

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

<b>1</b>	<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Математическая модель</b>	<b>3</b>
2.1	Химические уравнения . . . . .	3
2.2	Конкретные химические реакции . . . . .	3
<b>3</b>	<b>Численный метод и программный модуль</b>	<b>4</b>
<b>4</b>	<b>Результаты</b>	<b>5</b>

# 1 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.

## 2 Математическая модель

### 2.1 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

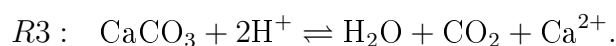
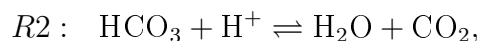
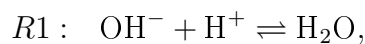
$$\Delta N_i = \xi \nu_i,$$

где  $\xi$  - величина, характеризующая глубину реакции, одинаковая для всех участвующих компонент.

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

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

### 2.2 Конкретные химические реакции



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

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

Или в виде таблицы Мореля

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

### 3 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

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

Продифференцируем эту функцию по  $\xi$

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

Метод Ньютона принимает вид

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

При расчёте данного метода на компьютере возникает несколько проблем. Нужно выбирать начальное приближение  $\xi^0$  так, чтобы выражение под логарифмом было положительным  $\mathbf{N}^0 + V\xi \geq 0$ . 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

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

При этом получаем расширенную систему

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

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

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

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

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.

## 4 Результаты