

VILNIAUS UNIVERSITETAS
MATEMATIKOS IR INFORMATIKOS FAKULTETAS
PROGRAMŲ SISTEMŲ STUDIJŲ PROGRAMA

**Medžiagų maišymo modeliavimas cheminėse
reakcijose**

Modelling the mixing of reagents in chemical reactions

Kursinis darbas

Atliko: 4 kurso 3 grupės studentas

Arnas Vaicekauskas

Darbo vadovas: Asist. Dr. Rokas Astrauskas

Vilnius – 2024

Turinys

ĮVADAS	3
1. YAG REAKCIJOS MATEMATINIS MODELIAVIMAS	4
1.1. YAG sintezė.....	4
1.2. Kietafazė reakcija	4
2. MATEMATINIS MODELIS	5
3. SKAITINIS MODELIS	7
3.1. Erdvės diskretizavimas	7
3.2. Dviejų dimensijų skaitinis modelis Dekarto koordinatų sistemoje.....	8
3.3. Modelio skaitinis stabilumas	9
4. PROGRAMOS SUDARYMAS IR REZULTATAI	12
4.1. Rezultatų korektiškumo tikrinimas	12
4.2. Palyginimas su eksperimentiniais duomenimis	12
5. MAIŠYMO MODELIAVIMAS	13
5.1. Maišymo proceso modelis	13
5.2. Maišymo procesu papildytos programos rezultatų analizė.....	13
REZULTATAI IR IŠVADOS	14
ŠALTINIAI	15

Įvadas

Šio **darbo tikslas** yra sukurti kompiuterinį YAG reakcijos maišymo modelį ir jį ištirti.

Iškelti darbo uždaviniai:

1. Sukurti kompiuterinį modelį, kuris įgyvendina YAG reakcijos modelį
2. Patikrinti kompiuterinio modelio rezultatų korektiškumą ir palyginti juos su eksperimentiniais rezultatais
3. Papildyti kompiuterinį modelį su maišymo procesu
4. Ištirti kompiuterinio modelio rezultatus

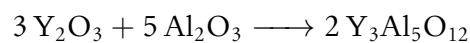
1. YAG reakcijos matematinis modeliavimas

1.1. YAG sintezė

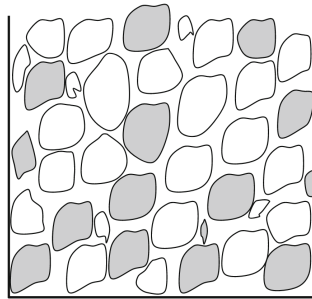
YAG milteliai gali būti sintezuojami keleta skirtingų būdų: Zolis–Gelis procesu, nusodinimu, solvoterminiu procesu, terminio purškimo procesu bei kietafaze reakcija, kuri lieka viena dažniausiai taikomų dėl savo paprastumo bei galimybės pritaikyti masinei gamybai [ZLH⁺05].

1.2. Kietafazė reakcija

Šiame darbe yra modeliuojama paskutinė kietafazės reakcijos stadija, kurios metu reaguodami itrio ir aliuminio oksidai sudaro itrio aliuminio granato kristalus arba tiesiog YAG:



Prieš pradedant reakciją metalų oksidai yra sutrinami iki smulkiagrūdžių miltelių. Metalų oksidų mišinys yra nuolat kaitinamas 1600°C laipsnių temperatūroje ir periodiškai maišomas. Eksperimentiniu būdu išmatuota, kad individualių dalelių turiai prie 1600°C temperatūros siekia apie $\sqrt{10}\mu\text{m}^3$ [IKL09].



1 pav. Priartinto metalų oksidų mišinio iliustracija []

Modeliavimo

Tokioje temperatūroje metalų oksidai lydosi ir vyksta difuzija, dėl šios priežasties cheminei reakcijai yra modeliuojama su difuzijos–reakcijos sistema.

2. Matematinis modelis

Šiame darbe yra naudojamas YAG reakcijos modelis, kurį pasiūlė Ivanauskas et al [IKL05]. Yra žinoma, kad reakcijos produktas yra kristalas ir nedifunduoja, todėl difuzijos dėmens trečioje lygtyje nėra. Šis matematinis modelis yra reakcijos-difuzijos sistema, kuriai spręsti naudojamas išreikštinių baigtinių skirtumų metodas [PTV⁺07]. Procesas yra modeliuojamas dviejose dimensijose – stačiakampio srityje.

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = -3kc_1c_2 + D \left(\frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} \right) \quad \Omega = (0, W) \times (0, H) \quad (1a)$$

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = -5kc_1c_2 + D \left(\frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} \right) \quad (x, y) \in \Omega \quad (1b)$$

$$\frac{\partial c_3}{\partial t} = 2kc_1c_2 \quad t \in [0, T] \quad (1c)$$

Čia c_1, c_2, c_3 yra medžiagų koncentracija, t – laikas, T – bedimensė proceso trukmė, W – bedimensis stačiakampio plotis, H – bedimensis stačiakampio aukštis, D – bedimensė medžiagų c_1 ir c_2 difuzijos konstanta, k – bedimensė reakcijos greičio konstanta, Ω – stačiakampio sritis, kurioje vyksta reakcija. Srities Ω kraštinę žymėsime $\partial\Omega$:

$$\partial\Omega = \{0, W\} \times [0, H] \cup [0, W] \times \{0, H\}$$

Šios sistemos modelis yra uždaras – medžiagos neprateka pro stačiakampio srities kraštinę $\partial\Omega$, t. y. taikoma Neumano kraštinė sąlyga:

$$\nabla c_m(x, y, t) \cdot \vec{n} = 0, \quad (x, y) \in \partial\Omega \quad t \in [0, T] \quad m = 1, 2, 3 \quad (2)$$

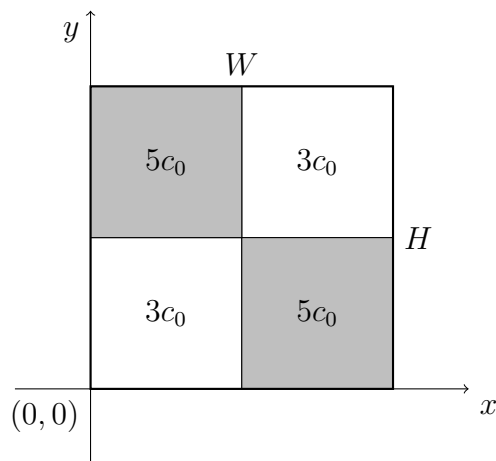
Čia ∇c_m yra medžiagos c_m gradientas, o \vec{n} – paviršiaus $\partial\Omega$ normalė. Išskleidus kraštinės sąlygas (2) dviejose dimensijose gauname:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_m}{\partial x} \Big|_{x=0} = \frac{\partial c_m}{\partial x} \Big|_{x=W} = 0 \quad y \in [0, H] \quad t \in [0, T] \quad m = 1, 2, 3 \\ \frac{\partial c_m}{\partial y} \Big|_{y=0} = \frac{\partial c_m}{\partial y} \Big|_{y=H} = 0 \quad x \in [0, W] \quad t \in [0, T] \quad m = 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (3)$$

Ruošiant medžiagas reakcijai yra sudaromas stoichiometrinis medžiagų mišinys, todėl matematiniam modeliui yra taikomos šios pradinės sąlygos:

$$\begin{aligned}
 c_1(x, y, 0) &= \begin{cases} 3c_0, & \text{jei } (x, y) \in \Omega_1 \\ 0, & \text{kitaip} \end{cases} & \Omega_1 &= (0, \frac{W}{2}] \times (0, \frac{H}{2}] \cup [\frac{W}{2}, W) \times [\frac{H}{2}, H) \\
 c_2(x, y, 0) &= \begin{cases} 5c_0, & \text{jei } (x, y) \in \Omega_2 \\ 0, & \text{kitaip} \end{cases} & \Omega_2 &= (0, \frac{W}{2}) \times (\frac{H}{2}, H) \cup (\frac{W}{2}, W) \times (0, \frac{H}{2}) \quad (4) \\
 c_3(x, y, 0) &= 0 & (x, y) &\in \bar{\Omega} = \Omega \cup \partial\Omega
 \end{aligned}$$

Čia $3c_0$ ir $5c_0$ atitinkamai yra medžiagų c_1 ir c_2 dalelių tankiai.



2 pav. Sistemos pradinės sąlygos srityje Ω . Tamsesnė spalva žymi sritį Ω_2 , o šviesesnė Ω_1

3. Skaitinis modelis

3.1. Erdvės diskretizavimas

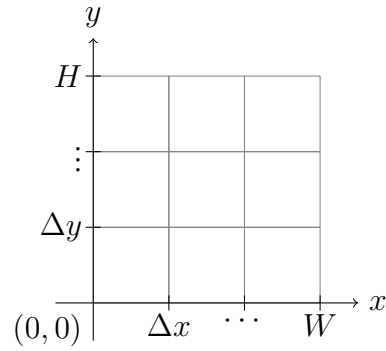
Sudarydami tinklėlį skaitiniam modeliui, padaliname stačiakampę erdvę Ω į $N \times M$ taškų, kurie yra nutolę vienas nuo kito fiksuotais atstumais Δx ir Δy atitinkamomis ašimis. Analogiškai, laiko erdvę $[0, T]$ padalinsime į $\tau + 1$ taškų, kurie vienas nuo kito yra nutolę tolygiais Δt atstumais. Apibūdinta diskretų tinklėlį galima užrašyti taip:

$$\omega_W = \{x_i : x_i = i\Delta x, \quad i = 0, 1, \dots, N - 1\} \quad (N - 1)\Delta x = W \quad (5)$$

$$\omega_H = \{y_j : y_j = j\Delta y, \quad j = 0, 1, \dots, M - 1\} \quad (M - 1)\Delta y = H \quad (6)$$

$$\omega_\tau = \{t_n : t_n = n\Delta t, \quad n = 0, 1, \dots, \tau\} \quad \tau\Delta t = T \quad (7)$$

$$\omega = \omega_W \times \omega_H \times \omega_\tau \quad (8)$$



3 pav. Diskretizuota erdvė

3.2. Dviejų dimensijų skaitinis modelis Dekarto koordinatų sistemoje

Remiantis išreikštiniu baigtinių skirtumų metodu iš dvimačio modelio gaunamas skaitinis modelis:

$$\begin{aligned} \frac{c_{1,i,j}^{n+1} - c_{1,i,j}^n}{\Delta t} = & -3kc_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \\ & + D \left(\frac{c_{1,i-1,j}^n - 2c_{1,i,j}^n + c_{1,i+1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{c_{1,i,j-1}^n - 2c_{1,i,j}^n + c_{1,i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} \right) \end{aligned} \quad (9a)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{2,i,j}^{n+1} - c_{2,i,j}^n}{\Delta t} = & -5kc_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \\ & + D \left(\frac{c_{2,i-1,j}^n - 2c_{2,i,j}^n + c_{2,i+1,j}^n}{(\Delta x)^2} + \frac{c_{2,i,j-1}^n - 2c_{2,i,j}^n + c_{2,i,j+1}^n}{(\Delta y)^2} \right) \end{aligned} \quad (9b)$$

$$\frac{c_{3,i,j}^{n+1} - c_{3,i,j}^n}{\Delta t} = 2kc_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n, \quad (9c)$$

Čia Δt - laiko žingsnis, Δx - diskrečios erdvės žingsnis x ašimi, Δy - diskrečios erdvės žingsnis y ašimi. $c_{1,i,j}^n$, $c_{2,i,j}^n$, $c_{3,i,j}^n$ - atitinkamai pirmos, antros ir trečios medžiagų koncentracijos diskretizuotos erdvės tinklėlio taške $(x_i, y_i, t_n) \in \omega$.

3.3. Modelio skaitinis stabilumas

Norint užtikrinti skaitinį programos stabilumą, reikia užtikrinti, kad visais laiko momentais, visuose diskretizuotos erdvės taškuose, visų medžiagų koncentracijos išliktų ne neigiamos. Šiai sąlygai išpildyti, užtenka pasirinkti pakankamai mažą laiko žingsnį Δt . Pirmiausia įvedame porą konstantų:

$$\mu_x = \frac{D\Delta t}{(\Delta x)^2}, \quad \mu_y = \frac{D\Delta t}{(\Delta y)^2}$$

Tada pertvarkome dviejų dimensijų skaitinį modelį (9) taip, kad kairėse lygčių pusėse liktų medžiagų koncentracija laiko momentu $n + 1$, o dešinėse lygčių pusėse sugrupuojame narius pagal medžiagų koncentraciją skirtinguose diskretizuotos erdvės taškuose:

$$c_{1,i,j}^{n+1} = \underbrace{(1 - 3k\Delta t c_{2,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y))}_{R_1} c_{1,i,j}^n + \mu_x c_{1,i-1,j}^n + \mu_x c_{1,i+1,j}^n + \mu_y c_{1,i,j-1}^n + \mu_y c_{1,i,j+1}^n \quad (10a)$$

$$c_{2,i,j}^{n+1} = \underbrace{(1 - 5k\Delta t c_{1,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y))}_{R_2} c_{2,i,j}^n + \mu_x c_{2,i-1,j}^n + \mu_x c_{2,i+1,j}^n + \mu_y c_{2,i,j-1}^n + \mu_y c_{2,i,j+1}^n \quad (10b)$$

$$c_{3,i,j}^{n+1} = c_{3,i,j}^n + 2k\Delta t c_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \quad (10c)$$

Baziniu atveju, kai $n = 0$, medžiagų koncentracija visuose taškuose yra ne neigiama, kaip numatyta pradinėje sąlygoje (4). Darome indukcijos hipotezės prielaidą, kad medžiagų koncentracija visuose diskretizuotos erdvės taškuose, laiko momentu n bus ne neigiama:

$$c_{m,i,j}^n \geq 0, \quad m = 1, 2, 3, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1 \quad (11)$$

Akivaizdu, kad lygtyje (10c), medžiagos koncentracija $c_{3,i,j}^{n+1}$ bus ne neigiama:

$$\Delta t > 0 \wedge c_{m,i,j}^n \geq 0 \implies c_{3,i,j}^{n+1} = c_{3,i,j}^n + 2\Delta t c_{1,i,j}^n c_{2,i,j}^n \geq 0$$

Pirmos medžiagos lygtyje (10a), galima pastebėti, kad dėmenys su medžiagų koncentracijomis iš aplinkinių diskretizuotos erdvės taškų visada bus ne neigiami dėl prielaidos (11) ir fakto, kad $\mu_x > 0$ ir $\mu_y > 0$:

$$\mu_x c_{1,i-1,j}^n + \mu_x c_{1,i+1,j}^n + \mu_y c_{1,i,j-1}^n + \mu_y c_{1,i,j+1}^n \geq 0$$

Taigi, $c_{1,i,j}^{n+1}$ ženklą lemia tik koeficientas R_1 , todėl įvedame ribojimą, kad $R_1 \geq 0$. Analogiškai, iš antros medžiagos lygties (10b) gauname, kad $R_2 \geq 0$ ir turime nelygybių sistemą:

$$\begin{cases} 1 - 3k\Delta t c_{2,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y) \geq 0 \\ 1 - 5k\Delta t c_{1,i,j}^n - 2(\mu_x + \mu_y) \geq 0 \end{cases}, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1 \quad (12)$$

Išreiškę nelygybes (12) per laiko žingsnį Δt gauname:

$$\begin{cases} \Delta t \leq (3kc_{2,i,j}^n + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \\ \Delta t \leq (5kc_{1,i,j}^n + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \end{cases} \quad (13)$$

Gautas nelygybes galima apjungti dėl jų panašios struktūros. Norint, kad apjungta nelygybė tenkintų sistemą (13), reikia išrinkti mažiausią įmanomą laiko žingsnį Δt , o taip bus tada, kai trupmenos vardiklis bus kuo įmanoma didesnis. Dėl to gauta nelygybė įgaus formą:

$$\Delta t \leq (\max(3kc_{2,i,j}^n, 5kc_{1,i,j}^n) + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \quad (14)$$

Taigi, parodėme, kad su pakankamai mažu laiko žingsniu Δt išvengiame neigiamų sprendinio reikšmių. Tačiau čia sustoti būtų nenaudinga, nes turime rekursyvią priklausomybę – norint pasirinkti Δt , reikia žinoti maksimalią medžiagų reikšmę simuliacijoje, o jai sužinoti reikia atlikti simuliaciją su pasirinktu laiko žingsniu Δt .

Parodysime, kad galima panaikinti laiko žingsnio priklausomybę nuo laiko momento n ir kad Δt priklauso tik nuo pradinių sąlygų $c_{1,i,j}^0$ ir $c_{2,i,j}^0$. Medžiagos kiekį sistemoje galima gauti integravus medžiagos koncentraciją erdvėje:

$$q = \int_{\Omega} c dV \quad (15)$$

Iš čia galime išvesti išraišką medžiagos kiekio pokyčiui per laiką:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{\Omega} c dV = \int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} dV, \quad (16)$$

Išstatome pirmų dviejų medžiagų lygtis iš matematinio modelio (1) ir gauname lygtis pirmos q_1 ir antros q_2 medžiagos kiekio pokyčiams per laiką:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = -3k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \Delta c_1 dV = -3k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla c_1) dV \quad (17)$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = -5k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \Delta c_2 dV = -5k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV + D \int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla c_2) dV \quad (18)$$

Pagal Gauso-Ostrogradskio divergencijos teoremą ir kraštinę sąlygą (2) gauname, kad:

$$\int_{\Omega} \nabla \cdot (\nabla c_m) dV = \int_{\partial\Omega} \nabla c_m \cdot \vec{n} dS = 0, \quad m = 1, 2 \quad (19)$$

Todėl pirmos ir antros medžiagų kiekio pokytis per laiką bus ne teigiamas:

$$\frac{\partial q_1}{\partial t} = -3k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV \leq 0 \quad (20)$$

$$\frac{\partial q_2}{\partial t} = -5k \int_{\Omega} c_1 c_2 dV \leq 0 \quad (21)$$

Tai reiškia, kad maksimalios pirmos ir antros medžiagų reikšmės bus laiko momente $n = 0$, tad nelygybę galime suprastinti iki šios formos:

$$\Delta t \leq (\max(3kc_{2,i,j}^0, 5kc_{1,i,j}^0) + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \quad (22)$$

Laiko žingsnis čia vis dar priklauso nuo diskretizuotos erdvės koordinatės (i, j) , tačiau tai nesunku pastebėti, kad užtenka parinkti didžiausią reikšmę iš kiekvienos pradinės sąlygos – tokiu būdu laiko žingsnis gausis mažiausias. Iš pradinės sąlygos (4) turime:

$$\max c_{1,i,j}^0 = 3c_0, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1$$

$$\max c_{2,i,j}^0 = 5c_0, \quad i = 0, 1, \dots, N-1, \quad j = 0, 1, \dots, M-1$$

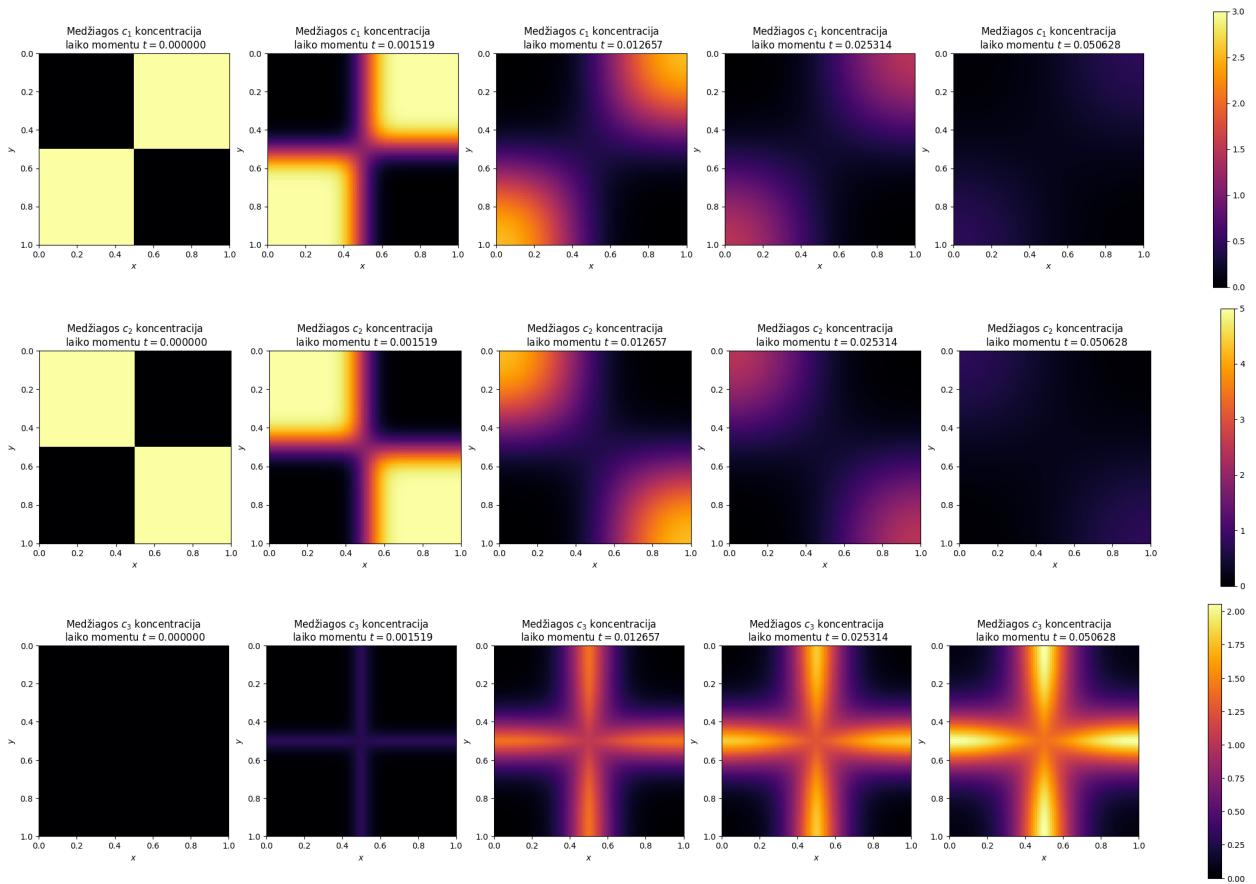
Taigi, kad simuliacija išliktų skaitiškai stabili, reikia, kad laiko žingsnis Δt tenkintų šią nelygybę.

$$\Delta t \leq (15kc_0 + 2D((\Delta x)^{-2} + (\Delta y)^{-2}))^{-1} \quad (23)$$

4. Programos sudarymas ir rezultatai

Pagal dviejų dimensijų skaitinį modelį (9) sudarytas uždavinį sprendžiantis skriptas ir kiti pagalbiniai skriptai duomenims vaizduoti ir tikrinti. Skriptai rašomi *Python* programavimo kalba, naudojant *NumPy*, *SciPy*, *Matplotlib* paketus.

Modelio rezultatai yra saugomi kaip atskiri *.npy* formato failai, kurie yra skirti saugoti *NumPy* masyvus. Dėl praktinių rezultatų panaudojimo ir tyrimo nebūtina saugoti informacijos apie visus laiko žingsnius, todėl išsaugotuose rezultatų failuose, simuliacijos kadrai laiko kryptimi gali būti praretinti iki tūkstančio kartų, priklausomai nuo pasirinktų parametrų. Pagalbiniai duomenų vaizdavimo skriptai šiuos duomenis agreguoja į grafikus, kurie išsaugomi *.png* formatu.



4 pav. Kompiuterinio modelio rezultato pavyzdys. $D = 0.05$, $W = 1$, $H = 1$, $\Delta x = \frac{1}{99}$, $\Delta y = \frac{1}{99}$, $k = 1$, $c_0 = 1$, Δt - pasirinktas pagal (23)

4.1. Rezultatų korektiškumo tikrinimas

Tikrinti rezultatų korektiškumui yra naudojami tie patys duomenys kaip ir rezultatų vaizdavimui.

4.2. Palyginimas su eksperimentiniais duomenimis

5. Maišymo modeliavimas

5.1. Maišymo proceso modelis

5.2. Maišymo procesu papildytos programos rezultatų analizė

Rezultatai ir išvados

Šaltiniai

- [IKL05] F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun. On the Modelling of Solid State Reactions. Synthesis of YAG. *Journal of Mathematical Chemistry*. 2005, tomas 37, numeris 4, p.p. 365–376 [žiūrėta 2024-10-20]. ISSN 1572-8897. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10910-004-1103-2>.
- [IKL09] F. Ivanauskas, A. Kareiva, B. Lapcun. Computational Modelling of the YAG Synthesis. *Journal of Mathematical Chemistry*. 2009, tomas 46, numeris 2, p.p. 427–442 [žiūrėta 2024-10-20]. ISSN 1572-8897. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1007/s10910-008-9468-2>.
- [PTV⁺07] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery. *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. 3 leidimas. USA: Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-0-521-88068-8.
- [ZLH⁺05] X. Zhang, H. Liu, W. He, J. Wang, X. Li, R. I. Boughton. Novel Synthesis of YAG by Solvothermal Method. *Journal of Crystal Growth*. 2005, tomas 275, numeris 1, e1913–e1917 [žiūrėta 2024-11-03]. ISSN 0022-0248. Prieiga per internetą: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.274>.