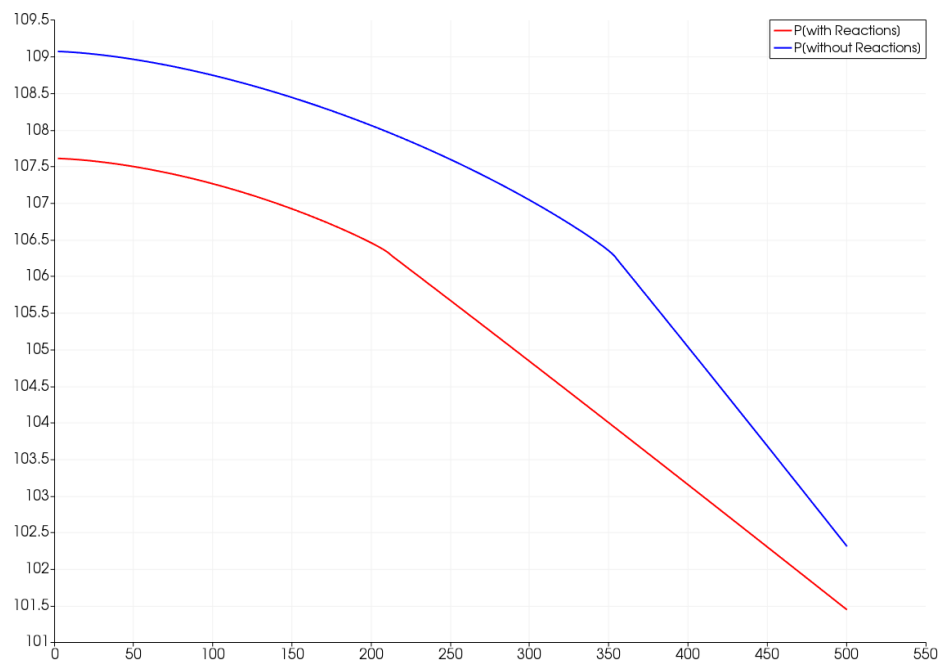


Рис. 4: Давление в области (с включенными реакциями и без)

## 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 протестирования 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 CO<sub>2</sub> // 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.