

РАЗРАБОТКА ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЕ НУКЛЕАЦИИ В МНОГОФАЗНЫХ СИСТЕМАХ

**О.А. Голованова, В.А. Когут, Е.Ю. Ачкасова,
Е.В. Желяев**

The mathematical model of dispersed phase crystallization based on Fokker-Plank equation is builded and its properties are studied. Numerical robust method solving nonlinear boundary problem and modeling software are developed.

Введение

Изучение процессов кристаллизации труднорастворимых соединений и факторов на них влияющих вызывает интерес ученых различных областей знаний. Растущие потребности в замене природных минералов их синтетическими аналогами дают о себе знать практически во всех сферах деятельности человека. Это относится к медицине, где активно развивается направление создания структурных аналогов неорганических составляющих костей и зубов, к минералогии – работы по изучению морфологии природных и синтетических минералов, к радиоэлектронике - выращивание кристаллов полупроводников и т.д. [1]

Экспериментальные методики изучения процессов кристаллизации в лабораторных условиях на модельных системах имеют один существенный недостаток – затраты времени на подбор оптимальных условий (соотношение концентраций взаимодействующих компонентов, выбор подходящих пересыщений, кинетические характеристики образования и роста кристаллов). Заменой многочасовых опытов может стать использование компьютерных моделирующих программ, позволяющих подбирать условия для кристаллизации интересующих исследователя фаз без проведения лабораторных экспериментов. Выбор моделей для математического эксперимента определяется параметрами реальной кристаллизации. В одних случаях необходимым является учет скорости перемешивания раствора или изменения температуры, в других наоборот процесс нуклеации моделируется в изотермических условиях [2].

1. Физико-химическая модель

Предполагается, что кристаллизация возникает в дистальных отделах нефрона имеющих ограниченный объем V , в момент времени $t = 0$ содержится однородно пересыщенный раствор оксалата кальция. Если концентрация Q превышает растворимость частиц, то происходит зарождение и рост частиц твердых дисперсных фаз.

Пренебрегая теплом химической реакции примем, что в нефроне поддерживается постоянная температура раствора. Считаем, что перемешивание не приводит к раскалыванию и агрегированию.

Массовая кристаллизация включает несколько этапов процесса: зарождение центров кристаллизации частиц дисперсной фазы (нуклеация), рост и растворение частиц.

Спонтанная нуклеация протекает следующим образом - происходит образование и рост кластеров из молекул реагентов вплоть до размера, при котором возможно выделить грань кристалла, как структурный элемент, ответственный за рост.

Интенсивность спонтанной нуклеации и скорости роста или растворения частиц дисперсной фазы связана с пересыщением раствора и размером грани кристалла известными зависимостями. Эти зависимости определяют существенное влияние предшествующей кинетики кристаллизации на процесс, что является примером нелинейных явлений при кристаллизации в закрытых системах.

2. Математическая модель

Пусть в растворе имеется N_i различных ионов, которые могут образовывать N_p различных фаз. Для описания процесса кристаллизации в многофазных системах использовалась математическая модель, основанная на функциях φ_k распределения кристаллов по размеру (L) во времени (t) для k -ой фазы. Все макропараметры, такие как температура и концентрация, считаются постоянными во всем объеме раствора. Эволюция функций распределения описывается уравнением Фоккера-Планка [3]:

$$\frac{\partial \varphi_k}{\partial t} = -\frac{\partial(\varphi_k G_k)}{\partial L} + \frac{\partial}{\partial L} \left(p \frac{\partial(\varphi_k G_k)}{\partial L} \right) \quad k = 1..N_p \quad (1)$$

Причем $L \geq L_0$, где L_0 является минимально возможным размером кристалла. Функция G_k является линейной скоростью роста грани кристалла k -ой фазы, параллельно самой себе, p – коэффициент флуктуации скорости роста. Пусть функция $c_i(t)$ это концентрация i -го иона в растворе. Допустим, что k -ая фаза образована ионами i и j , тогда определим пересыщение $\xi_k(t) = \frac{\sqrt{c_i(t)c_j(t)}}{C_k^\infty}$, где C_k^∞ это концентрация насыщенного раствора фазы k .

Тогда

$$G_k = \beta_k (\xi_k^{n_k} - 1), \quad (2)$$

где β_k – кинетический коэффициент скорости роста, n_k порядок реакции для k -ой фазы. Уравнения (1) должны быть дополнено краевыми условиями

$$\lim_{L \rightarrow \infty} \varphi_k(L, t) = 0, \quad (3)$$

которое означает отсутствие бесконечно больших кристаллов. Его можно заметить условием $\varphi_k(L_1) = 0$. На левом крае задается условие смешанного типа:

$$\varphi_k(L_0)G_k - p \frac{\partial(\varphi_k(L_0)G_k)}{\partial L} = \gamma_k(\xi^{m_k} - 1), \quad (4)$$

где γ_k кинетический коэффициент, m_k порядок реакции нуклеации для k -ой фазы.

Систему уравнений необходимо дополнить начальным условием и уравнениями баланса. Рассматривался процесс спонтанной нуклеации (то есть в начальный момент времени в растворе отсутствуют кристаллы), что выражается формулой $\varphi_k(L, 0) = 0$. Уравнения баланса массы для каждого иона описывают сохранение вещества :

$$m_i = \sum_{k=1}^{N_p} p_i^k \frac{M_i}{M_k} \left[c_k(t)V + \int_{L_0}^{L_1} \varphi_k(L, t)L^3 dL \right] \quad i = 1..N_i, \quad (5)$$

где p_i^k это количество ионов i в молекуле фазы k , M_i – молярная масса i -го иона, M_k – молярная масса k -ой фазы. Таким образом, мы имеем нелинейную систему интегро-дифференциальных уравнений.

3. Разностная схема

Для численного решения системы уравнений использовалась равномерная сетка с шагом h по размеру и t по времени. Перенос решения с j -го слоя на $j+1$ -й осуществляется чисто неявной разностной схемой для каждой фазы, после чего происходит пересчет функции G_k .

Разностные уравнения для уравнения (1) имеют вид (индекс k для удобства опустим):

$$\frac{\varphi_i^{j+1} - \varphi_i^j}{\tau} = -\frac{G^j}{2h}(\varphi_{i+1}^{j+1} - \varphi_{i-1}^{j+1}) + \frac{pG^j}{h^2}(\varphi_{i+1}^{j+1} - 2\varphi_i^{j+1} + \varphi_{i-1}^{j+1}) \quad (6)$$

Уравнение имеет порядок аппроксимации $O(\tau + h^2)$.

Разностное уравнение для левого краевого условия (4) имеет вид

$$\varphi_0^{j+1}G^j - pG^j \frac{\varphi_1^{j+1} - \varphi_0^{j+1}}{h} + pG^j \frac{\varphi_0^j - 2\varphi_1^j + \varphi_2^j}{h^2} = \eta^j \quad (7)$$

Уравнение имеет порядок аппроксимации $O(\tau + \tau h + h^2)$ Для решения разностных уравнений применялся метод прогонки, который применим в силу диагонального преобладания, при условии, что $\xi_k(t) > 1$. Разностная схема (6),(7) является устойчивой по правой части.



Рис. 1. Процедура выбора твердых фаз

После переноса решения на $j + 1$ -й слой, вычислялось новое значение концентрации (а так же G_k и η_k). При нахождение массы кристаллов вычисление интеграла производилось методом трапеций – его точность имеет порядок $O(h^2)$, что соответствует аппроксимации разностной схемы.

4. Программное обеспечение

Программное обеспечение разрабатывалось в среде визуального программирования Borland C++ Builder. Сохранение параметров эксперимента и результатов расчетов производилось в ADO-совместимой базе данных. Поскольку сохранение в базе данных большого объема информации, получаемой при проведении вычислительного эксперимента, может занимать значительное время, были изучены и применены способы ускорения работы механизма ADO для сохранения данных с использованием транзакций. В качестве ADO-совместимой базы данных использовались СУБД MS Access и MS SQL Server 2000. Использование таких универсальных механизмов, как базы данных, облегчает интегрирование ПО, разработанного независимыми разработчиками.

Основными объектами, которыми оперирует пользователь являются: эксперименты, твердые фазы и ионы. Параметры ионов и твердых фаз не зависят от эксперимента, что значительно уменьшает возможность ошибки при вводе их параметров. При проведении эксперимента пользователь указывает массу различных ионов, участвующих в эксперименте, программа самостоятельно определяет какие фазы могут образовываться, позволяя пользователю исключать фазы по желанию. Процедура определения фаз изображен на рис. 1

Результатом расчета являются: функции плотности распределения φ_k , концентрации ионов, средний размер и количество кристаллов в течении эксперимента. Все результаты сохраняются в реляционной базе данных, а так же представляются в графическом виде. Плотность распределения визуализируется как двумерное изображение, горизонтальная ось соответствует размеру кристалла, вертикальная – времени, цвет пикселя задается линейной интерполяцией значения функции (минимум отображается синим, максимум – красным), пример

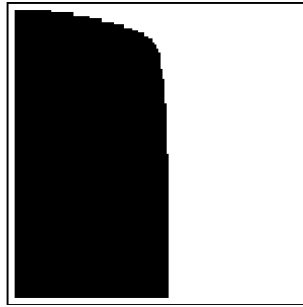


Рис. 2. Отображение плотности распределения

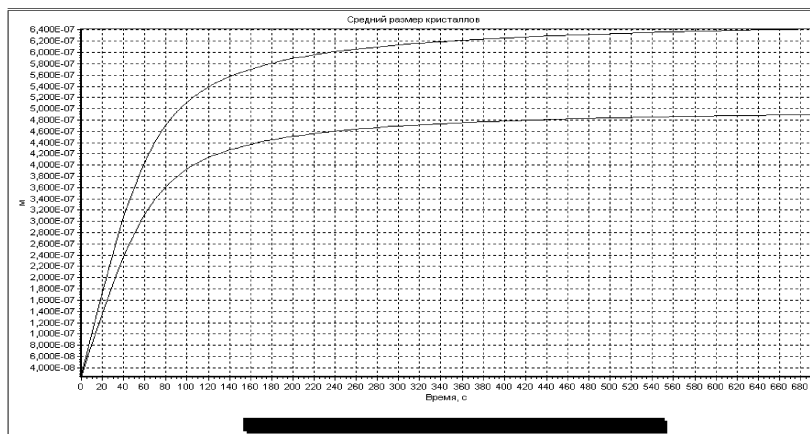


Рис. 3. Зависимость среднего размера кристаллов от времени

изображен на рис. 2. Остальные функции отображаются обычными графиками – рис. 3.

Вычислительные процедуры построены на базе разработанных ранее для моделирования кристаллизации в однофазной системе [4].

Программа получила удовлетворительное подтверждение в условиях химического эксперимента при изучении кристаллизации оксалата кальция. Учитывая вышеприведенное, можно сделать вывод об использовании представленной модели для организации расчетного алгоритма, позволяющего получать информацию о кинетических характеристиках процесса при варьировании условий кристаллизации труднорастворимых соединений, об определении размеров образующихся частиц, о функции распределения кристаллов по размерам.

5. Заключение

Авторами была рассмотрена модель кристаллизации, основанная на уравнении Фоккера-Планка для плотности распределения кристаллов и разработано соответствующее ПО. Проведение численных экспериментов позволяет сделать вывод о том, что данная модель описывает процесс нуклеации, изучение же процесса роста кристаллов с помощью данной модели затруднительно, поскольку основная часть растворенного вещества поглощается при нуклеации и рост

кристаллов практически не наблюдается. В дальнейшем планируется рассмотрение моделей, описывающих процесса роста кристаллов с учетом результатов о процессе нуклеации, представленных в этой статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фрей К. *Минералогическая энциклопедия*. Л.: Недра, 1985. 512 с.
2. Берлинер Л.Б., Мелихов И.В. *Метод определения кинетических параметров периодической кристаллизации // Теоретические основы химической технологии*. 1985. Т. XIX, N.1. С.24-27
3. Горбачевский А.Я. *Численное исследование нелинейных моделей кристаллизации // Математическое моделирование*. 1999. Т.11, N.8. С.23-31.
4. Голованова О.А., Когут В.А., Желяев Е.В. *Моделирование нуклеации оксалата кальция // Математические структуры и моделирование*. 2003. Вып. 11. С.42-47