

УДК 536.71:532.546

## ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ РАСЧЁТА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ДО- И ЗАКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Афанасьев А.А., Мельник О.Э.

*НИИ механики МГУ, ЗАО «Т-Сервисы», Москва*  
afanasjev@yandex.ru, Oleg.Melnik@t-services.ru

### Аннотация

Предложен метод ускоренного расчёта однофазных и двухфазных термодинамических равновесий вещества по заданному давлению и энтальпии. Метод позволяет определять свойства в широком диапазоне до- и закритических термобарических условий. В работе изложен алгоритм метода, позволяющий исключить вложенный характер итерационных процедур необходимых для расчёта равновесий. Исследуется точность расчёта свойств и вычислительная эффективность алгоритма. Метод может использоваться в задачах численного моделирования фильтрации при околокритических условиях, однако ими не ограничивается.

### A ROBUST METHOD FOR THERMOPHYSICAL PROPERTIES CALCULATION UNDER SUB- AND SUPERCRITICAL CONDITIONS

We propose a method for calculation of single-phase and two-phase thermodynamic equilibriums of a pure substance for a given pressure and total enthalpy. The method is robust for properties calculation in a wide range of sub- and supercritical thermobaric conditions. We discuss the algorithm of the method, which does not require nested iterative procedures for computation of multiphase properties. We investigate the accuracy of calculations and numeric effectiveness of the algorithm. The method can be used in numeric simulations of flows in porous media in the vicinity of critical conditions but also has wider range of applications.

## 1 Введение

При численном моделировании течений в пористой среде необходимо определять теплофизические свойства флюидов, участвующих в фильтрации, в широком диапазоне давлений и температур. В некоторых случаях, как например, при моделировании течений в геотермальных системах [1] или течений, возникающих при подземном захоронении углекислого газа [2], исследуемый диапазон термобарических условий содержит критические термодинамические параметры.

Геотермальные системы представляют собой нагретые до высоких температур насыщенные водой и паром пористые среды [1, 3]. Подобные формации располагаются в областях активной вулканической деятельности, где имеется поток тепла из недр Земли к вмещающей воду и пар пористой среде. В случае высокотемпературного резервуара вода может находиться в закритических условиях [1]. Таким образом, для моделирования гидродинамических процессов в геотермальных системах необходимы методы определения однофазных и двухфазных состояний  $H_2O$ , в которых фазами могут являться вода в жидком состоянии, водяной пар и вода в закритическом состоянии.

Фильтрацию в проблемах захоронения  $CO_2$  в водонасыщенных пластах можно описать в рамках моделирования течений бинарной смеси  $CO_2-H_2O$ , так как примеси других веществ сравнительно малы [2, 4]. Данные течения характеризуются относительно низкими температурами (0 – 100°C) и как до-, так и закритическими давлениями для  $CO_2$  (критиче-

ское давление  $\text{CO}_2$  – 7.28 МПа). В подобных условиях насыщающая породы вода находится в жидком состоянии, а  $\text{CO}_2$  может присутствовать как в газообразном, так и в сжиженном виде или в условиях закритического флюида [2]. Причём растворимость  $\text{CO}_2$  в воде не превышает 3%, а массовая доля паров  $\text{H}_2\text{O}$  в фазах  $\text{CO}_2$  менее 1% [4]. Таким образом, можно предположить, что компоненты бинарной смеси  $\text{CO}_2$ – $\text{H}_2\text{O}$  в пластовых условиях между собой не смешиваются, а основная проблема заключается в определении свойств однофазных и двухфазных состояния чистого углекислого газа при до- и закритических условиях.

Для устойчивости расчёта гидродинамических процессов при критических условиях необходимо использовать неклассические независимые переменные моделирования, как, например, переменные давление-энтальпия. Применение данных переменных позволяет исключить вырождение уравнений фильтрации в критической точке вещества и, следовательно, повысить надёжность сходимости алгоритма расчёта течения [5]. Использование отмеченных переменных осложняется тем, что не существует быстрых методов определения теплофизических свойств веществ по заданному давлению и энтальпии, которые эффективно работают при до- и закритических условиях. Скорость метода играет важную роль для проведения быстрых гидродинамических расчётов фильтрации.

В задачах фильтрации свойства флюидов часто определяются с помощью кубического уравнения состояния [6]. Разработаны алгоритмы расчёта термодинамических равновесий в переменных давление-температура. Вычислительная эффективность данных алгоритмов основывается, в частности, на том, что для заданных давления и температуры термодинамические параметры фаз определяются явным образом. Для этого необходимо с помощью формул Картана выразить из кубического уравнения состояния объём фазы [6]. Алгоритмы имеют один итерационный процесс, необходимый только для определения многофазных термодинамических равновесий, а не для параметров фазы. Однако, переменные давление-температура и, следовательно, существующие алгоритмы для расчёта свойств не могут использоваться в задачах численного моделирования фильтрации при околокритических условиях [5].

В настоящей работе исследуется проблема быстрого определения свойств веществ по заданному давлению и энтальпии. Показано, что непосредственное использование кубического уравнения состояния не эффективно, так как оно требует привлечения вложенных итерационных процессов при определении многофазных равновесий. Предложен метод, позволяющий исключить вложенный характер итерационных процессов и, таким образом, способствующий существенному ускорению расчёта свойств и фильтрационных течений. Показано, что также как и традиционные методы для переменных давление-температура, предложенный алгоритм имеет только один итерационный процесс, необходимый для определения многофазных равновесий, а параметры фаз вычисляются явно.

## 2 Метод расчёта свойств

### 2.1 Основные термодинамические соотношения

Для определения термодинамических параметров вещества используется трёхпараметрическое кубическое уравнение состояния [6]:

$$P(\tilde{v}, T) = \frac{RT}{\tilde{v} - b} - \frac{a\theta(T/T_c)}{(\tilde{v} + c)(\tilde{v} + d)}; \quad (1)$$

$$\theta(\xi) = \left(1 + \psi \left(1 - \sqrt{\xi}\right)\right)^2, \quad a = \Omega_c^3 \frac{R^2 T_c^2}{P_c}, \quad b = (Z_c + \Omega_c - 1) \frac{RT_c}{P_c},$$

$$c = \left\{ -Z_c + \Omega_c \left( \frac{1}{2} + \sqrt{\Omega_c - \frac{3}{4}} \right) \right\} \frac{RT_c}{P_c}, \quad d = \left\{ -Z_c - \Omega_c \left( \frac{1}{2} + \sqrt{\Omega_c - \frac{3}{4}} \right) \right\} \frac{RT_c}{P_c}.$$

Здесь  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\tilde{v}$  – молярный объём,  $P_c$ ,  $T_c$  – давление и температура в критической точке вещества,  $Z_c$ ,  $\Omega_c$ ,  $\psi$  – коэффициенты уравнения состояния. Знак волны используется для обозначения молярных величин.

Для получения замкнутой термодинамической модели уравнение состояния (1) необходимо дополнить соотношением для энтальпии в идеальном газе  $\tilde{h}_0(T)$ , т.е. когда давление стремится к нулю  $P = P_0 \rightarrow 0$  ( $\tilde{v} \rightarrow \infty$ ), а свойства вещества описываются уравнением совершенного газа [6, 7]:

$$\tilde{h}_0(T) = \tilde{h} \Big|_{P=P_0} = \sum_{j=0}^5 H_j T^j. \quad (2)$$

Здесь  $H_j$ ,  $j = 0, \dots, 5$  – константы.

Молярные (отмеченные волной) и массовые (без волны) величины, используемые в настоящей работе, связаны соотношениями ( $\rho$  – плотность):

$$\tilde{v} = \nu M, \quad \tilde{h} = hM, \quad \rho = \frac{M}{\tilde{v}} = \frac{1}{\nu}. \quad (3)$$

Коэффициенты модели (1), (2)

$$M, P_c, T_c, Z_c, \Omega_c, \psi, H_j, \quad j = 0, \dots, 5. \quad (4)$$

задаются независимо для каждого конкретного вещества (в настоящей работе  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{CO}_2$ ). Здесь  $M$  – молярная плотность.

Используя термодинамические соотношения и уравнения (1), (2), получим следующие формулы для определения молярной энтальпии  $\tilde{h}$  и летучести вещества  $\varphi$  по заданному объёму  $\tilde{v}$  и температуре  $T$  [6]:

$$\tilde{h}(\tilde{v}, T) = \tilde{h}_0(T) + P\tilde{v} - RT - \frac{a}{c-d} \left( \theta - T \frac{d\theta}{dT} \right) \ln \left( \frac{\tilde{v} + c}{\tilde{v} + d} \right), \quad (5)$$

$$\varphi(\tilde{v}, T) = \frac{RT}{\tilde{v} - b} \exp \left\{ \frac{P\tilde{v}}{RT} - \frac{a}{c-d} \frac{\theta}{RT} \ln \left( \frac{\tilde{v} + c}{\tilde{v} + d} \right) \right\}. \quad (6)$$

Давление  $P$  в правых частях соотношений (5) и (6) исключается прямой подстановкой  $P$  из уравнения (1).

В соответствии с правилом фаз Гиббса [6, 8], чистое вещество расслаивается не более чем на две фазы  $p \leq 2$  ( $p$  – число фаз). Обозначим  $s_i$ ,  $i = 1, \dots, p$  насыщенность  $i$ -й фазы, т.е. отношение объёма  $i$ -й фазы к сумме объёмов всех фаз. Здесь и ниже индекс  $i = 1, \dots, p$  соответствует номеру фазы. Насыщенности  $s_i$  удовлетворяют условию

$$\sum_{i=1}^p s_i = 1. \quad (7)$$

Согласно (7), при  $p = 1$  насыщенность единственной фазы, присутствующей в равновесии, равна единице ( $s_1 = 1$ ).

Условия двухфазного термодинамического равновесия заключаются в равенстве температур и летучестей фаз [6, 8]:

$$T_1 - T_2 = 0, \tag{8}$$

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 0. \tag{9}$$

Для чистого вещества температура двухфазного термодинамического равновесия  $T_f(P) = T_1 = T_2$  зависит только от давления  $P$  (8). Соотношение (9) эквивалентно условию равенства химических потенциалов жидкой и газовой фаз в равновесии [6].

## 2.2 Алгоритм расчёта параметров фазы ( $A_1$ )

Для вычисления по заданному давлению  $P$  и энтальпии  $h_i$  термодинамических параметров одной из фаз, присутствующих в равновесии, необходимо решить следующую систему уравнений

$$\begin{aligned} P - P(v_i, T_i) &= 0; \\ h_i - h(v_i, T_i) &= 0. \end{aligned} \tag{10}$$

Здесь  $P(v, T)$  и  $h(v, T)$  есть функции (1) и (5), в которых, согласно (3), сделан переход от молярных к удельным переменным. В системе (10) параметры  $P$  и  $h_i$  заданы, а удельный объём  $v_i$  и температура фазы  $T_i$  подлежат определению.

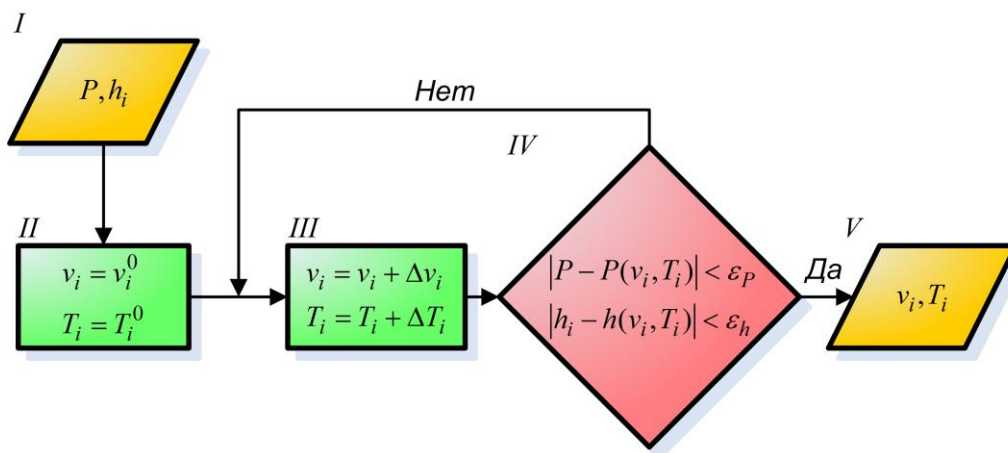


Рис.1. Блок-схема алгоритма  $A_1$  для расчёта термодинамических свойств по заданным давлению  $P$  и энтальпии фазы  $h_i$ .

На рис.1 представлена блок-схема алгоритма  $A_1$  расчёта  $v_i$  и  $T_i$  с помощью метода Ньютона [9]. Для заданных  $P, h_i$  ( $I$ ) определяются начальные приближения для удельного объёма  $v_i = v_i^0$  и температуры  $T_i = T_i^0$  ( $II$ ). Здесь и ниже верхний индекс 0 обозначает начальное приближение для соответствующего параметра. На следующем шаге  $III$  алгоритма в результате применения одной итерации метода Ньютона определяются приращения неизвестных  $\Delta v_i, \Delta T_i$ . Уравнения (10) линеаризуются в окрестности текущих значений  $v_i, T_i$ , а приращения  $\Delta v_i, \Delta T_i$  равны решению полученной системы линейных уравнений. Если на данной итерации решение нелинейной системы (10) найдено с заданной точностью  $\varepsilon_P, \varepsilon_h$

(IV), то параметры фазы  $v_i, T_i$  определены (V). Если же погрешность решения неудовлетворительная ( $|P - P(v_i, T_i)| \geq \varepsilon_p$  или  $|h_i - h(v_i, T_i)| \geq \varepsilon_h$ ), то итерационный процесс алгоритма  $A_1$  продолжается с шага III.

### 2.3 Алгоритм расчёта термодинамического равновесия ( $A_2$ )

Обозначим символом  $h_t$  общую, просуммированную по фазам, удельную энтальпию

$$h_t = \frac{\sum_{i=1}^p \rho_i h_i s_i}{\sum_{i=1}^p \rho_i s_i} \quad (11)$$

Согласно (7), (11), при  $p = 1$  общая энтальпия  $h_t$  равна энтальпии единственной фазы, присутствующей в равновесии ( $h_t = h_1$ ).

Рассмотрим на плоскости давление-энтальпия фазовую диаграмму вещества (рис.2). Точка  $C$  на диаграмме есть критическая точка ( $P = P_c, T = T_c$ ). Линия  $LCG$  ограничивает область параметров  $P, h_t$ , при которых реализуются двухфазные термодинамические равновесия типа жидкость-газ ( $l + g$ ). При низких значениях энтальпии  $h_t$  (слева от линии  $LC$ ), а следовательно, и при низких температурах  $T$ , реализуются однофазные состояния вещества в виде жидкости ( $l$ ). При высоких значениях энтальпии  $h_t$  (справа от линии  $CG$ ) реализуются однофазные состояния вещества в виде газа ( $g$ ).

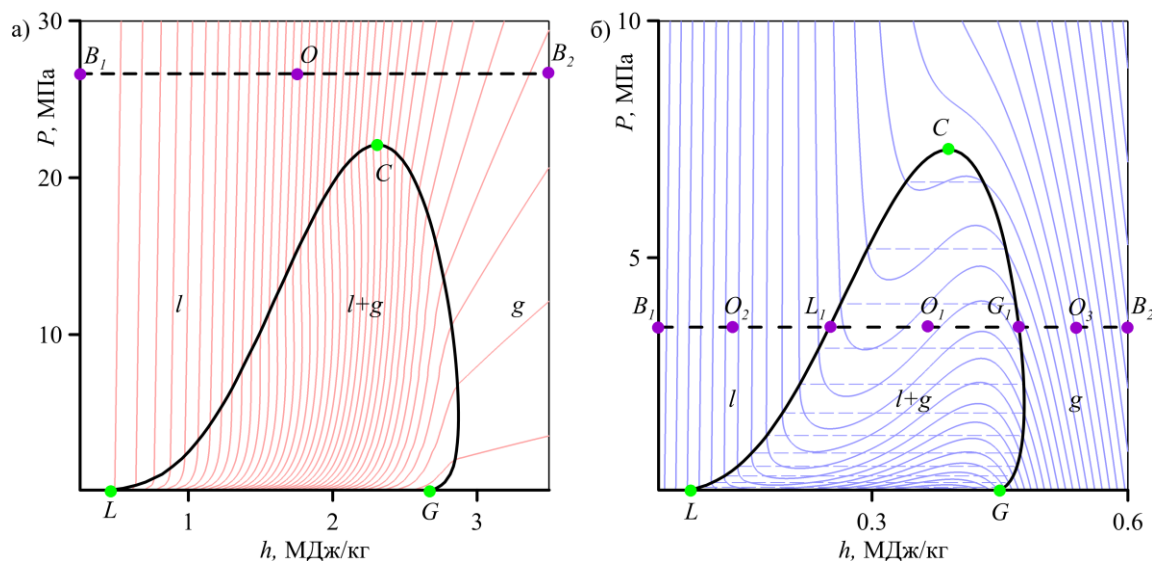


Рис.2. Фазовые диаграммы воды (а) и углекислого газа (б) в плоскости переменных давление-энтальпия. Линии уровня показывают сплайн-интерполяции плотности (а) и температуры (б). Штриховые линии уровня показывают значения температуры термодинамического равновесия  $T_f$  в двухфазных областях.

Пусть давление соответствует закритическим термодинамическим условиям ( $P \geq P_c$ ). При постоянном давлении будем увеличивать энтальпию  $h_t$  (температуру  $T$ ), тогда точка  $O$ , соответствующая параметрам  $P, h_t$ , будет перемещаться по прямой  $B_1 B_2$  от точки  $B_1$  к  $B_2$  (рис.2,а). В рассматриваемом случае  $P \geq P_c$ , точка  $O$  не попадает в область, ограничен-

ную линией  $LCG$ , поэтому вещество непрерывным образом (без фазовых переходов) переходит из жидкого ( $l$ ) в газообразное ( $g$ ) состояние.

Пусть давление  $P < P_c$  соответствует докритическим термодинамическим условиям (рис.2,б). В данном случае прямая  $B_1B_2$  пересекает область  $LCG$  в точках  $L_1$  и  $G_1$ , поэтому возможны как однофазные, так и двухфазные равновесия. При постоянном давлении увеличиваем энтальпию  $h_i$  (температуру  $T$ ). Если точка  $O$ , соответствующая параметрам  $P, h_i$ , принадлежит отрезку  $B_1L_1$  (точка  $O_2$ ), то вещество находится в сжиженном состоянии ( $l$ ), причём увеличение  $h_i$  соответствует постепенному нагреванию жидкости. В тот момент, когда точка  $O$  совпадает с  $L_1$  жидкость начинает кипеть и появляется вторая газовая фаза. При перемещении точки  $O$  от  $L_1$  к  $G_1$  насыщенность газовой фазы растёт (жидкой уменьшается), а температура не изменяется ( $O_1$ ). В тот момент, когда точка  $O$  совпадает с  $G_1$  жидкость полностью испаряется. При дальнейшем увеличении  $h_i$  газовая фаза нагревается, а точка  $O$  перемещается от  $G_1$  к  $B_2$  ( $O_3$ ).

Так как температура кипения чистого вещества  $T_f(P)$  зависит только от давления, то точки  $L_1$  и  $G_1$  на диаграмме соответствуют параметрам жидкой  $P, h_1$  и газовой  $P, h_2$  фазы в двухфазном равновесии (рис.2,б).

На рис.3 представлена блок-схема алгоритма  $A_2$  расчёта термодинамического равновесия. Для заданных давления  $P$  и энтальпии  $h_i$  ( $I$ ) сначала величина  $P$  сравнивается с критическим давлением  $P_c$  ( $II$ ). Если давление соответствует закритическим термодинамическим условиям ( $P \geq P_c$ ), то вещество находится в однофазном ( $p=1$ ) равновесии (прямая  $B_1B_2$  на рис.2,а). В данном случае нет необходимости проверять возможность реализации двухфазного равновесия. Согласно (11), энтальпия единственной фазы равна общей энтальпии  $h_1 = h_i$  ( $III$ ). Следовательно, применяя к  $P, h_i$  алгоритм  $A_1$  ( $IV$ ), определяем параметры однофазного состояния  $v_1, T = T_1$  ( $V$ ).

Если заданное давление ниже критического  $P < P_c$  ( $II$ ), то возможно как однофазное, так и двухфазное равновесие (прямая  $B_1B_2$  на рис.2,б). Для проверки фазового состояния необходимо определить энтальпии жидкой и газовой фазы, т.е. координаты точек  $L_1, G_1$ . Проверка выполняется с помощью метода Ньютона. На шаге алгоритма  $VI$  задаются начальное приближение энтальпии  $h_i^0(P)$  для жидкой и газовой фазы вещества в двухфазном равновесии при заданном  $P < P_c$  ( $VI$ ). В результате применения к параметрам  $P, h_i, i=1,2$  алгоритма  $A_1$  ( $VII$ ) определяются термодинамические параметры фаз, в том числе их температуры  $T_i$  и, согласно (6), летучести  $\varphi_i$  ( $VIII$ ).

На следующем шаге  $IX$  алгоритма применяем итерацию метода Ньютона к соотношениям (8), (9), рассматриваемым в виде системы двух уравнений относительно параметров  $h_i$ . Уравнения (8), (9) линеаризуются в окрестности текущих значений  $h_i$ , а приращения неизвестных  $\Delta h_i$  определяются из решения полученной системы линейных уравнений. Если погрешность решения нелинейной системы (8), (9) неудовлетворительная ( $X$ ),  $|T_1 - T_2| \geq \varepsilon_T$  или  $|\varphi_1 - \varphi_2| \geq \varepsilon_\varphi$ , то итерации метода Ньютона продолжаются с шага  $VII$ . Если решение системы (8), (9) найдено с заданной точностью  $\varepsilon_T, \varepsilon_\varphi$ , то для давления  $P$  определены параметры фаз двухфазного равновесия  $v_i, T, h_i, i=1,2$  ( $XI$ ). Согласно (8), для определен-

ности температуру полагаем равной полусумме температур фаз  $T = (T_1 + T_2)/2$ . Таким образом, на плоскости фазовой диаграммы определены координаты точек  $L_1, G_1$  пересечения прямой  $B_1B_2$  и линии  $LCG$  (рис.2,б).

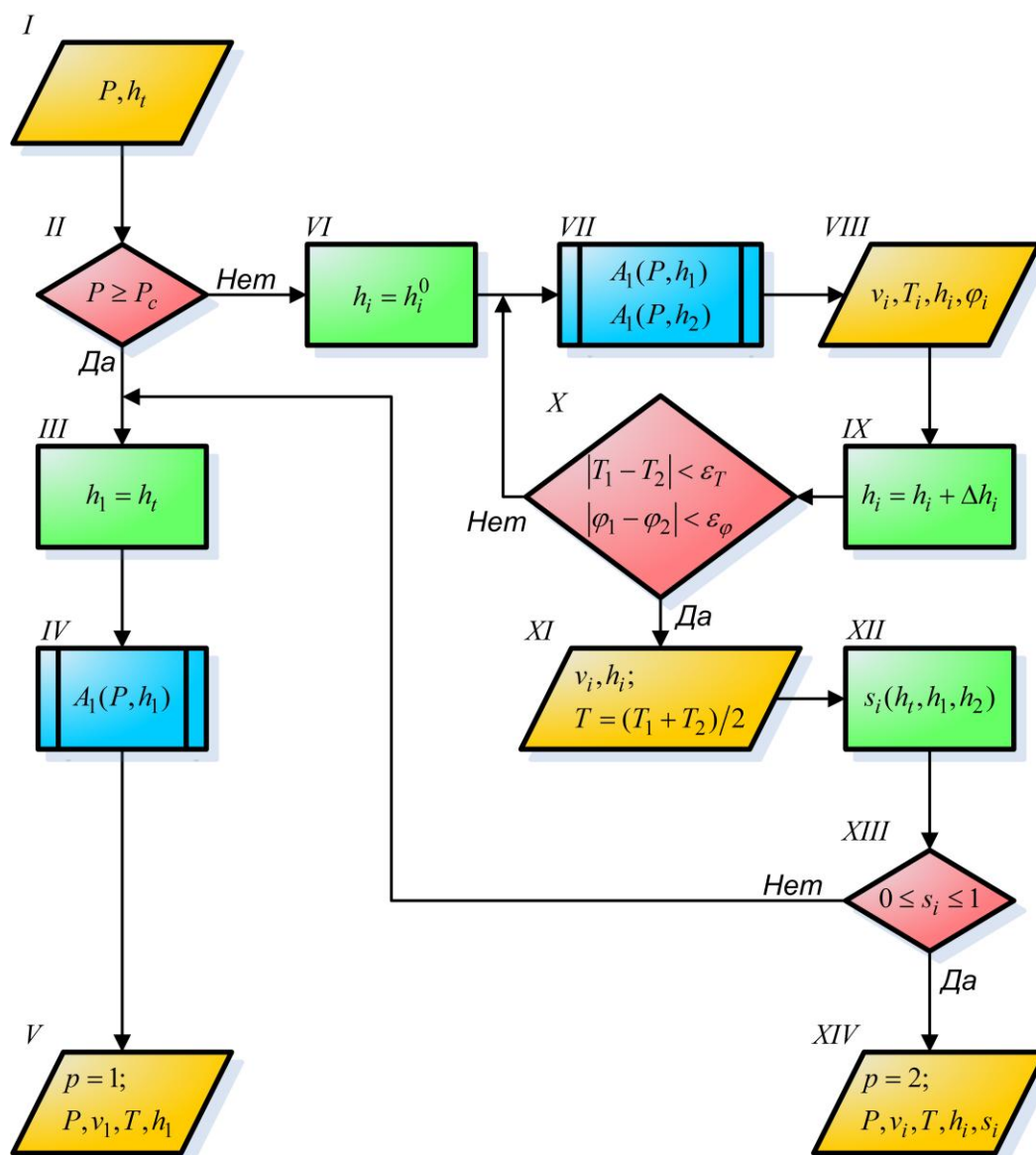


Рис.3. Блок-схема алгоритма  $A_2$  для расчёта термодинамического равновесия.

Далее исследуется взаимное расположение точек  $O, L_1, G_1$  на прямой  $B_1B_2$ . С использованием параметров  $h_i, h_i, i = 1, 2$  из уравнений (7), (11) выражаются насыщенности фаз  $s_i$  (XII). Если насыщенности принадлежат интервалу  $s_i \in [0, 1]$ , т.е. точка  $O$  принадлежит отрезку  $L_1G_1$  (точка  $O_1$  на рис.2,б), то для заданных  $P, h_i$  реализуется двухфазное термодинамическое равновесие ( $p = 2$ ). Причём в результате выполнения алгоритма известны все параметры данного равновесия:  $P, v_i, T, h_i, s_i, i = 1, 2$  (XIV). Если насыщенности не принадлежат интервалу  $s_i \notin [0, 1]$ , т.е. точка  $O$  принадлежит отрезку  $B_1L_1$  или  $G_1B_2$ , то для заданных  $P, h_i$  реализуется однофазное термодинамическое равновесие

( $p = 1$ ). В данном случае необходимо определить параметры единственной фазы, присутствующей в равновесии вещества, выполнив шаги алгоритма III – V.

Число уравнений, решаемых в итерационном процессе VII – IX алгоритма  $A_2$ , может быть уменьшено с двух до одного уравнения относительно температуры  $T$  [6]. Действительно, соотношение (1) может быть сведено к кубическому уравнению относительно объёма  $v$ . Следовательно, с помощью формул Картана, позволяющих в явном виде выразить корни кубического многочлена, можно для заданных  $P$ ,  $T$  получить из (1) объёмы фаз  $v_i$ ,  $i = 1, \dots, p$ . Подставляя  $P$ ,  $v_i$ ,  $T$  в условие Максвелла (9), имеем одно уравнение для определения температуры равновесия. Представленная на рис.3 блок-схема записана именно для двух уравнений (8), (9), а не для одного уравнения, соответствующего условию Максвелла, так как подобное представление алгоритма  $A_2$  более универсально. Оно может использоваться для расчёта термодинамического равновесия смесей, если записывать уравнение (9) для каждой компоненты. Правило Максвелла для расчёта равновесия смесей не применимо.

### 3 Ускорение вычисления термодинамических равновесий

#### 3.1 Об ускорении алгоритма $A_1$

На шагах IV и VII алгоритма  $A_2$  применяется итерационный алгоритм  $A_1$ , причём в случае шага VII итерации являются вложенными (рис.3). Это существенно замедляет расчёт термодинамического равновесия, так как на каждой итерации в алгоритме  $A_2$  многократно применяются итерации в алгоритме  $A_1$ . Для ускорения расчёта равновесий заменим итерационный алгоритм  $A_1$  на его безитерационный аналог.

Пусть область

$$[P_{\min}, P_{\max}] \times [h_{\min}, h_{\max}] \quad (12)$$

есть исследуемая область термодинамических условий, например соответствующая параметрам, при которых происходит фильтрационное течение ( $P_{\min} < P_c < P_{\max}$ ). Рассмотрим множество точек  $\{P_{(j)}, h_{(k)}\}$ ,  $j = 0, \dots, N_1$ ,  $k = 0, \dots, N_2$ , принадлежащих области (12) ( $N_1$ ,  $N_2$  – заданные числа):

$$\{P_{(j)}, h_{(k)}\}: \quad \begin{aligned} P_{\min} = P_{(0)} < P_{(1)} < \dots < P_{(N_1-1)} < P_{(N_1)} = P_{\max}, \\ h_{\min} = h_{(0)} < h_{(1)} < \dots < h_{(N_2-1)} < h_{(N_2)} = h_{\max}. \end{aligned} \quad (13)$$

Применив алгоритм  $A_1$  к координатам точек (13), получим для каждой пары значений  $P_{(j)}$ ,  $h_{(k)}$  параметры  $v_{(jk)}$ ,  $T_{(jk)}$ , которые используем для построения сплайн-интерполяций

$$v(P, h), \quad T(P, h). \quad (14)$$

В настоящей работе функции (14) представляются в виде бикубических сплайнов [10]. В данном случае в каждой прямоугольной подобласти

$$[P_{(j-1)}, P_{(j)}] \times [h_{(k-1)}, h_{(k)}], \quad j = 1, \dots, N_1, \quad k = 1, \dots, N_2 \quad (15)$$

функции (14) совпадают с бикубическим многочленом



$$y(P, h) = \sum_{\alpha, \beta=0}^{3,3} m_{\alpha\beta} P^\alpha h^\beta, \quad y = v, T. \quad (16)$$

Коэффициенты сплайна  $m_{\alpha\beta}$  задаются в каждой подобласти (15) таким образом, чтобы на границах областей функции (14) имели первый порядок гладкости. Причем в каждой точке (13) многочлены (16) и, следовательно, сплайны (14) равны соответствующим параметрам  $v_{(jk)}$ ,  $T_{(jk)}$ , определенным с помощью алгоритма  $A_1$ .

Таким образом, применяя сплайны (14), имеем приближённый способ определения параметров фаз  $v_i$ ,  $T_i$  по заданным  $P$ ,  $h_i$ . В расчётах данный способ эффективнее алгоритма  $A_1$ , так как, во-первых, он является безитерационным. Во-вторых, для вычисления функции (14) достаточно выполнить только 32 операции умножения в (16), а не применять логарифмические функции и операции извлечения корня в уравнениях (1), (5), (10), которые требуют существенно большего времени вычислений.

Для каждого вещества ( $H_2O$  или  $CO_2$ ) сплайны (14) достаточно подготовить один раз, чтобы затем многократно использовать их вместо алгоритма  $A_1$  для ускоренного вычисления  $v_i$ ,  $T_i$ .

Таким образом, заменяя указанным способом алгоритм  $A_1$ , получим, что определение параметров термодинамического равновесия при закритических условиях ( $P \geq P_c$ ) вообще не требует привлечения итерационных процессов (рис.3,  $I-V$ ). Для определения равновесия при докритических условиях ( $P < P_c$ ) необходим только один итерационный процесс ( $VII-X$ ).

### 3.2 Об ускорении алгоритма $A_2$

Одна из вычислительных проблем при определении двухфазных равновесий ( $P < P_c$ ) связана с необходимостью корректного определения на шаге  $VI$  (рис.3) начальных приближений для энтальпий  $h_i^0$ . Параметры  $h_i^0$  важны для сходимости итерационного процесса  $VII-X$ . Если  $h_i^0$  не заданы близко к решению  $h_i$ ,  $i=1,2$ , то процесс  $VII-X$  может не сойтись, что приводит к сбою в работе численного метода решения уравнений фильтрации.

Для ускорения итерационного процесса  $VII-X$  и обеспечения его надёжной сходимости поступим следующим образом. Для значений давления  $P_{(j)}$ ,  $j=0, \dots, N_3$ :

$$P_{\min} = P_{(0)} < P_{(1)} < \dots < P_{(N_3-1)} < P_{(N_3)} = P_c, \quad (17)$$

с помощью алгоритма  $A_2$  определим параметры двухфазных термодинамических равновесий ( $N_3$  – заданное число). Здесь предполагается, что для каждого давления (17) итерационный процесс  $VII-X$  сходится. Этого можно добиться перезапуская алгоритм  $A_2$  с новым начальным приближением  $h_i^0$  на шаге  $VI$ . В результате для давлений (17) имеем значения температуры  $T_{(j)}$  и энтальпий фаз  $h_{i(j)}$ ,  $i=1,2$  в равновесии. Используем данные параметры для получения сплайн-интерполяций

$$T_f(P), \quad h_i^0(P), \quad i=1,2. \quad (18)$$

В настоящей работе функции (18) представляются в виде кубических сплайнов. В данном случае на каждом отрезке

$$\left[ P_{(j-1)}, P_{(j)} \right], \quad j = 1, \dots, N_3 \quad (19)$$

функции (18) совпадают с кубическим многочленом

$$z(P) = \sum_{\alpha=0}^3 n_{\alpha} P^{\alpha}, \quad z = T_f, h_i^0. \quad (20)$$

Коэффициенты сплайна  $n_{\alpha}$  задаются в каждой подобласти (19) таким образом, чтобы на границах этих отрезков функции (18) имели первый порядок гладкости. Причем в каждой точке (17) многочлены (19) и, следовательно, сплайны (18) равны соответствующим параметрам  $T_{(j)}$ ,  $h_{i(j)}^0$ , определенным с помощью алгоритма  $A_2$ .

Таким образом, применяя сплайны (18), имеем приближённый безитерационный способ определения параметров двухфазного термодинамического равновесия (т.е. способ определения координат точек  $L_1$ ,  $G_1$  на рис.2,б).

Для каждого вещества ( $H_2O$  или  $CO_2$ ) сплайны (18) достаточно подготовить один раз, чтобы затем многократно использовать их при задании надёжных начальных приближений  $h_i^0$  на шаге VI алгоритма  $A_2$  (рис.3). В настоящей работе сплайны (18) также применяются для ускорения итерационного процесса VII – X. Заметим, что в данном процессе при решении системы (8), (9) необходимо вычислять летучести (6), а, следовательно, необходимо использовать трудоёмкие операции извлечения корня и вычисления логарифма. Заменяем уравнения (8), (9) в процессе VII – X на более простую систему

$$T_i - T_f(P) = 0, \quad i = 1, 2 \quad (21)$$

Здесь  $T_f(P)$  – температура кипения, задаваемая с помощью сплайна (18). Тогда численная реализация процесса VII – X быстрее в связи с тем, что нет необходимости вычислять летучести (6). Также ускорение связано с тем, что в итерационном процессе решается два независимых уравнения (21), а не связанная система (8), (9).

В решении уравнений (21) температуры фаз равны друг другу  $T_1 = T_2$ , однако условие равенства летучестей (9) выполняется приближённо. Погрешность связана с аппроксимацией условий равновесия сплайнами (18). Небольшим различием летучестей фаз можно пренебречь, так как данная величина не используется в уравнениях фильтрации [1 – 5]. Равенство (8) должно выполняться обязательно, так как температура  $T = T_1 = T_2$  необходима для расчёта потока энергии из-за теплопроводности [5].

### 3.3 Вычисление вязкости

При решении задач фильтрации необходимо определять не только термодинамические свойства, но и вязкости фаз  $\mu_i$ , входящие в уравнения фильтрации через закон Дарси [1 – 5]. Для расчёта вязкости часто используются многокоэффициентные формулы, позволяющие определить вязкость вещества для заданных объёма  $v$  и температуры  $T$ . Например, для воды ( $H_2O$ ) подобная формула имеется в работе [11], а для углекислого газа ( $CO_2$ ) – в [12]. В настоящей работе для ускоренного вычисления вязкости по заданным давлению  $P$  и энтальпии  $h_i$  в области (12) строится бикубический сплайн в виде (16) для функции

$$\mu(P, h) \quad (22)$$

Коэффициенты сплайна (22) определяются с помощью указанных многокоэффициентных формул для вязкости, также как и коэффициенты сплайнов (14). Для каждой пары значений  $P_{(j)}$ ,  $h_{(k)}$  и соответствующих параметров  $v_{(jk)}$ ,  $T_{(jk)}$  с помощью многокоэффициент-

ных формул [11,12] определяем  $\mu_{(jk)}$ , которые используем для построения сплайн-интерполяций в виде (16). Коэффициенты сплайна  $m_{\alpha\beta}$  задаются в каждой подобласти (15) таким образом, чтобы на границах областей функция (22) имела первый порядок гладкости. Причем в каждой точке (13) многочлены (16) и, следовательно, сплайны (22) равны соответствующим параметрам  $\mu_{(jk)}$ .

## 4 Применение метода

### 4.1 Точность определения свойств

В табл.1 приведены коэффициенты (4) модели (1), (2), использовавшиеся для расчёта теплофизических свойств воды и углекислого газа. Параметры  $Z_c$ ,  $\Omega_c$ ,  $\psi$  были определены методами регрессии по табличным данным для свойств  $H_2O$  [11] и  $CO_2$  [12]. Коэффициенты  $H_j$ ,  $j=1, \dots, 5$  находятся в полном соответствии с работой [7].

Таблица 1

Коэффициенты кубического уравнения состояния

	$H_2O$	$CO_2$
$M$ , г/моль	18.016	44.011
$P_c$ , МПа	22.09	7.28
$T_c$ , К	647.29	304.19
$Z_c$	0.25062	0.28436
$\Omega_c$	0.81816	0.80800
$\psi$	0.55371	0.44210
$P_0$ , МПа	0.001	0.001
$H_0$ , кДж/моль	35.84	15.04

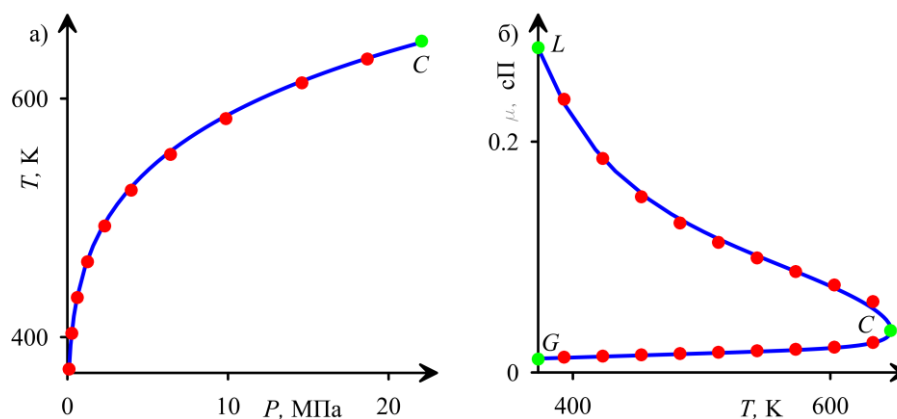


Рис.4. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) значения температуры кипения воды (а) и вязкости воды и водяного пара на кривой термодинамического равновесия (б).

На рис.4 представлены результаты сравнения рассчитанных свойств воды с экспериментальными данными [11]. Полученная в расчётах кривая термодинамического равновесия  $T_f(P)$  хорошо согласуется с экспериментальными точками вплоть до критического давления  $P_c$  (рис.4,а). Так как вязкость воды выше вязкости водяного пара, то верхняя кривая на рис.4,б описывает вязкость воды, а нижняя кривая – вязкость пара. При увеличении температуры вязкость воды уменьшается, а вязкость пара растёт. В критической точке  $C$  вязкости фаз совпадают. Согласно рис.4,б, наибольшее относительное различие рассчитанных и экспериментальных значений не превышает 5%.

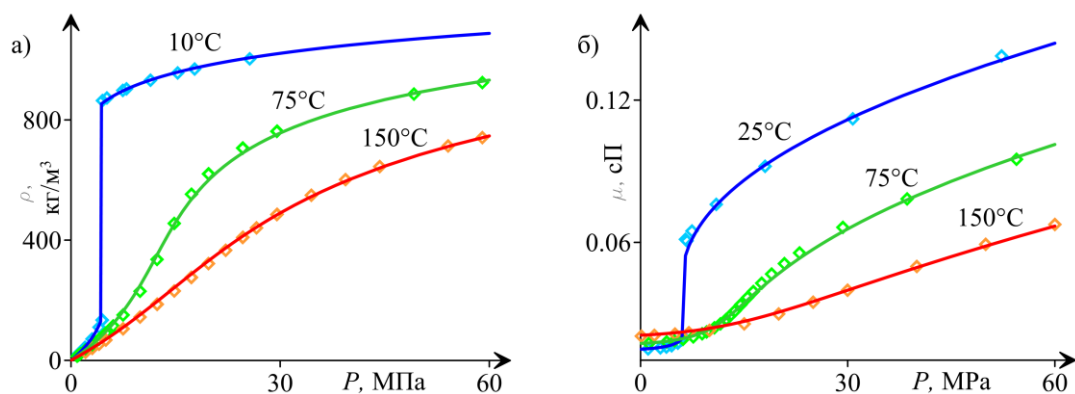


Рис.5. Экспериментальные (точки) и рассчитанные (линии) значения плотности (а) и вязкости (б) углекислого газа при различных температурах.

На рис.5 представлены результаты сравнения рассчитанных свойств углекислого газа с экспериментальными данными [12]. При постоянной температуре и увеличивающемся давлении углекислый газ переходит из газообразного в сжиженное состояние. В результате его плотность (а) и вязкость (б) растут. При докритической температуре (а –  $10^\circ C$ , б –  $25^\circ C$ ) представленные на рис.5 кривые имеют разрыв. При соответствующем давлении реализуются условия термодинамического равновесия между жидким и газообразным  $CO_2$ . Происходит фазовый переход – углекислый газ сжижается, а его плотность и вязкость возрастают разрывным образом. При закритической температуре ( $75^\circ C$ ,  $150^\circ C$ ) фазовые переходы отсутствуют, поэтому плотность и вязкость возрастают непрерывно. Согласно рис.5, погрешность расчёта параметров углекислого газа в условиях жидкости, газа и закритического флюида не превышает 5%.

## 4.2 Оценка вычислительной эффективности

Для тестирования эффективности предложенного метода проведено сравнение времени расчёта равновесий с использованием и без использования сплайнов (14), (18) для ускорения метода. В каждом из трёх рассмотренных случаев определялось  $10^6 = 10^3 \times 10^3$  термодинамических равновесий в прямоугольной области вида (12) (табл.2). Значения давления  $P$  и общей энтальпии  $h_t$ , при которых рассчитывались равновесия, равномерно распределены вдоль осей (по  $10^3$  точек вдоль каждой из осей). Тестирование проводилось на современном настольном компьютере с процессором *Intel Core i5*.

В первом случае область (12) совпадает с областью, изображённой на рис.2. Рассчитываются как однофазные, так и двухфазные равновесия при до- и закритических термодинамических условиях. Получено ускорение вычислений в 5.1 – 6.3 раза. Во втором случае

область (12) соответствует закритическим термодинамическим условиям, причём  $P_{\min} = P_c$ . Рассчитываются только однофазные равновесия в широком диапазоне давлений и температур. Получено ускорение вычислений в 16.6 – 18.1 раз. В третьем случае область (12) лежит полностью внутри области, ограниченной линией  $LCG$  (рис.2). Рассчитываются только двухфазные термодинамические равновесия. Получено ускорение вычислений в 2.5 – 3.1 раза.

Таблица 2

**Результаты тестирования вычислительной эффективности алгоритмов**

№	Вещество	$P_{\min} - P_{\max}$ МПа	$h_{\min} - h_{\max}$ МДж/кг	Время расчёта, сек	Ускорение вычислений
1	H <sub>2</sub> O	0.1–30	0.25–3.5	0.546	5.1
	CO <sub>2</sub>	0.1–10	0.05–0.6	0.440	6.3
2	H <sub>2</sub> O	22.09–150	0.25–3.5	0.141	16.6
	CO <sub>2</sub>	7.28–150	0.05–0.6	0.125	18.1
3	H <sub>2</sub> O	0.1–5	1.5–2.5	0.687	2.5
	CO <sub>2</sub>	0.1–2	0.25–0.4	0.557	3.1

Результаты тестирования показывают, что исключение вложенных итерационных процессов из алгоритма  $A_2$  позволяет ускорить расчёт однофазных равновесий более чем в 15 раз, а расчёт двухфазных равновесий более чем в 2.5 раза. Причём оценка ускорения для двухфазных равновесий является заниженной, так как при расчётах с помощью не ускоренного алгоритма (без сплайнов (14), (18)) в итерационном процессе VII – X (рис.3) для определения равновесий использовалось правило Максвелла, а не более сложная система (8),(9).

## 5 Заключение

Решена задача об определении однофазных и двухфазных термодинамических равновесий веществ для заданных давления и энтальпии. Термодинамические свойства веществ моделируются с помощью кубического уравнения состояния. Показано, что при непосредственном использовании уравнения состояния для расчёта двухфазных равновесий необходимы вложенные итерационные процессы.

Предложен ускоренный алгоритм расчёта термодинамического равновесия вещества, который основывается на предварительной подготовке сплайн-интерполяции для термодинамических функций. Показано, что алгоритм позволяет безитерационным способом определять однофазные равновесия при закритических условиях. Для расчёта двухфазных равновесий необходим только один итерационный процесс. Применение алгоритма позволяет в несколько раз уменьшить время расчёта термодинамических равновесий.

Продемонстрировано, что в рамках предложенного метода плотность, вязкость и температура термодинамического равновесия воды и углекислого газа определяются с погрешностью менее 5%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт N 07.514.11.4157).

## Литература

1. Croucher A., O'Sullivan M. Application of the computer code TOUGH2 to the simulation of supercritical conditions in geothermal system // *Geothermics*, 2008. 37(6), 622-634.

2. Pruess K., Spycher N. ECO2N – a fluid property module for the TOUGH2 code for studies of CO<sub>2</sub> storage in saline aquifers// *Energy Conversion and Management*, 2007. 48(6), 1761–1767.
3. O'Sullivan, M.J. Geothermal reservoir simulation// *Intern. J. Energy Res.* 1985. V.9. P.319-332.
4. Spycher N., Pruess K., Ennis-King J. CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O mixtures in geological sequestration of CO<sub>2</sub>. I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100C and up to 600 bar// *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003. 67(16), 3015–3031.
5. Афанасьев А.А., Мельник О.Э. О математическом моделировании многофазной фильтрации при околокритических условиях// *Вест. Моск. Ун-та. Сер. 1*, 2013. В печати.
6. Брусиловский А.И. Фазовые превращения при разработке месторождений нефти и газа. М.: Грааль, 2002. 575 с.
7. Passut C.A., Danner R.P. Correlation of Ideal Gas Enthalpy, Heat Capacity and Entropy // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.* 1972. V. 11. P. 543.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 4. Статистическая физика. М.–Л.: Гостехиздат, 1951. 480 с.
9. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы: М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1987. 600 с.
10. Роджерс Д., Адамс Дж. Математические основы машинной графики. М.: Мир, 2001. 604 с.
11. Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980. 424 с.
12. Алтунин Л.Л. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Издательство стандартов, 1975. 546 с.

Статья поступила в редакцию 6 марта 2013 г.