

化学工程中的元胞自动机

叶夫根尼·门舒蒂娜, 安德烈·列别杰夫, 娜塔莉亚·科尔努琴科

隶属机构: 俄罗斯化学技术系

摘要: 元胞自动机 (CA) 是对复杂的同构和异构动态系统进行建模的现代方法之一, 它允许优化计算过程和使用并行计算技术。CA 可以反映各种系统动力学的本质, 并深入理解复杂的过程。CA 模型的一个显著优势是它们可以构建在模块化的基础上, 因为它结合了子模型。在本文中, 我们回顾了 CA 方法在模拟扩散、结晶、溶解、侵蚀、腐蚀、吸附和水合过程中的应用。

关键词: 元胞自动机; 化学; 化学工程

Cellular Automata in Chemical Engineering

Evgeniy Menshutina, Andrey Lebedev, Natalia Kolnoochenko

Affiliation: Department of Chemical Technology, Russia

Abstract: Cellular automata (CA) are one of the modern approaches to modeling complex homogeneous and heterogeneous dynamical systems, which allows optimization of computational procedures and the use of parallel computing technologies. CA can reflect the very essence of the dynamics of various systems and give a deep understanding of complex processes. A significant advantage of CA models is that they can be built on a modular basis, which combining of sub-models. In this article, we review the use of the CA approach for modelling diffusion, crystallization, dissolution, erosion, corrosion, adsorption and hydration processes.

Keywords: Cellular automata, chemistry, chemical engineering

引言:

元胞自动机 (CA) 是对复杂的同构和异构动态系统进行建模的现代方法之一, 它优化计算过程和使用并行计算技术。CA 可以反映各种系统动力学的本质, 深入理解复杂过程, 如多相流、化学反应、细胞内的生物过程、蛋白质的形成和定位、神经元的活动、活性药物的释放成分, 药物成分的开发, 社会分层, 音乐创作等等。CA 基于物理系统的简化以及它们在空间和时间上的同时离散化, 因此模拟系统被表示为彼此相互作用的细胞阵列。在单个时间点, 这些单元中的每一个只能处于一组严格定义的可能状态中的一个。在解决实际问题时, 这些状态通常与真实的物理量或现象相关联, 其中可能包括物质状态 (固体/液体/气体)、粒子浓度、线速度或温度。此外, 细胞状态不仅可以通过明确定义的离散参数来表征, 还可以通过连续变化的值 (例如, 线速度、浓度或空间中的晶体取向) 来表征。

作为 CA 模型的初始条件, 给定的单元状态分布在自动机的整个晶格上。细胞状态的变化发生在每个时间

步, 根据一定的规则考虑到它们的当前状态和相邻细胞的状态, 称为转移规则。CA 演化可能由于转换规则的同步或异步应用而发生。在第一种情况下, 在每次单独的迭代中, 自动机的所有单元都会发生变化; 在第二种情况下, 只处理给定算法选择的部分单元格, 甚至一个单元格。过渡规则的同步应用一方面为宏观系统的复杂行为建模提供了更多机会, 宏观系统的复杂行为源于小规模的所有组件的相互作用, 另一方面在实际实现中存在严重的局限性。由于后一个原因, 目前开发的大部分自动机只能以异步方式实现。

尽管在大多数情况下存在物理上合理的过渡规则基础, 但为了比较建模结果和实验, 通常需要引入特殊的过渡规则, 使模型更具描述性而不是解释性。仅使用物理过渡规则来解决实际问题仍然存在一定的困难。

CA 模型的一个显著优势是它们可以建立在模块化的基础上, 结合子模型, 例如扩散、固体溶解和化学反应。这种模块化结构使得 CA 模型的概念足够简单, 并且通过降低模型开发、软件实现、调试、计算和分析的复杂

性, 相对于基于微分方程的模型具有一定的优势。

CA 的另一个优点是单个细胞的尺度可以大到足以忽略分子内自由度和分子间相互作用, 同时, 仍然可以模拟与这些方面相关的过程。因此, 分子系统的 CA 模型可以具有相当大的空间和时间尺度, 这使得它们更适合解决实际问题。

尽管具有明显的局部性和均匀性, CA 模型可以再现相当复杂系统的行为, 同时保持过渡规则的简单性, 因此, 它们对于解决化学和化学技术中的问题很有趣, 这些问题通常规模很大, 但需要考虑微观现象。总而言之, CA 方法的相关性和适用性的主要原因是实现的相对容易性、有效使用并行计算方法的能力、模块化、不仅模拟材料而且模拟过程的能力以及预测复杂的能力由元素之间的简单交互产生的行为。本文描述了各类化学技术中的工艺过程。

化学技术中的建模过程

一、扩散

扩散是化学技术中最常见的过程之一。扩散不仅被认为是传输气体或液体的独立过程, 而且被认为是与经典多相传质过程(例如溶解、分离、吸附、结晶、精馏和干燥)一起发生的过程。因此, 扩散建模成为一项至关重要的任务。Fick 方程是计算分子扩散过程的主要途径之一, 可以通过 CA 完全表示。许多经典和现代出版物都致力于 CA 扩散模型的开发。

已采用不同的 CA 类型对扩散过程进行建模。例如, 晶格气体自动机(LGA)是一种完全离散和同步的方法, 用于描述诸如化学反应流、多孔介质中的单相和多相流以及受限几何形状中的传热等过程, 其中LGA已与两个蒙特卡洛操作结合使用。LGA的主要特征是单元格、离散时间步长、离散空间、以一定速度运动的粒子以及在每个时间步长发生传播和碰撞。然而, Toffoli 等人证明LGA是CA的一个子集, 并证实有理由将这两种方法视为不同的建模学校。

另一种广泛使用的CA是块CA, 最初由Toffoli & Margolus提出, 其特点是通过均匀、不重叠、独立的块对空间(单元格)进行离散化, 其中分区移动和转换规则同时同步应用于整体堵塞。Toffoli & Margolus开发的CA提供 2×2 块, 可以以一定的概率顺时针或逆时针旋转 90° ; 使用奇数或偶数方案划分格。在优点中, 通常强调整个设置的简单性、使用并行计算的能力和模块化(可以考虑各种过程), 因此允许在多种应用中使用此类CA, 例如扩散和对流建模多孔介质中的流动、煤燃烧模型和木质素生长。最近, Gurikov 等人开发了一个基于完全同步粗粒度

CA的全面且计算高效的框架, 该框架定量描述了扩散、吸附和定向流动, 用于模拟具有大代表体积和无序介孔结构的多孔介质中的质量传输(例如气凝胶); 通过解决和研究相分离过程中的非稳态扩散、单层吸附、色谱和化学转化等过程, 以及通过建立模型扩散系数来测试开发的模型, 该模型提供模型和实时尺度之间的联系。

二、结晶

如上所述, CA不仅非常适合预测材料的结构, 而且还可以成功地用于对生产过程本身进行建模, 例如结晶和凝固。Raabe & Hantcherli 开发了一个具有概率转变规则和再结晶成核事件处理的二维CA模型, 以预测与齐纳钉扎效应有关的变形无间隙自由钢板中再结晶组织和微观结构的动力学和演变。实验获得的高分辨率微纹理电子背散射衍射数据已被用作模型的输入。Lin 等人使用3D CA模型研究了聚合物结晶过程, 该模型在时间、真实空间和取向空间上是离散的, 具有用于控制成核和聚集的简单概率规则。该模型预测单体铸造(MC)尼龙6的动力学(使用Kim & Kim的球晶生长速率理论的改进版本作为CA动力学模型), 并具有优异的性能, 例如高强度和尺寸稳定性。Libbrecht介绍了一组2D和3D CA扩散限制生长算法, 这些算法描述了附着动力学和扩散动力学, 以研究外部参数(即温度、过饱和度)对晶体形态的影响, 并允许减少由通过模型参数调整矩形网格。

Burbelko 等人开发了一个树枝状生长的动力学扩散CA模型, 该模型解释了实际相变过程的非平衡特征, 其中固-液界面根据元素扩散和热导率效应来描述。Krane 等人提出了另一种CA模型来研究枝晶生长, 但在二元合金的凝固过程中。采用新技术跟踪固-液界面的有限体积方法的模型专注于通过在笛卡尔网格中操作时改变固体附着条件和被拒绝的溶质分布来减少与网格相关的各向异性。Krivovichev 讨论了使用具有特定伊甸园配置(没有前身的配置)的CA模型的可能性, 该模型模仿系统的化学行为, 其中某些元素或事件永远不会由于系统演化而发生。后来, Krivovichev 使用基于Wolfram的CA设置方法来模拟基于晶体化学信息的晶体生长的原子分子机制, 其中应用一维三色模型来研究硒化铀中杂多面体层状配合物的形成。Svyetlichnyy 提出了一个技术过程中多层次微观结构演化的框架, 他们使用3D正面CA模型获得了基本微观结构, 以便在微观结构现象和技术过程方面进一步研究。该框架仅考虑了微观结构中生长晶粒的移动边界(即靠近变化前沿的小区域), 显着加快了计算速度, 但同时结合了再结晶过程动力学和变形过程, 并处理了任何形状的晶粒生长。

三、溶解和侵蚀

溶解和侵蚀过程强烈依赖于微观尺度上的材料结构变化。考虑到这一点, CA 模型能够再现由微观变化引起的宏观动力学, 同时提供解决实际问题可接受的空间和时间范围, 已在研究中得到广泛应用, 例如药物和颗粒的溶解以及植入物侵蚀。

药物生物利用度受到复杂溶解过程的限制, 这些过程涉及扩散(固体药物-溶解药物界面)、溶胀(聚合物-凝胶界面)和侵蚀(水-凝胶界面)等前沿运动。这意味着为了优化药物输送或释放, 必须仔细研究这些过程, 以促进新技术的开发以及最终产品的成分和形状。CA 方法解决溶出相关问题的主要优点是离散化、灵活的片剂形状以及设置各种边界或结构条件的能力。

Kimber 等人开发了一个包含片剂微观结构生成的模型, 该模型可以包含任意数量的组件, 使用随机化算法和高斯平滑; 每个组分的溶解被认为是一阶速率过程建模, 并且使用具有可变扩散系数的菲克第二定律处理扩散。Laaksonen 等人提出了一个通用的二维 CA 药物释放模型, 该模型能够在不同的片剂几何类型中运行, 其中聚合物侵蚀、聚合物渗透性和扩散等过程是根据相关概率定义的。Jia & Williams 的中尺度混合 CA 模型可以应用于不同的长度尺度(片剂/颗粒/单个细颗粒), 并包括用于颗粒包装的模块; 使用概率格子玻尔兹曼方法进行流量计算; 和溶解模拟, 其中溶解方程通过质量平衡、Fick 第一定律和晶格网格单元中的 Noyes-Whitney 方程离散化。Bertrand 等人研究了另一个 3D CA 概率模型中的药物释放过程, 该模型由数百万个代表微球(药物释放装置)的网格单元和处理聚合物侵蚀和药物扩散的参数组成。Bezbradica 等人分析了不同概率 CA 和异步 CA 的应用及其演化机制(由各种过渡规则定义)在药物释放过程中的侵蚀、扩散和膨胀建模的背景下, 以及使用并行计算的方法。3D CA 包 F-CAD 被证明是一种有效的工具, 可以模拟基质系统和胃滞留药物输送系统的药物释放过程、片剂溶解和浮选动力学, 以及优化胃滞留浮动迷你片剂的性能。在 F-CAD 模型中, 可以研究不同的片剂形状和粒度分布, 并可以考虑致密孔隙率、亲水性/疏水性、溶解度和溶胀度等组分参数。Fathi 等人提出了一个概率 CA 模型, 其特征在于参数, 例如邻域类型和封装负载、溶解度和分布, 以模拟封装剂从脂质纳米载体的释放, 同时考虑扩散现象。Bezbradica 等人使用概率 3D CA 模型研究了聚合物球体中发生的现象, 其中通过检查孔隙率、载药量、球体尺寸和涂层厚度等参数来研究受控药物释放的侵蚀和扩散过程。Gurikov 等人

应用了针对 NVIDIA CUDA 并行计算技术优化的基于 3D Margolus 的 CA 模型来模拟气凝胶药物制剂中的药物释放, 并使用重叠球体模型来表示气凝胶微观结构。固体剂型的溶解已经通过使用由 Ivanov 等人开发的概率 3D CA 模型进行了研究, 其中已经研究了多组分系统的扩散、结晶、溶解和传质等过程。Ivanov 等人在开发的 3D CA 模型中引入了细胞大小的可变性, 反映了溶解过程中网格细胞内物质数量的变化, 从而改变了细胞之间的距离。

四、腐蚀

当一种材料接触到其环境中的腐蚀性物质时, 腐蚀、机械应力和钝化等过程会降低材料的功能特性甚至破坏它, 从而产生一个严重影响全球经济的问题。通常, 为了模拟多相腐蚀过程, 通过使用偏微分方程(PDE)、蒙特卡罗方法、CA 或其组合的数值建模等方法研究宏观和微观尺度。后者的主要优点是它能够处理多尺度水平的腐蚀和过程的随机性。例如, Meakin 等人使用 CA 来研究钝化现象, 使用描述钝化/去钝化概率的规则扩展扩散模型的相对简单的过渡规则, 而 Taleb 等人使用基于 CA 的方法来扩展 Eden 生长模型(模拟生长过程在表面上)通过空间相互作用耦合扩散和反应过程。Córdoba-Torres 等人的简单金属溶解机制 CA 模型处理介观水平的电极行为, 使用过渡规则来描述阳极和阴极事件, 并考虑吸附物和电荷受体阳离子的存在。Kortlück 为表面反应开发了一个普遍适用、易于扩展和高性能的 CA 模型, 该模型与几个表面反应模型的相应蒙特卡罗模型几乎在定量上一致。Van der Weeën 等人使用了随机 3D CA 模型, 该模型结合了以过渡函数描述的关键点蚀过程(扩散、点蚀萌生和点蚀扩展)来模拟点蚀生长。

五、吸附

在吸附中, 分子从流体或气体本体转移到固体表面。物理吸附通常发生在吸附剂孔内(高表面积和高孔隙率导致更高的吸附能力)和外部吸附剂表面, 并且取决于固体吸附剂和被吸附物分子之间的物理吸引力。相反, 化学吸附通常发生在较高的温度下, 并由每个分子特有的化学力来描述。需要一个热力学框架来解释吸附剂孔内的扩散阻力并实施吸附热力学来模拟吸附物的吸收和动力学, 以研究分离过程、气体和液体净化技术以及污染控制等, 其中吸附起着关键作用角色。

Gurikov 等人在基于 Margolus 分配方案的 CA 模型中, 根据块和单细胞的内能和相互作用能描述了转换规则, 通过研究 Langmuir 单层吸附、多孔结构上的吸附和吸附色谱法证明了吸附建模。他们还结合了扩散、多孔介质中的定向流动和化学转化等过程, 并提出了为开发

的模型使用并行计算的方法。为了模拟吸附动力学, Sun 等人开发了一个基于晶格气体元胞自动机(LGCA)的模型, 该模型可以推导出宏观 Navier-Stokes 方程并处理连续流体动力学问题。LGCA, 在时间和空间上是离散的, 是根据代表具有相同质量的粒子的细胞状态来定义的; 根据传播规则以一定的速度移动; 并根据质量、能量和动量守恒定律使用碰撞规则相互作用。开发的模型引入了吸附和解吸的具体规则, 并已在二维六边形网格上表示的多孔材料结构上成功测试。

六、水泥水化

水泥水化过程中的微观结构发展是一个复杂的、多尺度的、多阶段的过程, 它由多相、多尺寸的颗粒组成, 这些颗粒代表了粘性悬浮液中的反应系统, 并转化为承重固体。微观结构演变和水化动力学的建模为预测混凝土性能以及最终材料的传输和机械性能提供了重要见解。Bullard 提出了一种新的适用于不同长度尺度的 3D 通用 CA 模型, 其中反应动力学和质量传递用概率规则和成分相关的成核和生长参数来描述, 可以处理大范围的同时耦合反应。和水化过程的运输现象。Brouwers & de Korte 对波特兰水泥进行了水化模拟, 其中涉及扩展 CEMHYD3D CA 模型, 其中水泥微观结构以立方网格表示, 其中每个单元都与某个相相关, 并且能够移动并转化为另一个相, 通过修改原始溶解和成核概率以及扩散步骤的数量来进行多周期(允许改变工艺时间尺度)和多尺度建模。

七、化学反应

CA 还成功地用于模拟相当简单的无机分子和复杂的生物分子系统的化学转化。许多工作致力于模拟使用催化剂的反应, 特别强调气体组分在固体催化剂表面的反应。CA 的这种应用基于同时模拟吸附、扩散、化学转化和解吸过程的可能性, 这些过程实际上是催化反应的主要组成部分。Van der Weeën 等人提供了另一个有趣的催化系统建模示例, 但性质不同, 致力于莫西沙星在二氧化钛表面的光催化分解。莫西沙星是一种毒性很强的化合物, 这项工作旨在帮助完成一项非常重要的任务, 即使药物废物失活, 尽管付出了所有努力, 但在技术上仍然困难且昂贵。

CA 的另一个重要应用是自振荡反应系统的建模, 其中复杂的空间静态和动态模式是由于化学转化和扩散的同时发生而出现的。为此类系统开发的 CA 模型在其结构和转换规则方面可能存在很大差异。例如, Scalise & Schulman 提出了一种具有细胞二元状态的一维 CA, 用于对包含可能充当分子计算单元的 DNA 分子网络的系统进行建模。Bandman 使用了基于 CA 和细胞神经网络的混合模型。还进行了几次尝试来建立可以重现正确反应化学计量的模型。

结论

CA 越来越多地用于解决各种实际问题, 我们的评论表明化学和化学技术正在利用这些模型。这主要是由于计算能力的增长和并行计算技术的发展。可以预见, CA 进近在多个领域的应用数量将继续增加。

参考文献:

- [1]Liao Q, Wang Y-J, Wang Y-Z, Chen R, Zhu X, et al. 2012. Two-dimension mathematical modeling of photosynthetic bacterial biofilm growth and formation. *Int. J. Hydrog. Energy* 37(20):15607 - 15.
- [2]Picioreanu C, Van Loosdrecht MC, Heijnen JJ. 1998. Mathematical modeling of biofilm structure with a hybrid differential-discrete cellular automaton approach. *Biotechnol. Bioeng.* 58(1):101 - 16.
- [3]Song J, Kinney KA. 2002. A model to predict long-term performance of vapor-phase bioreactors: a cellular automaton approach. *Environ. Sci. Technol.* 36(11):2498 - 507.
- [4]Fernando A. 2000. A cellular automata approach to CFD flame spread modelling. *Fire Saf. Sci.* 6:625 - 36.
- [5]Psakhie S, Shilko E, Smolin A, Astafurov S, Ovcharenko V. 2013. Development of a formalism of movable cellular automaton method for numerical modeling of fracture of heterogeneous elastic-plastic materials. *Frat. Integrit à Strutt.* 7(24):26 - 59.
- [6]Salazar R, Gelb LD. 2007. A computational study of the reconstruction of amorphous mesoporous materials from gas adsorption isotherms and structure factors via evolutionary optimization. *Langmuir* 23(2):530 - 41.
- [7]Testa B, Kier LB, Cheng C-K, Mayer J. 2001. A cellular automata study of constraints (dissolvence) in a percolating many-particle system. *Entropy* 3(2):27 - 57.
- [8]Chopard B, Masselot A, Dupuis A. 2000. A lattice gas model for erosion and particles transport in a fluid. *Comput. Phys. Commun.* 129(1 - 3):167 - 76.
- [9]Kari J, Taati S. 2015. Statistical mechanics of surjective cellular automata. *J. Stat. Phys.* 160(5):1198 - 243.
- [10]Mairesse J, Marcovici I. 2014. Around probabilistic cellular automata. *Theor. Comput. Sci.* 559:42 - 72.
- [11]An D, Chen S, Sun D, Pan S, Krakauer BW, Zhu M. 2019. A cellular automaton model integrated with CALPHAD-based thermodynamic calculations for ferrite-austenite phase transformations in multicomponent alloys. *Comput. Mater. Sci.* 166:210 - 20.

