

Krzysztof Łukasiak*, Krzysztof Przybyszewski**

Analiza zależności prawdopodobieństwa rozpadu kryształu od jego rozmiaru w symulacji ultradrobno-rozdrabniania kryształów

1. Wprowadzenie

Proces rozdrabniania ultradrobno ciał stałych doprowadza do zmiany rozkładu rozmiarowego ziaren w próbce. W przypadku barwników syntetycznych, dla których dokonano pomiarów w doświadczeniach, i dla których będą testowane modele, mamy do czynienia z kryształami molekularnymi. Ich rozmiary są zawarte w przedziale między setnymi częściami μm (rozmiar zarodków krystalizacji) i kilkunastoma μm . Liczba ziaren we frakcjach wynosi od 1 do kilkunastu milionów. Z natury rzeczy, rozkłady rozmiarowe tych kryształów $p(l)$ są rozkładami dyskretnymi. Z uwagi na liczebność frakcji i bardzo małą szerokość przedziałów frakcyjnych można, w takim przypadku, rozkłady rozmiarowe przybliżać ciągłymi funkcjami. Ze względu na charakter ich powstawania (krystalizacja masowa z roztworów), można do przybliżeń używać ciągłych rozkładów prawdopodobieństwa. Najlepszym przybliżeniem jest gęstość rozkładu logarytmiczno-normalnego [7, 10]

$$p(l) = \begin{cases} 0 & \text{dla } l = 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}l} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln l - m}{\sigma}\right)^2} & \text{dla } l > 0 \end{cases} \quad (1)$$

gdzie:

l – średnica ziarna,
 m i σ – parametry gęstości rozkładu.

Do obliczeń można używać dwóch postaci gęstości rozkładów rozmiarowych:

- 1) gęstości masowego rozkładu rozmiarowego $p(l)$,
- 2) gęstości ilościowego rozkładu rozmiarowego $p_i(l)$.

* Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna w Łodzi

** Instytut Nauczania na Odległość, Wyższa Szkoła Humanistyczno-Ekonomiczna w Łodzi

Do obliczeń modelowych zastosowano gęstość masowego rozkładu rozmiarowego.

Zadaniem symulacji procesu jest określenie zmian rozkładu rozmiarowego w czasie.

Do symulacji kinetyki procesu rozdrabniania $p(l, t)$ stosowane są modele stochastyczne oraz modele empiryczne oparte na przybliżeniu funkcjonałów określonych na gęstościach rozkładów rozmiarowych.

Modele stochastyczne oparte są na równowadze masowo-rozmiarowej [2]. Równowaga masowo-rozmiarowa opisana jest równaniem [2]

$$\frac{\Delta(\Delta P(l_i, t))}{\Delta t} = S_i \cdot \Delta P(l_i, t) + \sum_{j=i+1}^N B_{i,j} \cdot S_j \cdot \Delta P(l_j, t) \quad (2)$$

gdzie:

$\Delta P(l, t)$ – względna masa frakcji o średnim rozmiarze l_i ,

S_i – element macierzy zaniku ziaren we frakcji i ,

$B_{i,j}$ – element macierzy przesypania ziaren z frakcji j do frakcji i .

Wartości elementów tych macierzy wyznaczane są doświadczalnie, co wymaga dużych nakładów czasowych i materiałowych [3]. Równanie różnicowe można zapisać jako równanie całkowe Volterra [11, 1]

$$P(l, t) = P(l, 0) + \int_0^t \int_l^{l_{\max}} \frac{\partial P(y, t')}{\partial y} \cdot S(y) \cdot B(l, y) dy dt' \quad (3)$$

gdzie:

$S(y)$ i $B(l, y)$ – jak we wzorze (2) (z tą różnicą, że są to funkcje wielu zmiennych),

$P(l)$ – wartość rozkładu skumulowanego.

Modele empiryczne oparte są na przybliżaniu funkcjonałów określonych na zbiorze gęstości rozkładów rozmiarowych. Najczęściej stosowane są wybrane momenty przybliżeń gęstości rozkładów rozmiarowych gęstościami rozkładów prawdopodobieństw. Przykładowo, stosowane są: średnia rozkładu μ lub rozmiar ziarna l_w , dla którego wartość przybliżenia skumulowanego rozkładu rozmiarowego przybiera określoną wartość $w(l_w)$ [6, 3]. Zależności $\mu(t)$ lub $l_w(t)$ przybliżają kinetykę procesu, a funkcje przybliżające stanowią podstawę algorytmów optymalizacyjnych i automatyzacji procesu [11, 4], ale nie umożliwiają symulowania procesu w środowisku wirtualnym

2. Model symulacyjny rozdrabniania ultradrobno

Punktem wyjścia wykorzystywanego do symulacji modelu jest założenie, że pojedyncze ziarno może rozpaść się na kolekcję ziaren o mniejszych rozmiarach, a prawdopodobieństwo utworzenia kolekcji o określonych rozmiarach ziaren zależy od entalpii poszczególnych elementów kolekcji [8, 5].

Entalpia danego ziarna (G_z) jest sumą jego entalpii powierzchniowej (G_{zs}) i entalpii objętościowej (G_{zv}).

Entalpia powierzchniowa jest związana z budową powierzchni ziarna (S_z) i jest do wartości pola powierzchni wprost proporcjonalna

$$G_{zS} = g_s \cdot S_z \quad (4)$$

gdzie g_s jest entalpią powierzchniową właściwą, stałą dla danej substancji.

Entalpia objętościowa ziarna jest związana z jego strukturą wewnętrzną (budowaniem ziarna z najmniejszych elementów – zarodków – w trakcie krystalizacji oraz budowaniem ziarna jako polikryształu, agregatu lub aglomeratu) i jest wprost proporcjonalna do jego objętości (V_z)

$$G_{zV} = g_v \cdot V_z \quad (5)$$

gdzie g_v jest entalpią objętościową właściwą, stałą dla danej substancji.

W trakcie rozpadu ziarna entalpia objętościowa nie ulega zmianie (to znaczy entalpia objętościowa ziarna pierwotnego jest równa sumie entalpii objętościowych wszystkich ziaren w kolekcji, ponieważ zakładamy, że nie ma strat masy w układzie).

Niech do układu (w przeliczeniu na pojedyncze ziarno) dostarczana jest energia ΔE_0 oraz $\{K_i\}_N$ jest zbiorem kolekcji ziaren o mniejszych rozmiarach powstałych z ziarna pierwotnego.

Kolekcja K_N jest zbiorem ziaren o tych samych rozmiarach równych rozmiarowi zarodka krystalizacji.

Dla każdej kolekcji K_i można określić minimalną energię potrzebną do utworzenia nowej powierzchni ΔE_i

$$\Delta E_i = \Delta E_0 - \sum_{j=1}^J \left(\sum_{l=1}^L G_{Slji} \right) \quad (6)$$

gdzie:

L – liczebność zbioru ziaren o tych samych rozmiarach w kolekcji K_i ,

G_{Slji} – entalpia powierzchniowa pojedynczego ziarna o rozmiarze odpowiadającym indeksowi l w kolekcji K_i ,

j – indeks frakcji w kolekcji.

Sumując wszystkie ΔE_i dla $i \in \langle 1; N \rangle$ otrzymujemy

$$E_K = \sum_{i=1}^N (\Delta E_i) \quad (7)$$

co jest czynnikiem normalizującym przestrzeń prawdopodobieństwa.

Prawdopodobieństwo p_i rozpadu ziarna pierwotnego do danej kolekcji K_i wynosi

$$p_i = \frac{\Delta E_i}{E_K} \quad (8)$$

W przeprowadzonych symulacjach przyjęto energię E_0 (energia potrzebna do rozpadu ziarna na ziarna o rozmiarach zarodków) za energię standardową dostarczaną podczas jednego aktu rozdrabniania pojedynczego ziarna.

Okazało się, że takie założenie pozwala znormalizować obliczenia.

$$E_0 = \sum_{l=1}^N G_{SIN} \quad (9)$$

W praktyce oznacza to, że bez względu na rozmiar ziarna pierwotnego proces będzie przebiegał zawsze tak samo dla określonej współczynnikiem k energii dostarczonej do ziarna ΔE_0

$$\Delta E_0 = k \cdot E_0 \quad (10)$$

Założono homogeniczność rozpadu ziaren, co oznacza, że kształt ziaren pochodnych jest taki sam jak kształt ziarna pierwotnego. Do obliczeń w symulacji przyjęto kulisty kształt kryształów. Oczywiście, to założenie jest bardzo dużym uproszczeniem, ale jest możliwe (i niestety konieczne) w początkowej fazie badań testowych. Jest to także założenie, które nie powinno prowadzić do dużych błędów wyników symulacji, w przypadku ziaren zbudowanych z dużej liczby zarodków oraz w przypadku kryształów molekularnych.

Na rysunku 1 przedstawiono użyty w symulacji algorytm. Do obliczeń przyjęto jednodzielny rozkład kryształów w początkowej próbce – składa się ona z N kryształów o takim samym rozmiarze L .

$K[]$ jest kolekcją ziaren pochodnych, w której element $K[i]$ to rozmiar i -tego kryształu w kolekcji (liczba zarodków, z których jest on zbudowany). G_j oznacza entalpię ziarna o rozmiarze j , opisaną wzorem (4), natomiast funkcja $random(x)$ zwraca liczby pseudolosowe z przedziału $<0; x>$ o rozkładzie jednostajnym.

Do każdego kryształu z próbki dostarczana jest energia $E = \Delta E_0$ opisana wzorem (10). Założono, że w pojedynczym akcie rozpadu, wybrane ziarno może rozpaść się na dwa fragmenty. Energia ΔE potrzebna do zajścia takiego zdarzenia, obliczana jest jako zmiana entalpii powierzchniowej.

Aby sprawdzić, czy zdarzenie zaszło, losowana jest liczba z przedziału $<0; E>$, jeżeli jest ona większa lub równa ΔE , przyjęto, że rozpad nastąpił. W takiej sytuacji, energię dostarczoną do kryształu pomniejsza się o energię zużytą na rozbięcie go na dwie części. Jeżeli $E > 0$ (czyli nie została wyczerpana cała dostarczona energia), to wybierane są kolejne fragmenty kryształu, które mogą ulec rozpadowi.

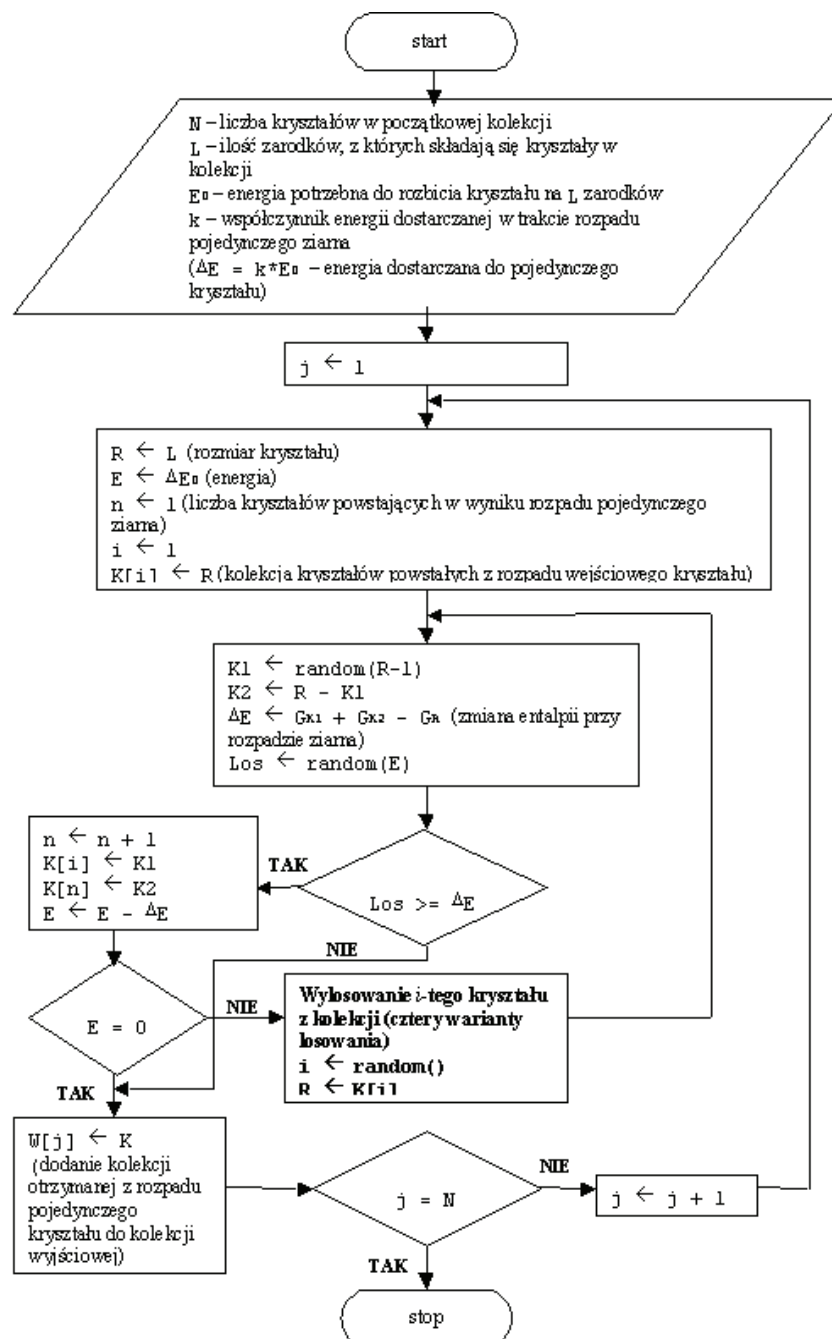
Przyjęto tu cztery różne warianty wyboru kolejnych ziaren:

- 1) wszystkie kryształy, z kolekcji powstałej w wyniku rozpadu początkowego ziarna, mogą być wybrane z takim samym prawdopodobieństwem;
- 2) prawdopodobieństwo wyboru zależy liniowo od promienia kryształów;
- 3) prawdopodobieństwo zależy od pola przekroju kryształów;
- 4) prawdopodobieństwo zależy od objętości kryształów.

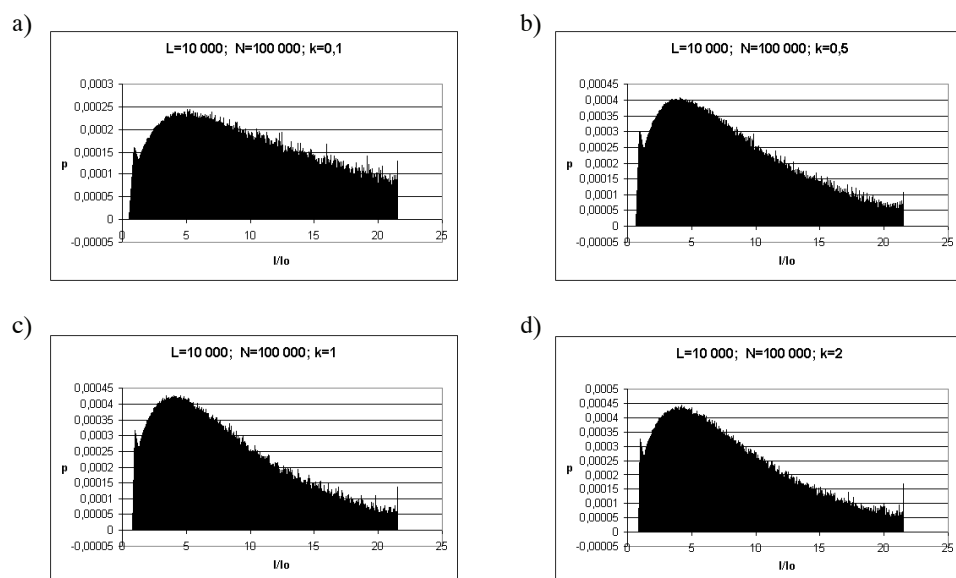
Dla wybranego kryształu przeprowadza się analogiczne operacje. Powtarzają się one do momentu, aż energia E zostanie wyczerpana lub rozpad nie nastąpi.

Podobnie postępuje się ze wszystkimi N kryształami z początkowej próbki.

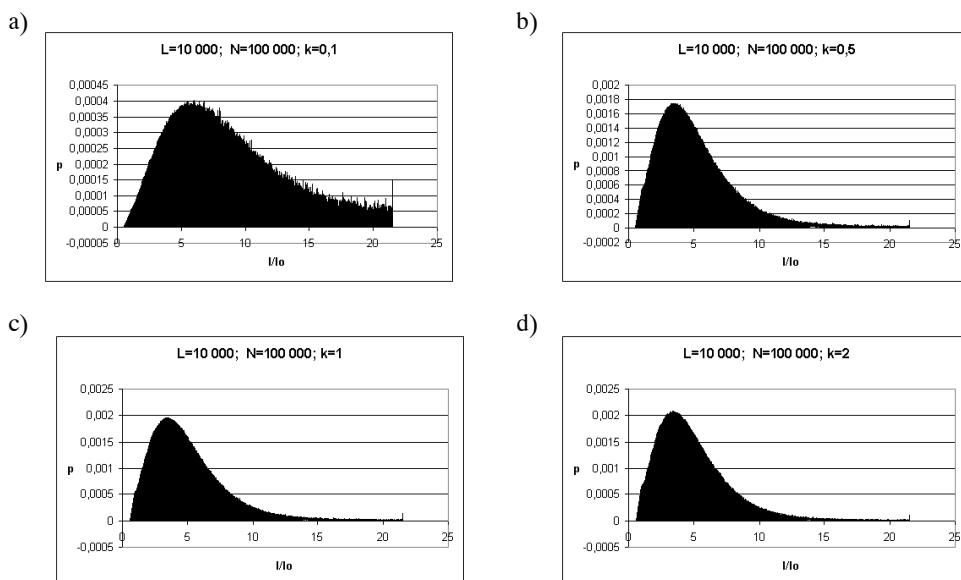
Na rysunkach 2, 3 i 4 przedstawione zostały przykładowe histogramy rozkładu masowego kryształów we frakcjach o różnych rozmiarach, otrzymane przy zastosowaniu opisanego wyżej algorytmu, z uwzględnieniem zależności prawdopodobieństwa rozpadu ziarna od jego promienia.



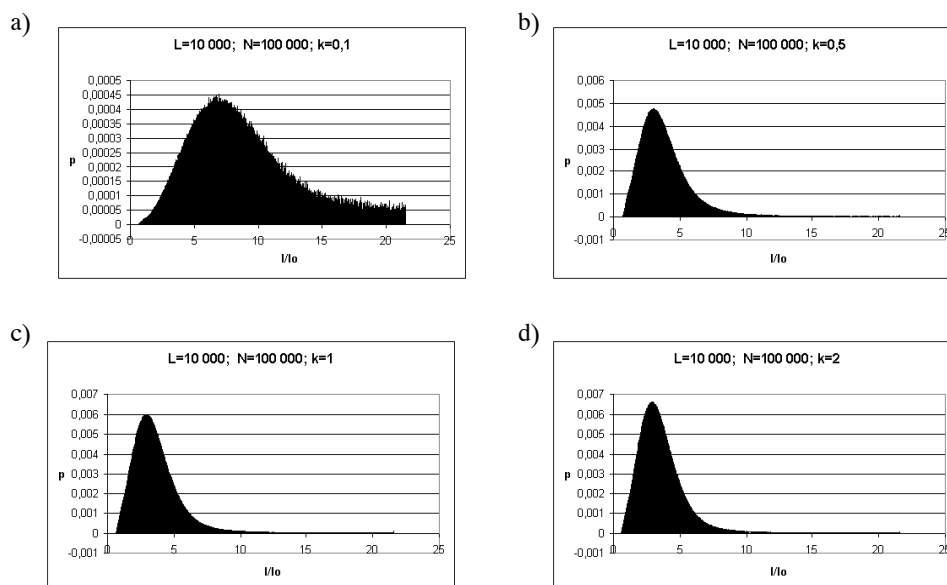
Rys. 1. Algorytm symulacji rozdrabniania kryształów z próbki o jednomodalnym rozkładzie



Rys. 2. Histogramy rozkładów masowych – symulacja nieuwzględniająca zależności prawdopodobieństwa rozpadu kryształu od jego rozmiaru:
a) $k = 0,1$; b) $k = 0,5$; c) $k = 1,0$; d) $k = 2,0$



Rys. 3. Wyniki uwzględniające zależność prawdopodobieństwa rozpadu od promienia kryształu:
a) $k = 0,1$; b) $k = 0,5$; c) $k = 1,0$; d) $k = 2,0$



Rys. 4. Wyniki symulacji uwzględniającej zależność prawdopodobieństwa rozpadu kryształu od jego przekroju:
a) $k = 0,1$; b) $k = 0,5$; c) $k = 1,0$; d) $k = 2,0$

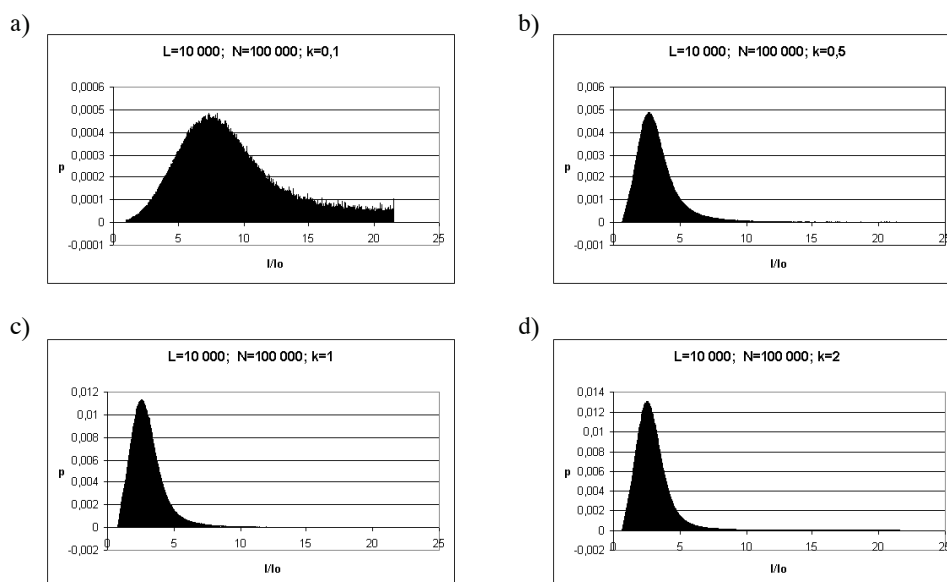
3. Wyniki symulacji

Do obliczeń przyjęto początkową próbkę złożoną ze 100 000 kryształów zbudowanych z 10 000 zarodków. Poniżej przedstawione zostały otrzymane w symulacji histogramy rozkładów masowych ziaren we frakcjach dla czterech różnych współczynników energii k : 0,1, 0,5, 1,0 i 2,0.

Na rysunku 2 zamieszczono wyniki symulacji, w której nie uwzględniono zależności prawdopodobieństwa rozpadu kryształu od jego rozmiarów. Rozmiar l_0 zarodka przyjęto za jednostkowy, a rozmiary kryształów we frakcjach podane zostały w jednostkach względnych l/l_0 (gdzie l jest rozmiarem kryształów w danej frakcji). Wartość p jest bezwymiarową wielkością, oznaczającą masę kryształów w danej frakcji unormowaną przez całkowitą masę wszystkich kryształów.

Na rysunkach 3, 4 i 5 przedstawiono analogiczne wyniki otrzymane przy założeniach:

- prawdopodobieństwo rozpadu jest uzależnione od promienia l kryształu (rys. 3);
- prawdopodobieństwo rozpadu uzależnione od l^2 , czyli od przekroju kryształu (rys. 4);
- prawdopodobieństwo zależne od l^3 (od objętości kryształu) (rys. 5).



Rys. 5. Wyniki otrzymane przy uwzględnieniu zależności prawdopodobieństwa rozpadu od objętości kryształu: a) $k = 0,1$; b) $k = 0,5$; c) $k = 1,0$; d) $k = 2,0$

4. Wnioski

Z przedstawionych wykresów (rys. 2–5) można zauważyć, że niezależnie od wybranej zależności prawdopodobieństwa rozpadu od rozmiarów kryształu, parametrem sterującym procesem (i kształtem otrzymanego histogramu) jest dostarczana do procesu energia, reprezentowana na wykresach przez współczynnik k .

Na histogramach z rysunku 3 zauważyć można, że w trakcie symulacji powstaje dużo kryształów o małych rozmiarach (o promieniu $l \leq 2$). Jest to spowodowane przyjęciem założenia, że prawdopodobieństwo rozpadu pojedynczego kryształu związane jest wyłącznie ze zmianą entalpii powierzchniowej. W takim przypadku prawdopodobieństwo odłączenia zarodka od ziarna jest największe, gdyż zmiana entalpii powierzchniowej jest wtedy najmniejsza.

W rzeczywistym procesie nie obserwuje się takiego efektu. Uzależnienie prawdopodobieństwa rozpadu pojedynczego kryształu od jego rozmiarów (np. przekroju czynnego) likwiduje ten problem (rys. 3–5).

W tabeli 1 zamieszczone zostały wartości $l_{\max}/l_0$ – rozmiarów kryształów we frakcji, dla której przypada maksimum rozkładu otrzymanego w symulacji. Wartości te potwierdzają, że współczynnik k energii przekazywanej do rozpadu pojedynczego kryształu, decyduje o kształcie histogramu. Wraz z jego wzrostem wielkość ta przesuwana jest w kierunku niższych wartości. W rzeczywistych procesach podobną zależność obserwuje się przy zmianach, zachodzących w układzie wraz z czasem trwania procesu. Wydaje się zatem, że parametru k można użyć do symulacji kinetyki procesu.

Tabela 1
Promień kryształów we frakcjach, dla których rozkład masowy osiąga maksimum

Współczynnik k	Brak zależności	Zależność od l	Zależność od l^2	Zależność od l^3
	$l_{\max}/l_0$	$l_{\max}/l_0$	$l_{\max}/l_0$	$l_{\max}/l_0$
0,01	21,514	21,436	21,499	21,483
0,1	5,289	6,994	7,926	7,814
0,5	4,101	3,608	3,0	2,668
1,0	4,02	3,332	2,924	2,571
2,0	4,217	3,228	2,884	2,519

Wyboru właściwej zależności prawdopodobieństwa rozpadu kryształu od rozmiarów ziaren można będzie dokonać poprzez porównanie otrzymywanych wyników z wynikami eksperymentalnymi, co będzie wynikiem dalszych prac w prezentowanym temacie.

Literatura

- [1] Auer A.: *Das probabilistische modell des kontinuierlichen Zerkleinern*. Powder Technology, 28, 1981, 77–82
- [2] Austin L.G.: *A Review: Introduction to the mathematical description of grinding as a rate process*. Powder Technology, 5, 1971/72, 1–17
- [3] Austin L.G., Shoj K., Bhatia V.K., Jindal V., Savage K., Klimpel R.R.: *Some results on the description of size reduction as a rate process in various mills*. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop., 15(1), 1976, 215–222
- [4] Beke B.: *Fine Grinding*. Kovo, Budapest 1981
- [5] Bertoin J.: *Homogeneous fragmentation processes*. Probab. Theory Relat. Fields, 121, 2001, 301–318
- [6] Cadle R.D.: *Particle Size. Theory and Industrial Application*. Reinhold, New York 1965
- [7] Łukasiak K., Przybyszewski K.: *Normalizacja parametrów symulacji procesu rozdrabniania ultradrobno*. [w:] Rutkowska D. et al. (eds), *Selected Problems in Computer Science*, Warszawa, Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, 2005, 595–605
- [8] Przybyszewski K.: *Badania doświadczalne procesów kolektywnych*. Biul. Barwniki i Środki Pomocnicze, XXXII, 2, Łódź, 1988, 37–43
- [9] Przybyszewski K., Łukasiak K.: *Modelowanie i symulacja procesów kolektywnych na przykładzie rozdrabniania ultradrobno barwników*. [w:] „Environmental Mechanics, Methods of Computer Science and Simulations”, Part 2: „Methods of Computer Science and Simulations”, Lviv, 2004, 174–196
- [10] Przybyszewski K., Łukasiak K.: *Symulacja procesu rozdrabniania ultradrobno dla niejednorodnych rozkładów rozmiarowych*. Półrocznik AGH Automatyka, 3 (9), 2005, 443–452
- [11] Randolph A.D., Larson M.A.: *The Theory of Particulate Processes*. Academic Press, New York 1971

