



沉淀法制备催化剂介尺度过程 CA 模型与数值模拟

赵倩雯¹, 徐映红¹, 徐定华^{1,2}

(1. 浙江理工大学理学院, 杭州 310018; 2. 上海财经大学数学学院, 上海 200433)

摘要: 研究针对沉淀法制备 Fe 基催化剂过程中一次粒子到二次粒子介尺度行为, 建立了元胞自动机 (Cellular automaton, CA) 模型并进行了数值模拟。针对介尺度过程, 结合扩展 DLVO 理论 (EDLVO), 将范德华作用力、静电作用力和界面极性相互作用力的影响加以量化, 并加入到元胞自动机的转移规则中, 从而建立了沉淀法制备 Fe 基催化剂过程中纳米粒子聚集行为的元胞自动机模型。利用 Java 编程进行模拟, 模拟结果与实验结果相近, 表明 CA 模型有效。该研究可为催化剂制备中催化剂的结构 (比表面积、孔结构) 和表面晶体结构等性质研究提供理论指导。

关键词: 元胞自动机; 介尺度过程; 扩展 DLVO 理论; 介尺度模型; 元胞自动机模拟

中图分类号: O242.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2019) 03-0262-07

CA model and numerical simulation of mesoscale process for catalyst preparation by precipitation method

ZHAO Qianwen¹, XU Yinghong¹, XU Dinghua^{1,2}

(1. School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. School of Mathematics, Shanghai University of Finance and Economics, Shanghai 200433, China)

Abstract: In this paper, a cellular automaton (CA) model was established to simulate the mesoscale process from the primary particle to secondary particle for Fe-based catalysts prepared by precipitation method. For the mesoscale process, extended DLVO (EDLVO) theory was combined to quantify the effects of interactions among van der Waals force, electrostatic acting force and interfacial polarity, and they were added in the shift rule of CA so as to establish the CA model of nano-particle aggregation behavior in the process of preparing Fe-based catalysts prepared by precipitation method. Simulation was conducted with Java programming, and the result was close to the experimental result, indicating CA model is effective. The study can provide theoretical direction for studying catalyst structure (specific surface area and pore structure) and surface crystal structure in catalysts preparation proces.

Key words: cellular automaton; mesoscale process; extended DLVO theory; mesoscale model; CA simulation

0 引言

催化剂在现代化学工业中占据十分重要的地

位, 它能加速化学反应进程, 而其本身性质和质量不会发生改变。据统计, 催化剂在石油化工、生物化工和环保等产业中的使用率高达 90%^[1]。其中, Fe 基

收稿日期: 2018-07-25 网络出版日期: 2018-12-01

基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划项目 (91534113)

作者简介: 赵倩雯 (1993—), 女, 山东德州人, 硕士研究生, 主要从事反问题理论及应用方面的研究。

通信作者: 徐映红, E-mail: xyh7913@163.com

催化剂主要用于 Fischer-Tropsch(F-T)反应合成石油,其活性和微观结构对合成石油的纯度有重要影响,因此 Fe 基催化剂制备一直是国内外学者研究的一个重要问题。Fe 基催化剂是一种具有高分散性的含金属氧化物,为保证其拥有较高的活性,一般采用传统的沉淀法进行制备。

Fe 基催化剂的传统沉淀法,是在金属盐溶液中加入沉淀剂,生成难溶于水的金属氧化物,从而在溶液中沉淀出来,然后经洗涤、过滤、干燥、成型、焙烧一系列过程得到最终产品。这种生产方式耗时久、花费大,很难找到合适的外部条件(如温度,搅拌速度等)保证产品的最佳活性。在沉淀法的沉淀过程中,溶解于溶液中的具有原子尺度的前躯体原料离子与沉淀剂发生化学反应形成具有纳米尺度的晶核或簇体(称为过程 1),然后再通过结晶生长、粒子聚集等过程(称为过程 2)逐渐演变为具有纳米或微米尺度的一次粒子和具有三维立体结构的二次团聚粒子。晶核聚集是沉淀过程中一个十分重要的动力学过程。对于沉淀法制备催化剂而言,如何调控过程 2 中的原始晶核或纳米簇体的结晶和团聚过程,以及这两种变化单独或共同作用下所形成的一次、二次粒子共同构成的三维空间结构是一个关键问题。在沉淀法制备催化剂过程中,研究者往往将沉淀过程 2 视为一个“黑箱”予以忽略,因此到目前为止,关于该问题的研究成果很少。本文结合 EDLVO 理论创新性地提出催化剂制备过程 2 的元胞自动机模型以模拟晶体的生长和聚集,探索过程 2 的形成规则。

工业生产催化剂中最重要的一环是结晶和沉淀,由此得到最终产物的结晶纯度、粒度分布和晶型完整度主要受晶体成核速率、生长速率和粒子聚集动力学过程的影响。目前,国内外研究者对晶体成核速率和生长速率,做出了大量的研究工作。Cahn^[2]把成核速率看成与时间和空间相关的函数,生长速率为时间的函数,由此建立时间锥模型,给出了简单几何形状(例如金属板和生长膜)的相变动力学的表达式,并证明其在一定条件下可按公式进行计算。Li 等^[3]利用溶胶—凝胶技术与高温焙烧相结合,探讨了温度和时间变化下粒径变化的动力学过程,从而对晶体的长大机理进行了分析论证。对于粒子聚集的动力学过程,Sung 等^[4]认为团聚体是由于溶液中粒子在碰撞后产生粘附,然后通过分子生长转变为聚集体。团聚体的尺寸大小主要依赖于紊流混合强度。Melis 等^[5]认为布朗运动和相互作用力是导致粒子发生碰撞而聚集的主要因素,当粒

子相互靠近时,粒子间由范德华引力和静电斥力组成的 DLVO 相互作用力占主要地位。Tang 等^[6]用原子力显微镜测量了水溶液中基体与陶瓷颗粒之间的作用力,所测得的结果与 DLVO 相互作用力的理论结果一致。Xu 等^[7]证明粒子间存在的非 DLVO 相互作用力对胶体分散体系的稳定性起重要作用,提出了非 DLVO 相互作用与 DLVO 相互作用结合的 EDLVO 理论。Cai 等^[8]通过使用 EDLVO 理论分析结晶颗粒和涂层表面之间的胶体相互作用势能,探讨了抑制结垢的可能机制。Schoeman^[9]通过 EDLVO 理论考虑胶体稳定性的基本原理,分析了沸石的生长机制。这些研究为本文元胞自动机模型中规则的产生提供了理论基础。

元胞自动机是一个时间和空间都离散的动力系统,它是研究非线性科学的一种重要工具。1970 年,数学家 John Conway 为找出导致复杂行为的简单规则提出了著名的生命游戏^[10]。Wolfram^[11]介绍了元胞自动机的构成及其在森林火灾、土壤流失和湍流流体等动力系统的应用。元胞自动机也被广泛地应用在各种晶体生长建模中。He 等^[12]采用基于最小能量原理的元胞自动机模型,通过计算机模拟研究了二维正常晶粒长大的形态、拓扑和动力学,并在模拟中讨论了不同边数的晶粒消失情况。Raghavan 等^[13]为模拟和研究多晶材料晶粒生长的拓扑和动力学特征,提出了具有连续跟踪和晶界曲率精确估计的二维 CA(Cellular automaton)模型。Sitko 等^[14]以动态再结晶作为实例,建立了一个稳健的 CA 数值模型,并说明时间步长和元胞大小对 CA 模型的影响。Kier 等^[15]对现有元胞自动机模拟化学系统中出现的溶质溶解、化学反应和生成沉淀等各种现象进行了总结,为本文 CA 模型的建立提供了借鉴作用。

本文首先提出了沉淀法制备 Fe 基催化剂过程中晶体聚集的元胞自动机模型,根据元胞空间、元胞邻域、状态矩阵和规则四大要素对粒子聚集过程进行建模,主要利用 EDLVO 理论揭示粒子聚集的规律,探讨晶核间出现聚集现象的条件及相应的数学表示,通过引入移动概率、连接概率和断裂概率从而确定粒子下一阶段运动规则;然后提出了 CA 模拟过程 2 的计算步骤,通过 Java 编程实现粒子聚集这一介尺度过程,并将结果与实验结果进行对比,以验证该方法的有效性。该研究有助于了解沉淀法制备催化剂过程中的粒子的团聚过程,为沉淀铁 F-T 合成催化剂的制备提供理论指导。

1 沉淀法制备催化剂介尺度过程的CA模型

- 该模型基于如下假设：
- a) 溶液中粒子、水和空气都可看作元胞，且均匀地分布在元胞空间中；
 - b) 粒子之间的相互作用考虑范德华引力、静电斥力和极性相互作用力；
 - c) 溶液中粒子总量不变，它们的存活时间是无限的；
 - d) 元胞空间中两个粒子不能同时运动。

元胞自动机是一个空间、时间和状态都离散的动力系统，它由元胞空间、元胞邻域、元胞状态和转移规则构成。一个元胞自动机可记为如下形式：

$$A = (L, N, S, f),$$

其中： $L = \{c_{ij}, i, j \in \mathbf{Z}\} \subset \mathbf{R}^2$ 为元胞空间，表示所有元胞 c （即粒子）的集合； N 为元胞 c 的邻域，是影响元胞随时间变化的一组元胞集； $S = \{\mu_{ij}, i, j \in \mathbf{Z}\}$ 为状态矩阵， μ 为状态值，反映每个元胞是否被各种粒子占据； f 为转移规则，根据这个转移规则以及 t 时刻元胞及其邻居的状态，可计算 $t+1$ 时刻元胞的状态。本文按照元胞自动机的四大基本要素进行建模。

- a) 元胞空间和邻域
- 实验室制备 Fe 基催化剂，是在烧杯中完成的，模型的元胞空间表示烧杯的一个横截面，近似地用矩形表示。CA 模型中采用冯·诺依曼邻域和扩展冯·诺依曼邻域，元胞自动机邻域图如图 1 所示，其中图 1(a) 为冯·诺依曼邻域是指与中心元胞四个面相邻的四个元胞，图 1(b) 为扩展冯·诺依曼邻域是指位于冯诺依曼邻域的四个元胞之外且相邻的四个元胞。

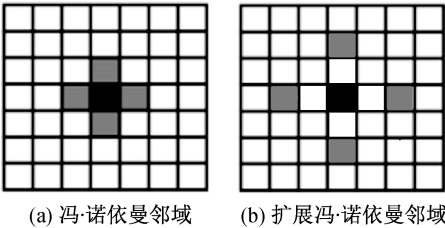


图 1 元胞自动机邻域图

- b) 元胞状态
- 元胞的状态由 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子、空气和溶液给出。状态矩阵受温度、溶液浓度和搅拌速度等因素的影响。

- c) 转移规则
- 转移规则定义系统的局部动态，是元胞自动机模型的核心部分。本文在 CA 模型中使用自由移动概率 P_M 、连接概率 P_J 和断裂概率 P_B 来确定转移规则，从而确定粒子在下一时刻的运动规律。

自由移动概率 P_M 表示冯诺依曼邻域为空时，晶粒移动到四个元胞之一的概率。为确保粒子在每次迭代中都可以自由移动，假设其恒等于 1。

连接概率 P_J 通过 EDLVO 理论进行计算。根据 EDLVO 理论，粒子间相互作用包括 DLVO 相互作用和界面极相互作用。DLVO 相互作用包含使粒子聚集和沉淀的范德华引力以及使粒子排斥而分离的静电斥力。这两种相互影响的作用力，可在靠近表面的双电层（第一层为 Stern 层，第二层为 Gouy-Chapman 扩散层）中找到。在双电子层外的反应溶液中，还有界面极性相互作用：界面极性相互作用使带电粒子对邻近水分子产生明显的作用空间，当水分子与粒子之间的作用势能大于水分子与水分子之间的氢键能时，水的原始结构将被破坏，从而形成水化排斥力，其强度取决于有序结构被破坏的程度；由于疏水粒子周围水分子结构重排将产生疏水引力。

根据 EDLVO 理论，范德华引力作用势能 V_A 、静电斥力作用势能 V_R 和界面极性相互作用势能 V_H 之和为总势能 V_T ，即：

$$V_T = V_A + V_R + V_H \tag{1}$$

范德华引力作用势能计算公式为：

$$V_A = -\frac{A_{\text{Hamaker}}}{12} \frac{a}{r} \tag{2}$$

其中： A_{Hamaker} 为 Hamaker 常数； a 是一次粒子的半径； r 指一次粒子表面间的最短距离。粒子 1 和粒子 2 在介质 3 中相互作用的 Hamaker 常数由式(3)计算：

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \tag{3}$$

其中： A_{11} 、 A_{22} 为粒子 1、2 在真空中的 Hamaker 常数； A_{33} 为介质在真空中的 Hamaker 常数。

静电斥力作用势能计算公式为：

$$V_R = \frac{64\pi a n_0 k_B T \gamma_0^2}{\kappa^2} e^{-\kappa r} \tag{4}$$

$$\gamma_0 = \frac{\exp(z e \psi_0 / 2 k_B T) - 1}{\exp(z e \psi_0 / 2 k_B T) + 1}, \quad \kappa = \left[\frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_{0,i}}{\epsilon k_B T} \right]^{1/2}$$

其中： k_B 是 Boltzmann 常数； e 是单位电荷； n_0 是溶液中带电离子的数密度； T 是绝对温度； z 是离

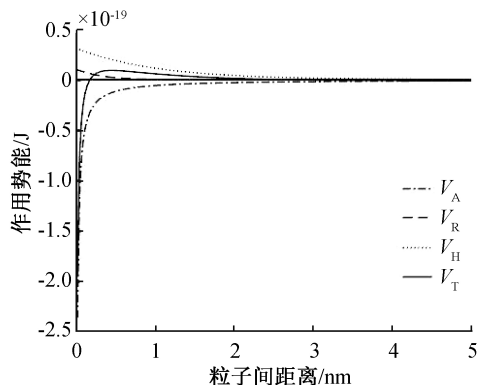
子的电荷数; ϕ_0 是一次粒子的表面位势; γ_0 表示与表面电位 ϕ_0 成比例的常数; ϵ 是溶液的介电常数; κ 为 Debye 常数, 其倒数 κ^{-1} 表示双电层厚度。

界面极性相互作用势能 V_H 经验公式为:

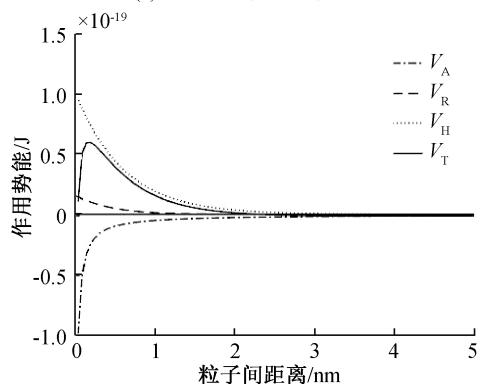
$$V_H = \pi a h_0 V_H^0 \exp\left(-\frac{r}{h_0}\right) \quad (5)$$

其中: h_0 为衰减长度, nm; V_H^0 为粒子界面极性相互作用势能常数, J/m²; $V_H^0 > 0$ 为水化排斥能常数; $V_H^0 < 0$ 为疏水引力能常数。

EDLVO 相互作用势能曲线示意图如图 2 所示, 其中: 图 2(a) 是范德华引力作用势能起主要作用时的曲线, 图 2(b) 是界面极性相互作用势能起主要作用时的曲线。从图 2 中可以看出: 范德华引力能随粒子间距离增大而迅速增大; 静电斥力在整个粒子作用范围内基本趋近于零; 极性相互作用势能在粒子间距离较大时变化相对平缓。当两个粒子相距较远时, DLVO 总势能变化趋近于零, 此时界面极性相互作用势能起主要作用。从图 2 中, 还可看出在整个距离范围内, 极性相互作用和范德华引力相比静电斥力对总势能影响较大, 起到决定性作用。



(a) 范德华引力作用势能为主



(b) 界面极性相互作用势能为主

图 2 EDLVO 相互作用势能曲线示意图

在溶液中, 相隔一定距离的粒子 1、2 被一个空气(对应元胞中的空元胞)分开时, 赋予粒子 1 朝向或远离粒子 2 的连接概率 P_J , 概率值的大小反映粒

子间是吸引还是排斥。由图 2 知, 当粒子间距离为一个粒子直径时, 总作用势能被 $V_T = 0$ 分成两部分, $V_T > 0$ 时表示排斥, $V_T < 0$ 时表示吸引。由式(1)计算出直径长度范围内 $V_T > 0$ 的距离 d_R , 从而可计算连接概率

$$P_J = \frac{2a - d_R}{a} \quad (6)$$

根据 P_J 的定义可知: 当 $P_J = 1$ 时, 为自由移动概率, 表明粒子 1 朝向或远离粒子 2 的移动概率相同; 当 $P_J > 1$ 时, 表明粒子相互吸引; 当 $0 < P_J < 1$ 时, 则两个粒子相互排斥。

断裂概率 P_B 用 DLVO 相互作用进行计算。粒子的断裂发生在彼此相邻的两个粒子之间, 界面极性相互作用是由粒子和溶液中相互作用产生的, 因此在紧密相连的粒子中, 界面极性作用可忽略, 于是

$$V_{DLVO} = V_A + V_R \quad (7)$$

在溶液中, 粒子 1 与粒子 2 分开的概率, 可记为断裂概率 P_B , 概率值的大小反应了粒子间吸引力大小。由于 DLVO 相互作用力中的静电斥力, 仅产生于两个粒子的双电子层相互重叠时, 因此计算断裂概率时只考虑双电子层范围内 DLVO 相互作用对粒子的影响。DLVO 相互作用势能曲线示意图如图 3 所示, 其中: 图 3(a) 是范德华引力作用势能起主要作用时用 Matlab 所绘曲线, 图 3(b) 是静电斥力作用势能起主要作用时所绘曲线。从图 3(b) 中可以看出, 粒子间距离为双电子层厚度 κ^{-1} 时, 总作用势能被 $V_{DLVO} = 0$ 分成两个部分, $V_{DLVO} < 0$ 时表示吸引, $V_{DLVO} > 0$ 时表示排斥。

由式(7)计算出双电子层厚度范围内 $V_{DLVO} < 0$ 时的距离, 记为 d_A , 可计算断裂概率

$$P_B = \frac{\kappa^{-1} - d_A}{\kappa^{-1}} \quad (8)$$

由 P_B 的定义知: 当 $P_B = 0$ 时, 粒子间不会彼此分离; 当 $P_B = 1$ 时, 它们不会相互粘附; 当 $0 < P_B < 1$ 时, 则存在断裂的倾向。

Kier 等^[16]经过大量实验证明, 液态水的连接概率 P_J 和断裂概率 P_B 之间有一定的关联性, 它们满足的经验公式为

$$\log_{10} P_J = -1.5 \times P_B + 0.6 \quad (9)$$

其中: $P_B = T/100$ 。

本文选择式(6)和式(8)来计算移动概率是因为: a) 该表达式来源于 EDLVO 理论, 有一定的理论支撑; b) 反应了粒子大小和浓度等变化对元胞中粒子的影响; c) 当 $P_B = 0$ 时, 即使粒子 1 的其它三个

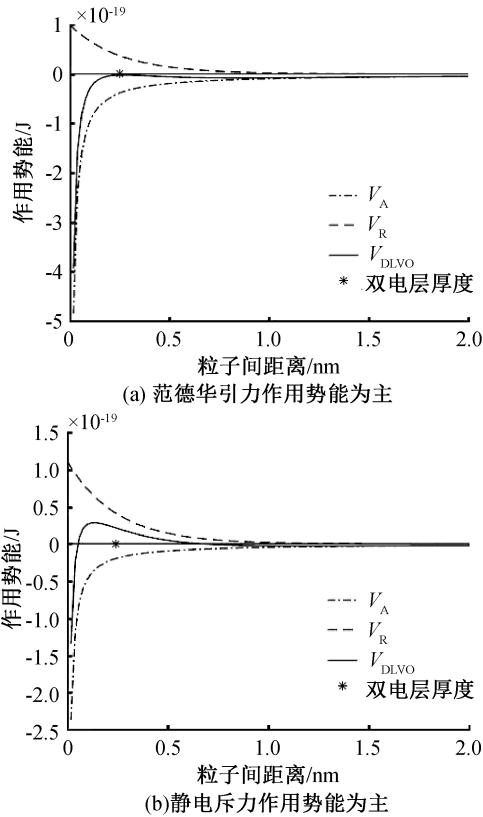


图3 DLVO相互作用势能曲线示意图

相邻元胞都为空,其在任何方向上移动的概率都为0。这种断裂参数与图3(a)所示 V_{DLVO} 恒小于0的情形一致,此时粒子1周围只有引力,不会与粒子2发生排斥而分离。

2 CA模拟的计算步骤

2.1 初始边界条件

令元胞空间大小为 $n \times n$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子个数为 n_1 ,水分子个数为 n_2 。假设每个 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 元胞具有四分之一一个相对亲水表面。初始时刻,粒子放置在元胞空间上,每个粒子的确切位置通过其所在矩阵中的列数和行数来标识。

在本文的模型中,边界是指元胞空间(四边形)对应的四条边。边界上采用拓扑圆环面边界条件,从而边界可上下相接,左右相接,使得粒子在二维空间中,从右边缘移出并出现在左侧,从顶部边缘移出并出现在底部。

2.2 计算步骤

初始化的粒子因搅拌产生速度后开始运动,运动过程中因粒子间相互作用产生聚集,本文将聚集分为两种:一种发生在元胞空间内部粒子之间;另一种发生在边界上的粒子之间。下面给出元胞空间粒

子的转移规则。

第一步,找到溶液中所有的粒子,标记位置。

第二步,顺序选择其中一个粒子,找出其扩展冯·诺依曼邻居的位置。

第三步,判断冯·诺依曼邻居中粒子的种类状态,计算断裂概率

$$P_B^{t+1}(i,j)=\prod_m P_B^t(m(i,j)), 1 \leq m \leq 4,$$

其中: $m(i,j)$ 表示选中粒子 (i,j) 的第 m 个邻居。

第四步,判断冯·诺依曼邻居中空元胞所对应的扩展冯·诺依曼邻居粒子的种类状态,计算连接概率

$$P_f^{t+1}(m(i,j))=\frac{P_f^t(m(i,j))}{k}, 1 \leq m, k \leq 4,$$

其中: k 表示扩展冯·诺依曼邻居中与第 m 个邻居粒子种类相同的粒子个数。

第五步,找冯·诺依曼邻域空位,选择概率值最大的进行标记:

$$G_{ij}^{t+1} \leftarrow \max(P_B^{t+1} \times P_f^{t+1}(m(i,j))),$$

其中: G 为空位位置。计算粒子移动到该空位所做的位移

$$G_{ij}^{t+1} \rightarrow \mathbf{M}_{ij}^{t+1} = \mathbf{M}_x^t(i,j) + \mathbf{M}_y^t(i,j),$$

其中: \mathbf{M} 表示粒子位移, \mathbf{M}_x 和 \mathbf{M}_y 分别表示粒子沿 x 、 y 个方向位移。得出粒子在下一时刻的状态

$$\mu_{ij}^{t+1} \leftarrow \mathbf{M}_{ij}^{t+1}.$$

重复步骤一到步骤五的过程,当所有被粒子占据的元胞经过遍历之后完成一次状态变换,每次变换结束,更新一次状态矩阵。整个过程中孤立的粒子按原来的速度进行自由移动。

由于粒子运动采用周期边界,所以边界上粒子的运动规则与元胞空间内部的粒子不同。把粒子移动位置沿 x 、 y 两个方向分解,记为 (x,y) 并对粒子在每个方向的运动进行判定。假定粒子在任意一维的运动范围为 $[d_{\min}, d_{\max}]$,当粒子半径为 a 时,运动粒子不与边界接触的区间为 $[d_{\min} + 2a, d_{\max} - 2a]$;当粒子的运动范围超过该区间时表明与边界发生接触,此时粒子如果继续运动,当其超过左右边界时,位置将变为 $(-x,y)$,超过上下边界时,其位置变为 $(x,-y)$ 。

3 CA模型模拟结果及分析

为模拟沉淀法制备催化剂过程2中范德华作用力、静电作用力和界面极性相互作用力对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子聚集产生的影响,了解粒子团聚的具体过程并与实

验电镜图相对照,本文按照以下实验数据进行模拟。

假设温度 95 ℃,摩尔浓度为 2.8×10^{-4} mol/L 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶液中,粒子表面电势 ϕ_0 为 -44 mV 。粒子半径 a 为 2.5 nm 。水在真空中的 Hamaker 常数为 4.84×10^{-20} ;介质介电常数 ϵ_0 为 $8.854\times10^{-12}\text{ C}^2/\text{J}\cdot\text{m}$;Boltzmann 常数 k_B 为 $1.38\times10^{-19}\text{ J/K}$;单位电荷 e 为 $1.602\times10^{-9}\text{ C}$;衰减长度 h_0 一般为 $1\sim10\text{ nm}$ 。针对溶液中不同粒子间都存在断裂概率和连接概率,为方便计算,用 W 表示水分子, X 、 Y 分别表示 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子中亲水和疏水部分,如两个水分子可表示为 WW 。根据式(6)和式(8)计算出粒子移动概率参数,见表 1 和表 2。

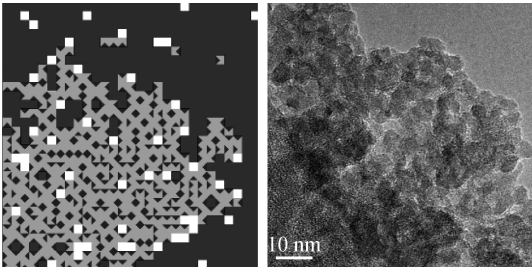
表 1 不同粒子类型根据引力势能作用距离所计算的断裂概率

粒子类型	引力势能作用 距离/nm	双电子层 厚度/nm	连接概率 P_j
XX	0.1947	0.2530	0.2
YY	0.1323	0.2634	0.5
XY	0.1534	0.2438	0.4
WX	0.0764	0.5060	0.8
WY	0.1126	0.1789	0.4

表 2 不同粒子类型根据引力势能作用距离所计算的连接概率

粒子类型	引力势能作用 距离/nm	双电子层 厚度/nm	连接概率 P_j
XX	4.6711	5	1.9
YY	2.0367	5	0.8
XY	2.5784	5	0.5
WX	0.5013	5	0.2
WY	3.0152	5	1.2

假设元胞空间为 30×30 ,含有 500 个 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子和 350 个水分子,将上述数据分别输入到 CA 模拟中,所得结果如图 4(a)所示,图中白色方格表示空气,浅灰色方格(包括三角部分)表示 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子,深灰色方格表示水分子。图 4(b)为化学实验所得电镜图。



(a) CA模拟图 (b) 实验电镜图

图 4 CA 模型模拟与实验结果

从图 4 可以看出,CA 模拟结果与实验电镜图观测到的二次粒子聚集形状相近。说明本文构造的 CA 模型对描述 Fe 基催化剂二次粒子的形成过程,具有一定的可行性。在小规模粒子的模拟过程中,对粒子聚集过程进行动态观测,实时性较好,可以看出模型的合理性。

4 结 语

本文根据 CA 的特性和沉淀过程 2 的特征,结合 EDLVO 理论将实验温度和浓度变化对粒子间引力和斥力的影响量化,通过移动概率、连接概率和断裂概率确定粒子下一时刻的状态矩阵,构造了沉淀法沉淀过程 2 的 CA 模型。并对沉淀法制备 Fe 基催化剂中一次粒子生成二次粒子的过程 2 进行模拟。该 CA 模型及其数值模拟对实验研究溶液中粒子扩散凝聚等真实的聚集过程有一定的借鉴作用。

文中 CA 元胞空间模拟的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 粒子和水分子的个数与实际反应中粒子摩尔浓度有一定差距,需要扩大元胞空间进行大规模粒子模拟;粒子聚集实际是三维空间中的过程,需要考虑重力作用来模拟三维空间粒子的运动,粒子在三维空间中移动方向会更多,规则更复杂,找到合适的演变规则是本文下一步研究方向。

参考文献:

[1] 黄仲涛,耿建铭. 工业催化[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社, 2006: 4-18.

[2] Cahn J W. The time cone method for nucleation and growth kinetics on a finite domain [J]. Material Research Society Symposium Proceeding, 1996, 398: 425-437.

[3] Li G, Li L, Boerio-Goates J, et al. High purity anatase TiO_2 nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(24):8659-8666.

[4] Sung M H, Choi I S, Kim J S, et al. Agglomeration of yttrium oxalate particles produced by reaction precipitation in semi-batch reactor [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(12):2173-2184.

[5] Melis S, Verduyn M, Storti G, et al. Effect of fluid motion on the aggregation of small particles subject to interaction forces [J]. Aiche Journal, 1999, 45 (7): 1383-1393.

[6] Tang Y, Liu Y, Sampathkumaran U, et al. Particle growth and particle-surface interactions during low-

- temperature deposition of ceramic thin films[J]. Solid State Ionics, 2002, 151(1-4):69-78.
- [7] Xu Z, Yoon R H. A study of hydrophobic coagulation [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1990, 134 (2):427-434.
- [8] Cai Y, Liu M, Hui L. Observations and mechanism of CaSO₄ fouling on hydrophobic surfaces[J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (9): 3509-3527.
- [9] Schoeman B J. Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 22(1):9-22.
- [10] Gardner M. Mathematical games: The fantastic combinations of John Conway's new solitaire game "life"[J] Scientific American. 1970,223:120-123.
- [11] Wolfram S. Theory and Applications of Cellular Automata [M]. Singapore: World Scientific, 1986: 91-332.
- [12] He Y, Ding H, Liu L, et al. Computer simulation of 2D grain growth using a cellular automata model based on the lowest energy principle[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 429(1):236-246.
- [13] Raghavan S, Sahay S S. Modeling the topological features during grain growth by cellular automaton[J]. Computational Materials Science, 2009, 46(1):92-99.
- [14] Sitko M, Pietrzyk M, Madej L. Time and length scale issues in numerical modelling of dynamic recrystallization based on the multi space cellular automata method[J]. Journal of Computational Science, 2016, 16:98-113.
- [15] Kier L B, Seybold P G, Cheng C K. Cellular automata modeling of chemical systems: A textbook and laboratory manual[M]. Netherlands: Springer, 2005: 9-85.
- [16] Kier L B, Cheng C K, Seybold P G. Cellular automata models of chemical systems[J]. SAR and QSAR in Environmental Research, 2000, 11(2):79-102.

(责任编辑:康 锋)