



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Διπλωματική Εργασία
του ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ Π. ΠΑΠΑΔΗΜΗΤΡΙΟΥ

Υπολογιστική μελέτη της επίδρασης μικροετερογένειας
στις μακροσκοπικές ιδιότητες μεταφοράς
σε κλίνες μικροσφαιριδίων

Επιβλέπων Καθηγητής
ΑΝΔΡΕΑΣ Γ. ΜΠΟΥΝΤΟΥΒΗΣ

Αθήνα
Φεβρουάριος 2019

Πρόλογος-Ευχαριστίες

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία εκπονήθηκε σε στενή συνεργασία με το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Ερευνών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Αποτελεί το τελευταίο κομμάτι στο πάζλ της φοιτητικής μου πορείας στη Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ και σίγουρα ένα από τα πιο απαιτητικά και σημαντικά. Τα πέντε (και κάτι) χρόνια αυτά υπήρξαν μια πολύ όμορφη περίοδος αλλαγών και με γέμισαν εμπειρίες και εικόνες που θα θυμάμαι στην υπόλοιπη ζωή μου. Η συγκεκριμένη εργασία αποτελεί τη συνισταμένη της δουλειάς πολλών ανθρώπων τους οποίους επιθυμώ να ευχαριστήσω.

Κατ' αρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Ανδρέα Μπουντουβή, που μου έδωσε την ευκαιρία να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα. Οι συμβουλές του και οι οδηγίες του τόσο πάνω στην παρούσα εργασία αλλά και στη συνολική μου πορεία στη Σχολή αποτέλεσαν μια πολύ σημαντική «πυξίδα». Τον ευχαριστώ επίσης για την υπομονή του αλλά και για το γεγονός ότι η πόρτα του γραφείου του είναι πάντα ανοικτή σε όλους τους φοιτητές.

Ευχαριστώ θερμά τον Δρ. Ανδρέα Γιώτη για την άμεση καθοδήγηση και την καθημερινή συνεργασία μας κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας. Το ειλικρινές ενδιαφέρον του για τη δουλειά μου και οι συμβουλές του έκαναν την ενασχόληση μου με την εργασία, πέρα από ενδιαφέρουσα, πολύ ευχάριστη. Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον ερευνητή Δρ. Μιχάλη Καινουργιάκη για την πολύτιμη βοήθεια του καθώς και όλο το ερευνητικό προσωπικό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Ερευνών του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» για το ευχάριστο και θερμό κλίμα συνεργασίας.

Ευχαριστώ πολύ την κοπέλα μου και συμφοιτήτριά μου Χαρά Καραφουλίδη-Ρέτσου για τις συμβουλές, την παρέα και το «σπρώξιμο» να γίνομαι συνέχεια καλύτερος. Ευχαριστώ όλους τους συμφοιτητές με τους οποίους πορευθήκαμε μαζί τα τελευταία χρόνια. Ιδιαίτερα τους Φώτη Βενετσάνο, Γιάννη Λάππα, Μιχάλη Καβαλόπουλο και Παναγιώτη Παπαγιάνια για την παρέα, τη συνεργασία και τη στήριξη σε κάθε φάση καλή ή κακή. Χαιρετισμούς στα παιδιά από την ομάδα Chem-E-Car, στα μέλη του Εργαστηρίου Ηλεκτροχημείας της Σχολής και ιδιαίτερα στον Επίκουρο Καθηγητή Αντώνη Καραντώνη για τις συζητήσεις τη συνεργασία και την υπομονή του καθώς του καταστρέφαμε το εργαστήριο.

Τέλος θέλω μέσα από την καρδιά μου να ευχαριστήσω την αδερφή μου, Λαρίσα και τους γονείς μου, Παναγιώτη και Ελένη για την αγάπη τους, τη στήριξη και τις θυσίες που έκαναν για να καταφέρω να πετύχω τους στόχους μου και να ασχοληθώ με κάτι που μου αρέσει. Εύχομαι να τους κάνω υπερήφανους.

The cosmos is all that is or ever was or ever will be. Our contemplations of the cosmos stir us. There is a tingling in the spine, a catch in the voice, a faint sensation, as if a distant memory of falling from a great height. We know we are approaching the grandest of mysteries. The size and age of the cosmos are beyond ordinary human understanding. Lost somewhere between immensity and eternity is our tiny planetary home, the Earth. For the first time, we have the power to decide the fate of our planet and ourselves. This is a time of great danger. But our species is young and curious and brave. It shows much promise. In the last few millennia, we've made the most astonishing and unexpected discoveries about the cosmos and our place within it. I believe our future depends powerfully on how well we understand this cosmos in which we float like a mote of dust in the morning sky.

We're about to begin a journey through the cosmos. We'll encounter galaxies and suns and planets life and consciousness coming into being, evolving and perishing. Worlds of ice and stars of diamond. Atoms as massive as suns and universes smaller than atoms. But it's also a story of our own planet and the plants and animals that share it with us. And it's a story about us: How we achieved our present understanding of the cosmos how the cosmos has shaped our evolution and our culture and what our fate may be. We wish to pursue the truth, no matter where it leads. But to find the truth, we need imagination and skepticism both. We will not be afraid to speculate. But we will be careful to distinguish speculation from fact. The cosmos is full beyond measure of elegant truths of exquisite interrelationships of the awesome machinery of nature. The surface of the Earth is the shore of the cosmic ocean. On this shore, we have learned most of what we know. Recently, we've waded a little way out maybe ankle-deep, and the water seems inviting. Some part of our being knows this is where we came from. We long to return. And we can.

Because the cosmos is also within us.

We're made of star-stuff.

We are a way for the cosmos to know itself.

-Carl Sagan, "Cosmos: A Personal Voyage"

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	7
Κεφάλαιο 1: Ιδιότητες πορωδών μέσων	9
Πορώδη υλικά	9
Ιδιότητες δομής πορωδών υλικών	9
Εξίσωση Kozeny-Carman	15
Κεφάλαιο 2: Προβλήματα πακεταρίσματος	21
Γενικά στοιχεία	21
Τρισδιάστατο πακετάρισμα	24
Κανονικό πακετάρισμα	25
Τυχαίο πακετάρισμα	27
Πακετάρισμα ανόμοιων σφαιρών	30
Αλγόριθμος Lubachevsky-Stillinger (LSA)	31
Υπολογιστική διαδικασία και αποτελέσματα	34
Στοιχεία υπολογιστικού κώδικα	34
Υπολογιστική διαδικασία	36
Κεφάλαιο 3: Υπολογισμός διαπερατότητας	45
Γενικά Στοιχεία	45
Lattice Boltzmann Methods	45
Γενικός Αλγόριθμος Υπολογισμού	50
Υπολογιστική Διαδικασία και Αποτελέσματα	50
Κεφάλαιο 4: Υδροδυναμική διασπορά	59
Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας	59
Μοριακή διάχυση	59
Συναγωγή και Γενικευμένη εξίσωση διάχυσης	62
Αναμείξιμη εκτόπιση και υδροδυναμική διασπορά	63
Διασπορά κατά τη ροή σε τριχοειδή σωλήνα	63
Υπολογισμός συντελεστή διασποράς	67
Υπολογισμός συντελεστή μοριακής διάχυσης	67
Υπολογισμός συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς	70
Διασπορά Taylor	70
Διασπορά Taylor-Aris	72

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα	74
Βιβλιογραφία	77

Περίληψη

Η ύπαρξη των πορώδων υλικών σε πληθώρα φυσικών συστημάτων και η χρήση τους σε διάφορες τεχνολογικές εφαρμογές καθιστά τη μελέτη τους πολύ σημαντική ασχολία. Πιο συγκεκριμένα η μελέτη των ιδιοτήτων μεταφοράς ορμής και μάζας μέσα σε πορώδη υλικά παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον σε τομείς όπως οι γεωλογικές ροές (π.χ. διασπορά ιχνηθετών σε ταμειυτήρες πετρελαίου, δυναμική διαλυμένων ρυπαντών σε υδρογεωλογικούς σχηματισμούς) και σε διατάξεις μικρορευστοδυναμικής (π.χ. βελτιστοποιημένη ανάμειξη συστατικών σε φαρμακευτικές διεργασίες). Η σχέση των ιδιοτήτων αυτών με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του πορώδους μέσου είναι μη γραμμική και ιδιαίτερα σύνθετη και εξαρτάται από παράγοντες όπως το δαιδαλώδες και την τυπική διάμετρο των πόρων της εσωτερικής γεωμετρίας.

Κάποιες σχετικά απλές δομές που μελετώνται λόγω της άμεσης αναλογίας των ιδιοτήτων τους με τα πορώδη υλικά είναι οι κλίνες μικροσφαιριδίων. Για κλίνες οι οποίες αποτελούνται από σωματίδια με μία χαρακτηριστική διάμετρο οι ιδιότητες μεταφοράς έχουν μελετηθεί σε θεωρητική βάση και υπάρχουν αναλυτικές σχέσεις οι οποίες τις εκφράζουν με σχετικά μεγάλη ακρίβεια (π.χ. εξίσωση Kozeny-Carman). Στην περίπτωση όμως δομών που παρουσιάζουν πολλαπλά χαρακτηριστικά μήκη (π.χ. κλίνη μικροσφαιριδίων των οποίων η διάμετρος παρουσιάζει συγκεκριμένη κατανομή μεγεθών) η αναλυτική συσχέτιση είναι δυσχερής και απαιτούνται πειραματικά δεδομένα και υπολογισμοί μεγάλης κλίμακας για τον ακριβή υπολογισμό των παραπάνω μεγεθών.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται υπολογιστική μελέτη της επίδρασης μικροετερογένειας στις μακροσκοπικές ιδιότητες μεταφοράς κατά τη ροή σε κλίνες μικροσφαιριδίων. Για τη δημιουργία της γεωμετρίας κλίνης μικροσφαιριδίων τυχαίας διάταξης χρησιμοποιήθηκε αλγόριθμος βασισμένος στη δουλειά των Lubachevsky-Stillinger. Η μικροετερογένεια στις δημιουργούμενες δομές εκφράζεται με την ύπαρξη πλήθους σφαιριδίων δεύτερου (και μικρότερου) χαρακτηριστικού μήκους από τις κύριες σφαίρες. Δημιουργείται μια σειρά περιοδικών δομών με αυξανόμενη αριθμητική αναλογία μικρών σφαιρών διατηρώντας την αναλογία διαμέτρων σταθερή. Διερευνώνται οι δυνατότητες του αλγορίθμου πάνω στη κατασκευή τέτοιων δομών και γίνονται προτάσεις για τη βελτίωσή του.

Στη συνέχεια υπολογίζεται η μεταφορά ορμής μέσα στις δημιουργημένες γεωμετρίες σε συνθήκες έρπουσας ροής (ροή Stokes, $Re \ll 1$). Ο υπολογισμός γίνεται με χρήση εξελιγμένου παράλληλου υπολογιστικού εργαλείου βασισμένου στη μέθοδο Lattice Boltzmann (LB) το οποίο έχει αναπτυχθεί από ερευνητές του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος». Υπολογίζεται συγκεκριμένα η διαπερατότητα των δομών και ελέγχονται ως προς την ισοτροπικότητα. Για το σύστημα με μονοδιασπορά διαμέτρων γίνεται σύγκριση των υπολογισμών του προτύπου ροής Lattice Boltzmann με τα αποτελέσματα της θεωρητικής εξίσωσης Kozeny-Carman και υπολογισμού μέσω του εμπορικού λογισμικού Comsol Multiphysics. Τα αποτελέσματα παρουσιάζουν εξαιρετική συμφωνία μεταξύ των τριών μεθόδων, το οποίο δείχνει την εγκυρότητα του

υπολογιστικού εργαλείου LB. Τα αποτελέσματα για τα συστήματα με 2 χαρακτηριστικές διαμέτρους συγκρίνονται με προτεινόμενα θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού από τη βιβλιογραφία. Και στην περίπτωση αυτή υπήρξε ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ υπολογισμών και μοντέλου.

Παρατηρείται ότι η μικροετερογένεια που εισάχθηκε στο σύστημα με την μορφή των μικρότερων σφαιριδίων οδηγεί σε σταδιακή μείωση του πορώδους και της διαπερατότητας. Συγκεκριμένα για τις διάφορες δομές μεταξύ των δύο ακραίων περιπτώσεων μονοδιάσπαρτης κλίνης προκύπτει μη γραμμική σχέση εξάρτησης μεταξύ της διαπερατότητας και της αναλογίας μικρών σφαιριδίων.

Τέλος, γίνεται μια σύντομη μελέτη του φαινομένου της υδροδυναμικής διασποράς και διάχυσης σε τριχοειδή σωλήνα και υπολογιστική επιβεβαίωση των προτεινόμενων θεωρητικών μοντέλων μέσω του Comsol Multiphysics. Η παρούσα εργασία αποτελεί πρώτο βήμα για περαιτέρω μελέτη του φαινομένου σε πολύπλοκες δομές πορώδων υλικών όπως οι περιοδικές δομές που έχουν κατασκευαστεί.

Λέξεις-κλειδιά

Πορώδη υλικά, Κλίνες σφαιριδίων, Διαπερατότητα, Υδροδυναμική Διασπορά, Εξίσωση Kozeny-Carman, Lattice Boltzmann Methods, Comsol Multiphysics, Random Sphere Packings, Bidisperse packings

Abstract

Diploma Thesis, by D.P. Papadimitriou

“Computational study of the effect of micro-heterogeneity on the macroscopic transport properties in packings of spheres”

The presence of porous materials in a plethora of physical systems and their use in many technical applications renders their study very important. Particularly the study of the transport properties of momentum and mass inside porous materials is of great importance in fields such as geological system flows (e.g. tracer dispersion in petroleum reservoirs, dynamics of diluted pollutants in hydrogeological formations) and microfluidics (e.g. optimized mixing of components in pharmaceutical processes). The relation between these properties and the geometrical characteristics of the porous medium is nonlinear, particularly complex and depends on factors such as the tortuosity and the typical pore diameter of the internal geometry.

Sphere packings are relatively simple structures that are used as models to study porous media because of the direct analogy between their properties. For packings that consist of spheres of the equal diameters (monodispersed packing) these transport properties have been theoretically studied and a number of analytic solutions exist that express them with relative accuracy (e.g. Kozeny-Carman equation). However, in the presence of multiple particle diameters in a packing (polydispersed packing), this analytic approach becomes difficult. In order to accurately study these properties a large volume of experimental data and large scale computations are needed.

The present Diploma Thesis is a computational study of the effect of micro-heterogeneity on the macroscopic transport properties in random sphere packings. To create the sphere packing geometry a molecular dynamics-type algorithm based on the work of Lubachevsky and Stillinger is used. The aforementioned micro-heterogeneity is expressed through the presence of a number of spherical particles with a second (and smaller) characteristic length-diameter. A series of periodic domains with increasing fraction of smaller spheres is created (bidisperse packings), while keeping the diameter ratio stable. The capabilities of said algorithm are investigated regarding the creation of such geometries and proposals are made for its optimization.

The next step is the calculation of the momentum inside the created geometries in creeping flow conditions (Stokes flow, $Re \ll 1$). For this purpose an advanced parallel computational tool based on the Lattice Boltzmann Method (LBM) is used, that has been developed by researchers of the NSCR “Demokritos”. The isotropy of the packings is assessed and their permeability is calculated. For the monodisperse system case, a three-way comparison is conducted between the results of the Lattice Boltzmann algorithm, the Kozeny-Carman equation and the results of computations using the Comsol Multiphysics software. The results

are in excellent agreement between these three methods, proving the validity of the computational Lattice Boltzmann tool. For the bidisperse packings case the LB results are compared to proposed theoretical models from the literature with good accuracy.

The added heterogeneity in the form of smaller spheres causes the porosity as well as the permeability of the packings to gradually decline. For the latter case in particular, a nonlinear relation between the permeability and the sphere number ratio is observed, for packings between the two extreme cases (large monodisperse spheres/small monodisperse spheres).

Finally, a short introductory study of the hydrodynamic dispersion and diffusion in capillary tubes is conducted and the proposed models are validated numerically using the Comsol Multiphysics software. This study is a first step towards further research of the phenomenon in complex porous media such as the periodic packings that have been created.

Keywords

Porous materials, Porous media, Packed sphere beds, Permeability, Hydrodynamic Dispersion, Kozeny-Carman equation, Lattice Boltzmann Methods, Comsol Multiphysics, Random Sphere Packings, Bidisperse packings

Εισαγωγή

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας μελετάται υπολογιστικά η επίδραση της ύπαρξης μικρο-ετερογένειας στις μακροσκοπικές ιδιότητες μεταφοράς σε κλίνες μικροσφαιριδίων. Πιο συγκεκριμένα οι μακροσκοπικές ιδιότητες που μελετώνται είναι η διαπερατότητα (permeability) της κλίνης σε συνθήκες έρπουσας ροής (creeping flow) και η υδροδυναμική διασπορά (hydrodynamic dispersion). Ουσιαστικά η μακροσκοπική μεταφορά ορμής και μάζας αντίστοιχα.

Η ετερογένεια σε κλίνη σφαιριδίων συγκεκριμένου μεγέθους εκφράζεται μέσω της προσθήκης σφαιριδίων με διάμετρο μικρότερη από αυτή των κύριων σφαιρών σύμφωνα με συγκεκριμένη κατανομή μεγεθών. Μπορούν έτσι να δημιουργηθούν συστήματα με δύο (bidisperse) ή και περισσότερα (polydispersed) διαφορετικά μεγέθη σφαιρών.

Τα συστήματα αυτά εμφανίζουν πολύ μεγάλες ομοιότητες ιδιοτήτων με φυσικά και τεχνητά πορώδη υλικά, τα περισσότερα από τα οποία εμφανίζουν τυχαία δομή (Cheng et al., 2000). Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται υπολογιστικά (van der Hoef et al., 2005) αλλά και πειραματικά (Dias et al., 2007; Thies-Weesie and Philipse, 1994) για τη μελέτη της συμπεριφοράς ρευστών στο εσωτερικό ενός πορώδους υλικού.

Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι υπολογιστικής κατασκευής κλινών σφαιριδίων με επιθυμητή κατανομή μεγεθών (Evans, 1993; Cui, 2003; Visscher and Bosterli, 1972) και διαφορετική λογική. Στην παρούσα εργασία κατασκευάζονται δομές αποτελούμενες από σφαιρίδια δύο διαφορετικών διαμέτρων με βάση την υπολογιστική μεθοδολογία των Lubachevsky-Stillinger (1990). Η αναλογία διαμέτρων επιλέγεται ίση με $R_{large}/R_{small} = 5$ καθώς για την αναλογία αυτή μία μικρή σφαίρα χωράει εγγεγραμμένα στο διάκενο που δημιουργείται μεταξύ των μεγαλύτερων (Scheven, 2018). Οποιαδήποτε απόκλιση από τη θέση αυτή προκαλεί ετερογένεια και αλλαγή στη διάταξη των μεγαλύτερων σφαιριδίων.

Μια δημοφιλής υπολογιστική μέθοδος επίλυσης της ροής και υπολογισμού της διαπερατότητας σε κλίνες μικροσφαιριδίων είναι τα υπολογιστικά πρότυπα Lattice Boltzmann (Maier et al., 1998; 1999;). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται εξελιγμένο παράλληλο υπολογιστικό εργαλείο LB (Psihogios et al., 2007) και υπολογίζεται η διαπερατότητα στις δημιουργημένες κλίνες. Στη

συνέχεια τα αποτελέσματα συγκρίνονται με προτεινόμενα θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού (Thies-Weesie and Philipse, 1994) και μελετάται η επίδραση της μικροετερογένειας στη διαπερατότητα.

Στο Κεφάλαιο 1 αναπτύσσονται συνοπτικά οι ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά των πορωδών υλικών και αναλύονται κάποια θεωρητικά μοντέλα τα οποία περιγράφουν τη ροή σε κλίνες μικροσφαιριδίων.

Στο Κεφάλαιο 2 αναλύονται τα λεγόμενα «προβλήματα πακτεταρίσματος» σφαιρών και παρατίθεται κάποιες χαρακτηριστικές διατάξεις σφαιριδίων με ιδιαίτερα χαρακτηριστικά. Στη συνέχεια επεξηγείται η μέθοδος δημιουργίας των υπολογιστικών κλινών που δημιουργήθηκαν και παρατίθενται τα αποτελέσματα με σχολιασμό των ιδιαιτεροτήτων τους.

Στο Κεφάλαιο 3 υπολογίζεται η διαπερατότητα των κλινών μέσω του προτύπου Lattice Boltzmann και σχολιάζεται η επίδραση της μικροετερογένειας στη μεταφορά ορμής.

Στο Κεφάλαιο 4 γίνεται μια πρώτη ανάλυση των μηχανισμών μεταφοράς μάζας και στη συνέχεια μελετάται η απλή περίπτωση της διασποράς Taylor-Aris σε σωλήνα μεγάλου μήκους (F.A.L. Dullien, 1991). Η μελέτη αυτή αποτελεί πρώτο βήμα για την περαιτέρω μελέτη της υδροδυναμικής διασποράς στις δημιουργημένες κλίνες μέσω μεθόδου που εκμεταλλεύεται την περιοδικότητά τους (Brenner, 1980).

Κεφάλαιο 1: Ιδιότητες πορωδών μέσων

Πορώδη υλικά

Πορώδη υλικά ή πορώδη μέσα ονομάζονται υλικά τα οποία δεν έχουν συμπαγή δομή αλλά παρουσιάζουν διάκενα (πόρους) τα οποία είναι πληρωμένα με ρευστό (αέριο ή υγρό) ή μείγμα ρευστών. Τα πορώδη υλικά εμφανίζονται παντού στη φύση και σε τεχνολογικές εφαρμογές καθώς, με εξαίρεση τα μέταλλα και κάποια πυκνά πετρώματα, όλα τα υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως πορώδη σε ένα βαθμό.

Ένα σημαντικό παράδειγμα πορωδών υλικών που εμφανίζονται στην καθημερινότητα είναι τα διάφορα οικοδομικά υλικά (τσιμέντο, τούβλα, ξύλο κ.α.). Υλικά με υψηλό πορώδες χρησιμοποιούνται αποτελεσματικά ως μονωτικά στον κατασκευαστικό τομέα καθώς ο παγιδευμένος αέρας στους πόρους λειτουργεί ως κακός αγωγός θερμότητας.

Το πορώδη υλικά είναι επίσης σημαντικά λόγω των πολλών τεχνολογικών εφαρμογών τους καθώς και λόγω της αναλογίας των ιδιοτήτων και της δομής τους με διάφορα συστήματα. Κάποιοι τομείς στους οποίους τα υλικά αυτά παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο είναι η γεωλογία (υδρολογία), η μηχανική ορυκτών πόρων (μελέτη ταμιευτήρων πετρελαίου και φυσικού αερίου) καθώς και στη χημική μηχανική. Συγκεκριμένα η τεχνική της χρωματογραφίας εξαρτάται από τις ιδιότητες μεταφοράς και διάχυσης μέσα σε πορώδη υλικά. Στην ετερογενή κατάλυση τα πορώδη υλικά είναι κεντρικής σημασίας καθώς επίσης και στη δημιουργία φίλτρων και πολυμεριών μεμβρανών.

Ένα σημαντικό σύστημα το οποίο εμφανίζει μεγάλη ομοιότητα με τα φυσικά πορώδη υλικά είναι και οι κλίνες μικροσφαιριδίων οι οποίες αποτελούν βασικό εργαλείο του Χημικού Μηχανικού για χημικές αντιδράσεις και διαχωρισμούς. Οι κλίνες αυτές χρησιμοποιούνται σε πολλές περιπτώσεις για τη μοντελοποίηση πορωδών δομών και για την ανάπτυξη διεργασιών και προτύπων που βρίσκουν στη συνέχεια εφαρμογή σε φυσικά πορώδη μέσα ή σε σύνθετες τεχνητές πορώδεις δομές.

Είναι εμφανές λοιπόν ότι για όλους αυτούς τους λόγους είναι σημαντική η μελέτη των ιδιοτήτων δομής και ροής στα υλικά αυτά.

Ιδιότητες δομής πορωδών υλικών

Τα πορώδη υλικά εμφανίζουν συγκεκριμένες ιδιότητες δομής οι οποίες είναι και εκείνες που προσδίδουν και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους σε αντίθεση με συμπαγή υλικά. Σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται σε δύο επίπεδα, μικροσκοπικά και μακροσκοπικά. Στο μικροσκοπικό επίπεδο η δομή μελετάται κυρίως στην κλίμακα του πόρου (0.1-1 μm) για τον προσδιορισμό της κατανομής μεγέθους των πόρων, το σχήμα, τη διεύθυνση και την σύνδεση μεταξύ τους. Στο μακροσκοπικό επίπεδο παρατηρούνται ιδιότητες του υλικού οι οποίες προκύπτουν από έναν στατιστικό μέσο όρο, μια «ομογενοποιημένη» εικόνα του μέσου και μετρώνται με βάση διάφορες

πειραματικές μεθόδους σε δείγματα του υλικού υπό συζήτηση. Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι σημαντικότερες μακροσκοπικές ιδιότητες δομής καθώς και οι μέθοδοι με τις οποίες αυτές προσδιορίζονται πειραματικά. Οι ιδιότητες αυτές προκύπτουν από τη δομή των πόρων και του υλικού γενικά συνεπώς οι δύο αυτές προσεγγίσεις είναι αλληλένδετες μεταξύ τους.

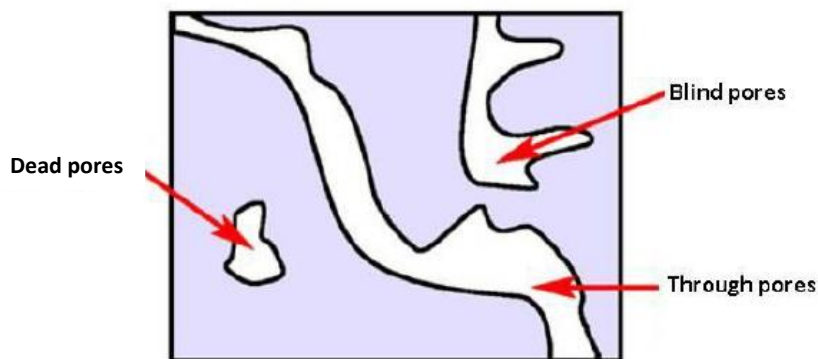
Πορώδες

Μια από τις βασικότερες ιδιότητες ενός υλικού είναι το πορώδες του (συμβολίζεται με φ). Ο όρος αυτός αναφέρεται στο λόγο του όγκου των πόρων σε ένα δείγμα προς τον συνολικό όγκο ελέγχου (εξίσωση 1.01). Είναι ουσιαστικά το κλάσμα όγκου ενός υλικού που καταλαμβάνεται από πόρους. Ανάλογα με το είδος του υλικού το πορώδες μπορεί να πάρει τιμές που αγγίζουν το 0 (σε μέταλλα και πυκνά πετρώματα) ή το 1 (σε μονωτικά υλικά).

$$\varphi = \frac{V_{\text{πόρων}}}{V_{\text{συνολικό}}} \quad (1.01)$$

Το πορώδες μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε είδη με βάση διάφορα κριτήρια. Με το μέγεθος (μικρο/μεσο/μακρο-πορώδες), με την προέλευση του (πρωτογενές ή δευτερογενές) αλλά κυρίως με βάση τη δυνατότητα των πόρων να επικοινωνούν. Συγκεκριμένα σε ένα πορώδες υλικό εμφανίζονται διάκενα τα οποία είναι απροσπέλαστα στη ροή ρευστού. Τα διάκενα αυτά είναι δηλαδή κλειστά και ονομάζονται «νεκροί πόροι» (dead pores).

Είναι συνεπώς λογικό να ορισθεί το **ενεργό πορώδες (effective porosity)** του υλικού. Το μέγεθος αυτό αναφέρεται στο ποσοστό των πόρων που επικοινωνούν μεταξύ τους και επιτρέπουν τη ροή ρευστών λόγω βαρύτητας ή εξωτερικής πίεσης. Είναι λογικό να εμφανίζονται επίσης διάκενα τα οποία επικοινωνούν με το υπόλοιπο δίκτυο μόνο από μία πλευρά του καναλιού τους. Αυτοί οι πόροι ονομάζονται «τυφλοί» και συνεισφέρουν σε πάρα πολύ μικρό βαθμό στη ροή. Συνήθως καταλαμβάνονται από ρευστό το οποίο παγιδεύεται εκεί. Στο Σχήμα 1.1 παρουσιάζονται οι τύποι των πόρων που μόλις αναφέρθηκαν ενώ στον Πίνακα 1.1 παρατίθενται τιμές πορώδους για χαρακτηριστικά πετρώματα.



Σχήμα 1.1: Διάφοροι τύποι πόρων (Halisch et al., 2013)

Πίνακας 1.1: Χαρακτηριστικές τιμές πορώδους πετρωμάτων (Γσιαμπάος, 1984)

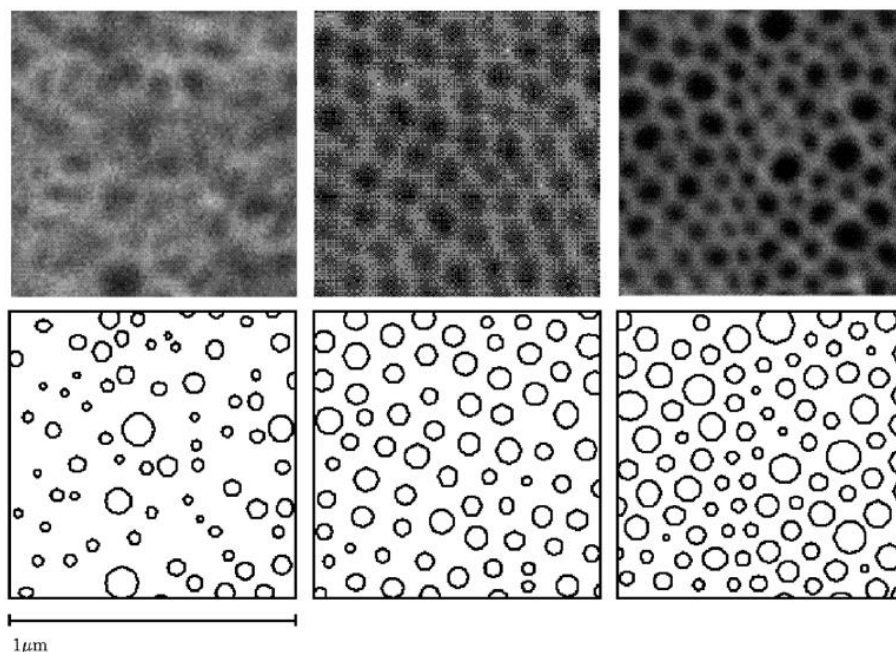
<u>Πέτρωμα</u>	<u>Πορώδες %</u>
Γρανίτης	0,5- 1,5
Δολερίτης	0,1- 0,5
Ρυόλιθος	4 - 6
Λυδασίτης	10 -15
Γάββρος	0,1- 0,2
Βασάλτης	0,1- 1,0
Ψαμίτης	0,5-35
Αργιλ. σχιστόλιθος	10 -30
Ασβεστόλιθος	2 -20
Πορώδης ασβεστόλιθος	15 -35
Δολομίτης	0,5-5
Γνεώσιος	0,5- 1,5
Μάρμαρο	0,5-2
Χαλαζίτης	0,1- 0,5
Σχιστόλιθος	0,1- 0,5

Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες πειραματικών μεθόδων για τη μέτρηση του ολικού και του ενεργού πορώδους:

1. **Άμεση μέθοδος:** Εάν το επιτρέπει η φύση του υλικού σε σπάνιες περιπτώσεις, μπορεί να μετρηθεί ο αρχικός του όγκος και στη συνέχεια καταστρέφοντας όλα τα διάκενα να μετρηθεί ο τελικός όγκος του στερεού. Είναι μια καταστρεπτική μέθοδος που δεν επιφέρει ακριβή αποτελέσματα.
2. **Οπτικές μέθοδοι:** Οι μέθοδοι αυτοί βασίζονται στην παραδοχή ότι εάν μια πορώδης δομή είναι «τυχαία» τότε οι τοπικές ιδιότητες της δομής του υλικού μπορούν να γενικευθούν για το συνολικό δείγμα. Σε μια τέτοια περίπτωση γίνεται συνήθως έγχυση υλικού στο δείγμα έτσι ώστε να διευκολυνθεί η οπτική μελέτη των ανοικτών πόρων και στη συνέχεια μελετώνται με χρήση μικροσκοπίου (πχ. με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης-SEM) (Ziel et al., 2008). Μια τέτοια τεχνική μπορεί κατά περίπτωση να δώσει ικανοποιητικά αποτελέσματα ανάλογα τον τρόπο λήψης των εικόνων και της επεξεργασίας τους με κατάλληλο λογισμικό. Ένα παράδειγμα τέτοιας μελέτης παρουσιάζεται στο Σχήμα 1.2.

Η πιο διαδεδομένη μέθοδος μέτρησης σήμερα είναι η αξονική τομογραφία με χρήση ακτίνων-X (X-ray micro-ct). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει τη μελέτη του υλικού μέσω της δημιουργίας τρισδιάστατου ρεαλιστικού μοντέλου το οποίο προκύπτει από τις εικόνες υψηλής ακρίβειας της εσωτερικής του δομής (Al-Raoush, 2005; Hemes et al., 2015). Έχει το σημαντικό πλεονέκτημα της πολύ μεγάλης ακρίβειας (<1μm) και της μελέτης της εσωτερικής δομής χωρίς καταστροφή του υλικού.

3. **Μέθοδοι εμβάπτισης:** Το δείγμα εμβάπτιζεται υπό πίεση σε υγρό το οποίο μπορεί να το διαβρέξει. Με την πάροδο του χρόνου το σύνολο των πόρων πληρώνεται με το διαβρεκτικό υγρό και μπορεί να μετρηθεί ο όγκος του. Η μέθοδος αυτή δεν ενδείκνυται για υλικά τα οποία μπορεί να διαβρωθούν εύκολα από υγρό αλλά εάν γίνει προσεκτικά και με σωστή επιλογή υλικών δίνει πολύ καλό υπολογισμό του ενεργού πορώδους. Μια δημοφιλή εκδοχή της μεθοδολογίας αυτής είναι και η ποροσιμετρία υδραργύρου (Pittman, 1992).
4. **Ποροσιμετρία αερίου:** Το δείγμα τοποθετείται σε δοχείο στο οποίο μετριέται η πίεση και είναι συνδεδεμένο με δοχείο υπό κενό. Εάν ανοιχθεί η βαλβίδα μεταξύ των δύο δοχείων υπάρχει πτώση πίεσης από την οποία μπορεί να υπολογισθεί και η ποσότητα του αερίου στους πόρους του δείγματος και συνεπώς ο όγκος του πορώδους.



Σχήμα 1.2: Μελέτη πορώδους μεμβράνης με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης-SEM (Petrini et al., 2010)

Ειδική επιφάνεια

Η ειδική επιφάνεια (S_B) σε ένα πορώδες υλικό αναφέρεται στην επιφάνεια των τοιχωμάτων των πόρων και των διάκηνων του ανά μονάδα μάζας ή όγκου της δομής. Παίζει πολύ σημαντικό ρόλο σε διάφορες διεργασίες όπως στην αποδοτικότητα ενός καταλύτη και στη δυνατότητα

απορρόφησης ουσιών καθώς επίσης συσχετίζεται άμεσα με την αγωγιμότητα του μέσου για τα ρευστά.

Διαπερατότητα

Ο όρος διαπερατότητα (συμβολίζεται με k) αναφέρεται στην ιδιότητα του υλικού να άγει ρευστά σε συνθήκες πολύ αργής ροής ($Re \ll 1$, έρπουσα ροή-creeping flow). Πρόκειται για μία εγγενή ιδιότητα του υλικού ανεξάρτητη από το ρευστό που περιέχει και εξαρτάται από σειρά παραμέτρων, όπως το πορώδες, το δαιδαλώδες, τη συνδεσιμότητα και την τραχύτητα των τοιχωμάτων των πόρων.

Στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI) η μονάδα μέτρησης της διαπερατότητας είναι m^2 . Επειδή η τάξη μεγέθους των πόρων ενός τέτοιου μέσου είναι πολύ μικρότερη από 1m συνήθως στην πράξη χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης το darcy (d) ή το millidarcy (md) για ακόμα πιο πυκνές δομές. Το darcy ονομάστηκε έτσι προς τιμής του Γάλλου μηχανικού Henry Darcy που πρώτος μελέτησε τη ροή νερού σε αμμώδεις δομές και ορίζεται ως:

$$1 \text{ darcy} = \frac{1 \left(\frac{cm^3}{s} \right) 1 (cP)}{1 (cm^2) 1 \left(\frac{atm}{cm} \right)} = 0.987 \mu m^2 \quad (1.02)$$

δηλαδή η διαπερατότητα ισούται με 1 darcy όταν μια διαφορά πίεσης 1 atm προκαλεί ογκομετρική ροή $1 \text{ cm}^3/s$ σε ρευστό με ιξώδες 1 cP μέσα σε κυβικό δείγμα του υλικού με πλευρά μήκους 1 cm.

Η διαπερατότητα ενός μέσου ορίζεται από το **Νόμο Darcy** ο οποίος περιγράφει τη ροή ενός ρευστού μέσα στα κανάλια ενός πορώδους μέσου. Ο νόμος αυτός προέκυψε πειραματικά από μελέτες του Henry Darcy και στη συνέχεια προέκυψε και από την εξίσωση Navier-Stokes με συγκεκριμένες παραδοχές ως εξής:

$$\rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \rho \mathbf{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (1.03)$$

Για μόνιμη, έρπουσα και ασυμπιέστη ροή η εξίσωση Navier-Stokes απλοποιείται στην εξίσωση Stokes:

$$\rho \mathbf{g} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} = 0 \quad (1.04)$$

η οποία για διεύθυνση i γίνεται:

$$\rho g_i - \partial_i p + \mu \nabla^2 u_i = 0 \quad (1.05)$$

όπου μ το ιξώδες, u_i η ταχύτητα στη διεύθυνση i και g_i οι βαρυτική δύναμη στην ίδια διεύθυνση.

Θεωρώντας ότι η ιξώδης αντίσταση είναι ανάλογη της ταχύτητας προκύπτει:

$$-(k_{ij})^{-1} \mu \varphi u_{ij} + \rho g_i - \partial_i p = 0 \quad (1.06)$$

όπου φ το πορώδες και k_{ij} ο δυαδικός τανυστής της διαπερατότητας. Από εκεί προκύπτει η ταχύτητα στη διεύθυνση n :

$$k_{ni} (k_{ij})^{-1} u_{ij} = \delta_{nj} u_j = -\frac{k_{ni}}{\mu \varphi} (\partial_i p - \rho g_i) \quad (1.07)$$

Και στη συνέχεια η ογκομετρική ροή στην ίδια διεύθυνση:

$$q_n = -\frac{k_{ni}}{\mu} (\partial_i p - \rho g_i) \quad (1.08)$$

Εάν θεωρήσουμε το πορώδες μέσω ισότροπο (ομοιόμορφες ιδιότητες προς όλες τις διευθύνσεις) τότε ο δυαδικός τανυστής της διαπερατότητας γίνεται:

$$\mathbf{k} = \begin{vmatrix} k & 0 & 0 \\ 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & k \end{vmatrix} \quad (1.09)$$

και η εξίσωση 1.08 παίρνει τη μορφή:

$$\mathbf{q} = -\frac{k}{\mu} (\nabla p - \rho \mathbf{g}) \quad (1.10)$$

η οποία αποτελεί το Νόμο Darcy σε διαφορική μορφή.

Με απλοποιητική παραδοχή την απουσία βαρυτικών δυνάμεων προκύπτει ένας πρακτικός τύπος υπολογισμού της διαπερατότητας σε ένα ομογενές (ισότροπο) πορώδες μέσο:

$$Q = -\frac{kA(P_{εξόδου} - P_{εισόδου})}{\mu L} \quad (1.11)$$

όπου Q (m^3/s) η ογκομετρική ροή εξόδου ρευστού από το δείγμα, A (m^2) το εμβαδό διατομής κάθετης προς τη ροή, μ (Pa.s) το δυναμικό ιξώδες και L (m) το μήκος για το οποίο εμφανίζεται η πτώση πίεσης.

Ο Νόμος Darcy ισχύει στις περιπτώσεις όπου η στρωτή ροή είναι επαρκώς αργή και ιξώδης (ροή Stokes) πράγμα που ισχύει στις περισσότερες περιπτώσεις ροών σε πορώδη υλικά καθώς η τάξη μεγέθους των πόρων δεν επιτρέπει την εμφάνιση μεγάλων ταχυτήτων. Πρακτικά εκφράζει την απώλεια μηχανικής ενέργειας λόγω τριβής, κυρίως με τα εσωτερικά τοιχώματα των πόρων.

Η μέτρηση της διαπερατότητας δίνεται συνήθως εργαστηριακά με χρήση του ν.Darcy σε κυλινδρικά δείγματα ισότροπων υλικών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούνται υγρά και αέρια ανάλογα με τη φύση και τις αντοχές του υλικού. Σε γενικές γραμμές μπορεί να προκύψουν αρκετά σφάλματα κατά μια μέτρηση σε ένα υλικό οπότε συνήθως συνίσταται η μελέτη της διαπερατότητας με μια σειρά μετρήσεων σε διάφορες ροές και συσχέτιση τους με την αντίστοιχη διαφορά πίεσης έτσι ώστε να διερευνηθεί η γραμμικότητα των αποτελεσμάτων που προβλέπεται από το νόμο.

Εάν εμφανίζονται αποκλίσεις από τη γραμμικότητα ή εάν η βέλτιστη ευθεία δεν περνά από την αρχή των αξόνων τότε πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω η αιτιολογία της απόκλισης από τον ν.Darcy.

Εξίσωση Kozeny-Carman

Όπως έχει ήδη αναφερθεί ένα σύστημα το οποίο παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τα φυσικά πορώδη υλικά είναι οι διάφορες κλίμες (μικροσφαιριδίων και άλλων στερεών). Συνεπώς πολλές φορές χρησιμοποιούνται ως μοντέλα για πορώδη υλικά λόγω διάφορων υπολογισμών που είναι ευκολότερο να γίνουν σε τέτοιες δομές.

Έχουν γίνει διάφορες προσπάθειες για την ανάπτυξη γενικών εκφράσεων για την πτώση πίεσης και την μέση ταχύτητα για ροή σε κλίμες σε σχέση με το πορώδες και την ειδική επιφάνεια της δομής. Αντίστροφα είναι χρήσιμο να μπορεί να υπολογιστεί το πορώδες και η επιφάνεια μιας κλίμης με μια απλή μέτρηση πίεσης και ταχύτητας ροής. Μια απλή προσέγγιση στο πρόβλημα είναι η θεώρηση των πόρων της κλίμης ως τριχοειδών σωλήνων στους οποίους κινείται το ρευστό.

Για στρωτή ροή σε σωλήνα κυκλικής διατομής ισχύει η κλασική εξίσωση Hagen-Poiseuille:

$$u = \frac{d_t^2}{32\mu} \frac{-\Delta P}{l_t} = k \frac{-\Delta P}{l_t} \quad (1.12)$$

στην οποία u η μέση ταχύτητα του ρευστού, ΔP η διαφορά πίεσης, μ το δυναμικό ιξώδες, d_t η διάμετρος του σωλήνα και l_t το μήκος του. Εάν θεωρηθούν οι πόροι της κλίνης ως δαιδαλώδη κανάλια στα οποία επιτρέπεται η ροή τότε η εξίσωση 1.11 μπορεί να μετατραπεί στην:

$$u_1 = \frac{d'_m{}^2 - \Delta P}{K'\mu l'} \quad (1.13)$$

όπου u_1 η μέση ταχύτητα του ρευστού στα κανάλια των πόρων, K' μια αδιάστατη σταθερά της οποίας η τιμή οφείλεται στη δομή της κλίνης, d_m μια ισοδύναμη διάμετρος των καναλιών και l' το μήκος τους.

Για να μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παραπάνω εξίσωση είναι αναγκαίο να βρεθεί μια έκφραση για την ισοδύναμη διάμετρο των καναλιών. Προτάθηκε το εξής (F.A.L. Dullien, 1991):

$$d'_m = \frac{\varphi}{S_B} = \frac{\varphi}{S(1 - \varphi)} \quad (1.14)$$

όπου S η ειδική επιφάνεια ενός σωματιδίου της κλίνης (π.χ. μιας σφαίρας).

Ο λόγος του πορώδους προς την ειδική επιφάνεια της κλίνης εκφράζει ουσιαστικά τον λόγο του όγκου που καταλαμβάνεται από ρευστό προς την επιφάνεια διαβροχής από το ρευστό και συνεπώς σε ένα κανάλι αντιστοιχεί στο λόγο του εμβαδού της διατομής προς την περιμετρο διαβροχής.

Αυτή η σχέση συσχετίζεται άμεσα με την έννοια της υδραυλικής διαμέτρου του καναλιού η οποία ορίζεται ως:

$$D_F = 4 \frac{A}{P} = \frac{\text{εμβαδόν διατομής καναλιού}}{\text{περίμετρος διαβροχής}} \quad (1.15)$$

Συνεπώς καταλήγει στη σχέση:

$$\frac{\varphi}{S_B} = \frac{1}{4} D_F \quad (1.16)$$

Η μέση ταχύτητα u_D σε ένα πορώδες (η ίδια ταχύτητα που εμφανίζεται στο ν. Darcy) συσχετίζεται με την ταχύτητα u_1 στα διάφορα κανάλια μέσω της σχέσης (Coulson and Richardson, 2013):

$$u_1 = \frac{u_D}{e} \quad (1.17)$$

Εάν συνδυαστούν οι εξισώσεις 1.13, 1.15, 1.16 και το μήκος των καναλιών θεωρηθεί ανάλογο με το μήκος της κλίνης τότε η εξίσωση 1.12 γίνεται:

$$u_D = \frac{1}{K''} \frac{\varphi^3}{S_B^2} \frac{1}{\mu} \frac{(-\Delta P)}{l} = \frac{1}{K''} \frac{\varphi^3}{S^2(1 - \varphi)^2} \frac{1}{\mu} \frac{-\Delta P}{l} \quad (1.18)$$

Η 1.17 αποτελεί μια έκφραση της εξίσωσης Kozeny-Carman και είναι πολύ χρήσιμη για τον υπολογισμό ροών σε κλίνες με ένα χαρακτηριστικό μέγεθος σωματιδίων.

Η μεταβλητή K'' ονομάζεται σταθερά Kozeny και εξαρτάται από το πορώδες, το σχήμα των σωματιδίων της κλίνης κ.α. Μια κοινώς αποδεκτή τιμή για τη σταθερά Kozeny που έχει δειχθεί πειραματικά ότι λειτουργεί σε μεγάλο εύρος περιπτώσεων σε κλίνες σφαιριδίων είναι 4.8 ± 0.3 (Coulson and Richardson, 2013). Συνήθως χρησιμοποιείται $K''=5$.

Συγκρίνοντας την 1.17 με τον N. Darcy παρατηρούμε ότι η ειδική διαπερατότητα της κλίνης ορίζεται ως:

$$k = \frac{1}{K''} \frac{\varphi^3}{S^2(1-\varphi)^2} \quad (1.19)$$

Για $K''=5$ και σφαιρικά σωματίδια ($S=6/d_{\sigma\varphi}$) προκύπτουν οι εξισώσεις:

$$u_D = -\frac{d^2}{180} \frac{\varphi^3}{(1-\varphi)^2} \frac{\Delta P}{\mu l} \quad (1.20)$$

και

$$k = \frac{d^2}{180} \frac{\varphi^3}{(1-\varphi)^2} \quad (1.21)$$

Είναι εμφανές και πάλι ότι η ειδική διαπερατότητα της κλίνης εξαρτάται μόνο από το πορώδες και τη διάμετρο των σφαιριδίων από τα οποία αποτελείται. Είναι συνεπώς ιδιότητα η οποία είναι ανεξάρτητη της ροής μέσα στο υλικό αλλά εξαρτάται μόνο από τη δομή του για έρπουσα ροή ($Re < 1$). Οι εξισώσεις 1.19 και 1.20 θα χρησιμοποιηθούν στο Κεφάλαιο 4 για τον θεωρητικό υπολογισμό της διαπερατότητας σε κλίνες μονοδιάστατων σφαιριδίων.

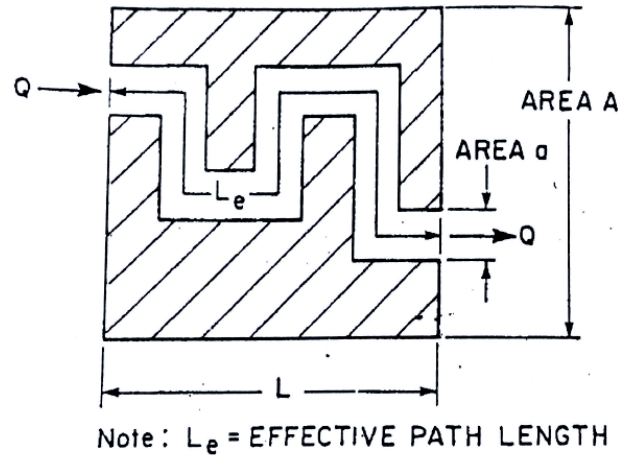
Μια σημαντική μεταβλητή του παραπάνω μοντέλου είναι η σταθερά Kozeny. Η σταθερά αυτή, παρά το γεγονός ότι συνήθως ορίζεται με συγκεκριμένη τιμή για το σύνθετο σύστημα μικροσφαιριδίων, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες της δομής της κλίνης:

a) Δαιδαλώδες της κλίνης (tortuosity): Έχει δειχθεί ότι (Coulson and Richardson, 2013):

$$K'' = \left(\frac{Le}{L}\right)^2 K_0 \quad (1.22)$$

Όπου ο λόγος $\tau=Le/L$ ονομάζεται δαιδαλώδες της κλίνης και είναι ένα μέτρο του μέσου μήκους της διαδρομής που διανύει ένα ρευστό καθώς κινείται μέσα στη δομή προς το πραγματικό μήκος της κλίνης. Μια απεικόνιση της έννοιας εμφανίζεται στο Σχήμα 1.3.

Το K_0 είναι μια παράμετρος που εκφράζει το σχήμα της διατομής μέσα την οποία κινείται το ρευστό για την οποία ο Carman έχει δώσει επίσης διάφορες τιμές.



Σχήμα 1.3: Σύγκριση πραγματικού μήκους ροής με θεωρητικό (F.A.L. Dullien, 1991)

- b) Επίδραση των τοιχωμάτων:** Σε μια κλίνη με στερεά σωματίδια εμφανίζονται πάντα αποκλίσεις στη μορφή της δομής κοντά στα τοιχώματα με συνέπεια την εμφάνιση περιοχών με μεγαλύτερο πορώδες. Κατά τη μελέτη τέτοιων συστημάτων οι αποκλίσεις αυτές μπορούν είτε να απορριφθούν θεωρώντας δοχείο πολύ μεγάλης διατομής είτε να διορθωθούν. Ο Coulson υπολόγισε πειραματικά έναν παράγοντα διόρθωσης f_w για την περίπτωση αυτή ο οποίος πολλαπλασιάζεται με την εξίσωση 1.19 (Coulson and Richardson, 2013):

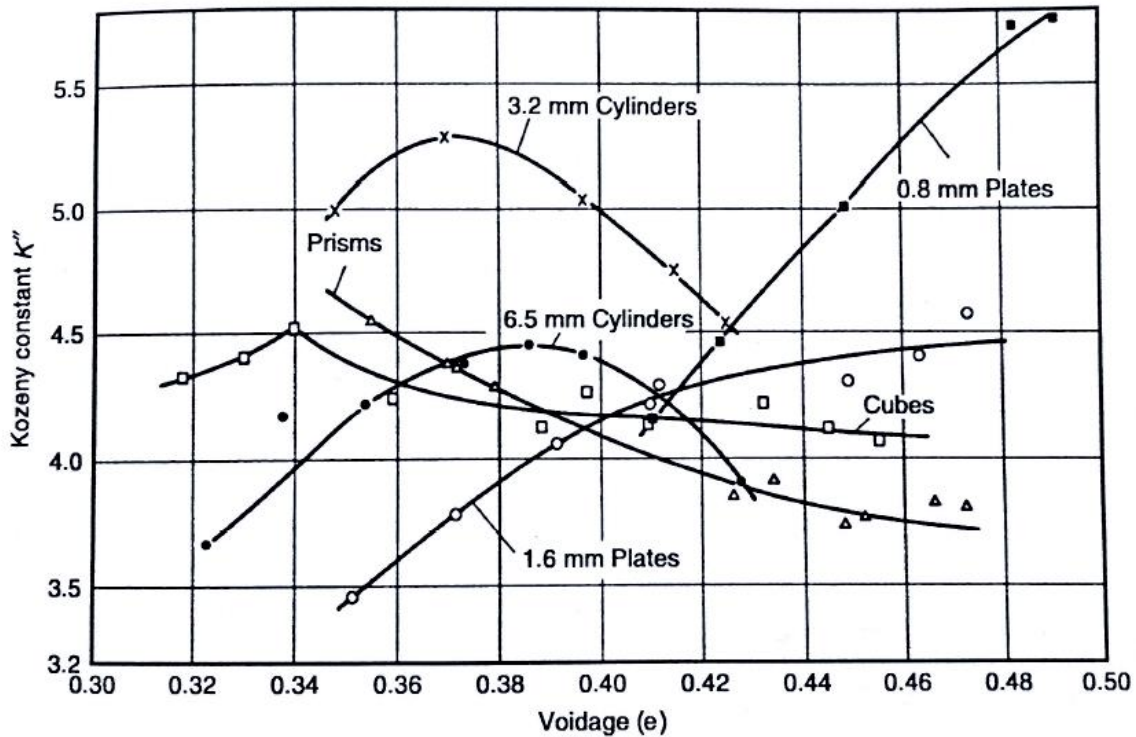
$$f_w = \left(1 + 0.5 \frac{Sc}{S}\right)^2 \quad (1.23)$$

όπου Sc η επιφάνεια του δοχείου ανά μονάδα όγκου της κλίνης.

- c) Σχήμα σωματιδίων:** Όπως είναι προφανές το σχήμα των σωματιδίων από τα οποία αποτελείται η κλίνη είναι πολύ σημαντικό καθώς επηρεάζει άμεσα τη δομή της. Έχουν γίνει μελέτες με χρήση διάφορων σχημάτων (πρίσματα, κύλινδροι, κύβοι κ.α.). Κάποια αποτελέσματα για τη σταθερά Kozeny ανάλογα το σχήμα και το πορώδες παρουσιάζονται στο Σχήμα 1.4.

Στην περίπτωση σφαιρικών σωματιδίων διαφορετικών διαμέτρων η οποία χρίζει ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για την παρούσα εργασία, η εξίσωση Kozeny-Carman έχει ισχύ σε κάποιες περιπτώσεις (εάν η αναλογία ακτίνων των σφαιρών είναι μικρή) (Coulson and Richardson, 2013).

Έχει προταθεί μια τροποποιημένη μορφή της εξίσωσης Kozeny-Carman (MacDonald et al., 1991) η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί σε στοιβάγματα με κατανομή διαμέτρων σφαιρών. Σύμφωνα με τη μελέτη τους ο όρος της διαμέτρου σφαίρας στην εξίσωση μπορεί να αντικατασταθεί από τον λόγο της δεύτερης προς την πρώτη ροπή της συνάρτησης κατανομής μεγεθών των σωματιδίων.



Σχήμα 1.4: Διάγραμμα σταθεράς Kozeny σε σχέση με το πορώδες για διάφορα σχήματα περιεχομένου κλινών (Coulson and Richardson, 2013)

Πιο συγκεκριμένα, η ροπή βαθμού i της κατανομής μεγέθους σφαιριδίων ορίζεται ως:

$$M_i = \int_0^{\infty} D_p^i n(D_p) dD_p \quad (1.24)$$

όπου ο όρος $n(D_p)dD_p$ αναπαριστά το πλήθος σφαιριδίων ανά μονάδα όγκου με διάμετρο μεταξύ D_p και $(D_p + dD_p)$.

Η τελική τροποποιημένη εξίσωση Kozeny-Carman που προκύπτει από την θεωρητική επεξεργασία τους είναι η:

$$u_D = -\frac{1}{180} \frac{\varphi^3}{(1-\varphi)^2} \frac{\Delta P}{\mu l} \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^2 \quad (1.25)$$

Στο σημείο αυτό μπορεί να σημειωθεί ότι όσο πιο «στενή» είναι η κατανομή των διαμέτρων των σφαιριδίων τόσο ο λόγος των δύο ροπών τείνει σε μοναδική τιμή D_p .

Οι ροπές αυτές της κατανομής συσχετίζονται άμεσα με φυσικά μεγέθη των δομών που προκύπτουν και υπολογίζονται όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.2:

Πίνακας 1.2: Υπολογισμός ροπών της συνάρτησης κατανομής διαμέτρου σωματιδίων

M_0	N	N : Συνολικός αριθμός σφαιριδίων
M_1	$\overline{D_p} \cdot N$	Συνολικό μήκος διαμέτρων
M_2	$\frac{S_B}{\pi}$	$\frac{\text{Συνολική ειδική επιφάνεια}}{\pi}$

Μια ακόμα διαφορετική τροποποίηση (Thies-Weesie and Philipse, 1994) έχει προταθεί για χρήση συγκεκριμένα σε δομές μικροσφαιριδίων με 2 χαρακτηριστικά μεγέθη σφαιρών:

$$k = \frac{\varphi^3}{C(1 - \varphi)^2} \left[\frac{f R_1 R_2}{f_1 R_2 + f_2 R_1} \right]^2 \quad (1.26)$$

όπου φ το πορώδες, $f = (1 - \varphi)$ το κλάσμα όγκου που καταλαμβάνεται από στερεό, f_1 και f_2 το κλάσμα όγκου που καταλαμβάνεται από το πρώτο είδος και δεύτερο είδος σφαιρών αντίστοιχα, R_1 και R_2 οι ακτίνες των ειδών και C σταθερά.

Κεφάλαιο 2: Προβλήματα πακεταρίσματος

Το πρώτο βήμα για την μελέτη του προβλήματος είναι η δημιουργία ενός τρισδιάστατου μοντέλου μιας κλίνης μικροσφαιριδίων, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για την μελέτη των μακροσκοπικών ιδιοτήτων μεταφοράς ορμής και μάζας. Η διαδικασία δημιουργίας μιας τέτοιας δομής είτε πειραματικά είτε υπολογιστικά υπάγεται στην κατηγορία των προβλημάτων «πακεταρίσματος» (packing problems).

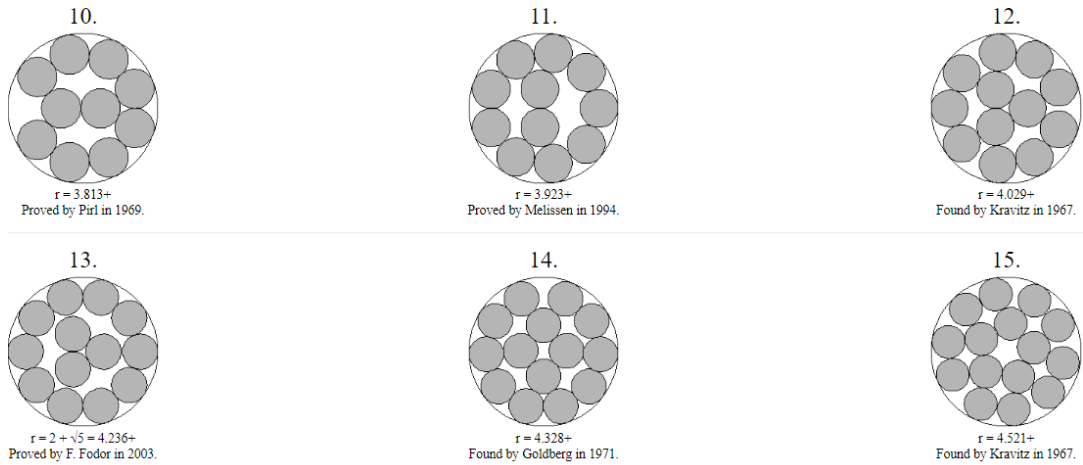
Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μια σύντομη αναφορά στην επίλυση τέτοιων προβλημάτων, στα είδη των διαφορετικών δομών που μπορούν να προκύψουν καθώς και στις κύριες πειραματικές και υπολογιστικές μεθόδους κατασκευής τους. Τέλος θα χρησιμοποιηθεί ένας τέτοιος αλγόριθμος για τη δημιουργία των δομών που θα χρησιμοποιηθούν στη συνέχεια.

Γενικά στοιχεία

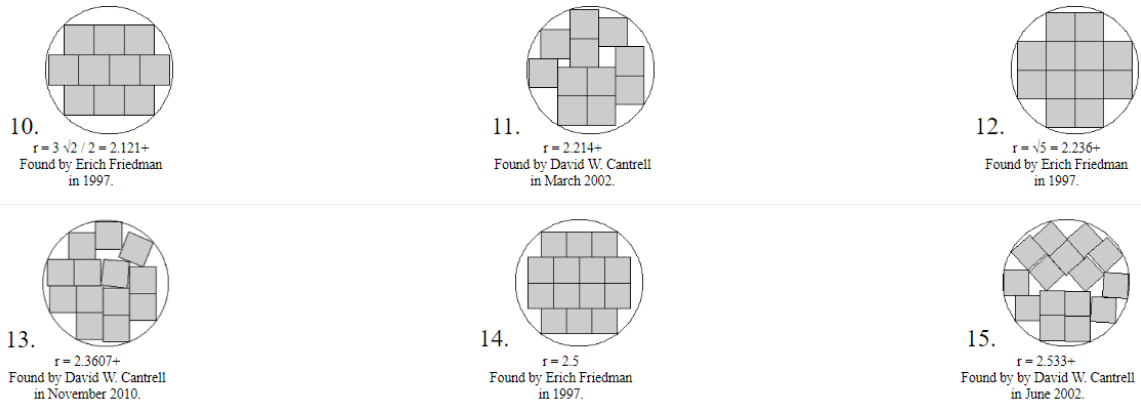
Ο όρος «**προβλήματα πακεταρίσματος**» (packing problems) αναφέρεται σε ένα σύνολο μαθηματικών προβλημάτων βελτιστοποίησης, τα οποία εμφανίζονται στην καθημερινή ζωή αλλά και σε πληθώρα τεχνολογικών και επιστημονικών περιοχών. Για παράδειγμα στην οικονομία και την διαχείριση της εφοδιαστικής αλυσίδας (μεταφορές φορτίων, συσκευασία), στη χημική μηχανική (κλίνες μικροσφαιριδίων, προσομοίωση περίπλοκων δομών κλπ.) αλλά και στα καθαρά μαθηματικά.

Το ζητούμενο σε τέτοιου είδους προβλήματα είναι να υπολογιστεί ο μέγιστος αριθμός αντικειμένων που μπορούν να διαταχθούν με συγκεκριμένο τρόπο σε έναν περιορισμένο χώρο ή αντίστροφα ο μικρότερος χώρος στον οποίο μπορούν να διαταχθούν αντικείμενα συγκεκριμένου σχήματος και μεγέθους. Συνήθως ένας περιορισμός ο οποίος προκύπτει κυρίως ως αναλογία φυσικών περιορισμών είναι η αποφυγή επικάλυψης των στοιχείων που πακετάρονται τόσο μεταξύ τους όσο και με τα όρια του χώρου στον οποίο βρίσκονται.

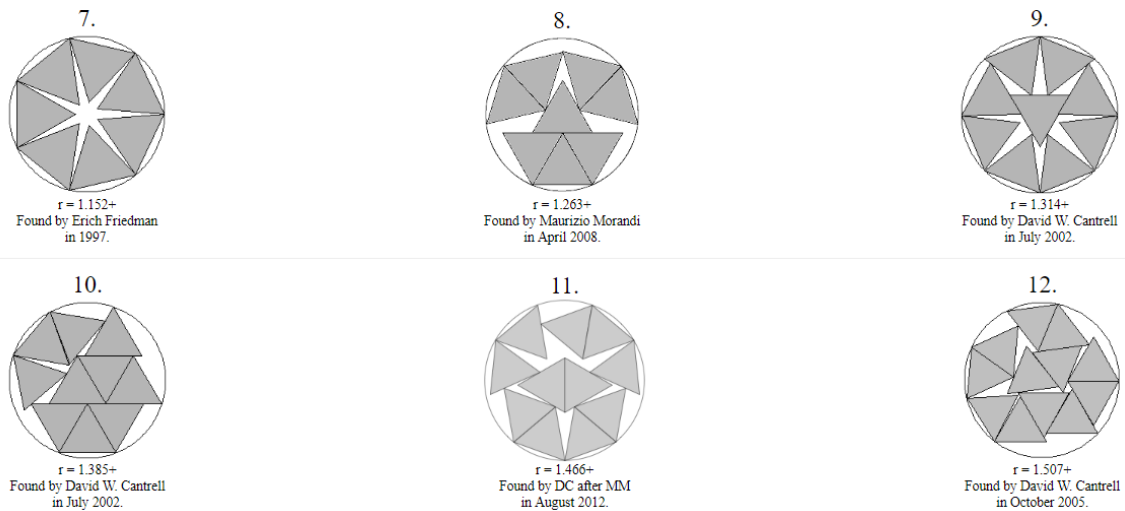
Τα προβλήματα αυτά (από φυσικής και όχι μαθηματικής άποψης) μπορεί να αναφέρονται σε **δισδιάστατο-2D** (πχ. μέγιστη κάλυψη δεδομένης επιφάνειας με σχήματα συγκεκριμένης μορφής) ή και **τρειςδιάστατο-3D** χώρο (πχ μέγιστος αριθμός προϊόντων σε συσκευασία συγκεκριμένου όγκου). Για την περίπτωση 2D οι περιπτώσεις που έχουν μελετηθεί σε μεγαλύτερο βαθμό είναι αυτές απλών σχημάτων όπως του πακεταρίσματος κυκλικών, τριγωνικών και ορθογώνιων δομών. Κάποια ενδιαφέροντα παραδείγματα που δείχνουν ότι μιλάμε σε μερικές περιπτώσεις για αρκετά πολύπλοκο πρόβλημα φαίνονται στα σχήματα 2.1-2.3 (πακετάρισμα σε κυκλικό χωρίο) και 2.4-2.6 (σε τετραγωνικό χωρίο):



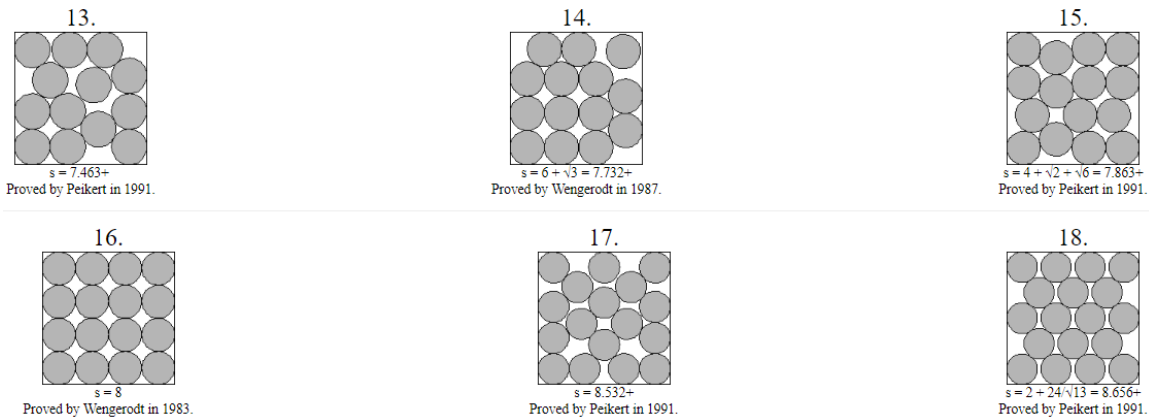
Σχήμα 2.1: Πακετάρισμα κύκλων σε κυκλικό χωρίο (<https://www2.stetson.edu/~efriedma/>)



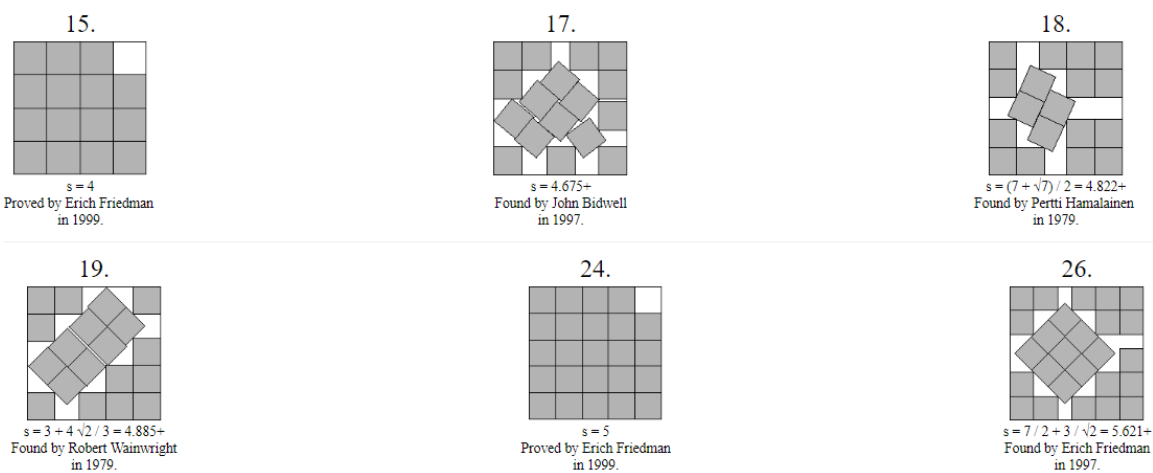
Σχήμα 2.2: Πακετάρισμα τετραγώνων σε κυκλικό χωρίο (<https://www2.stetson.edu/~efriedma/>)



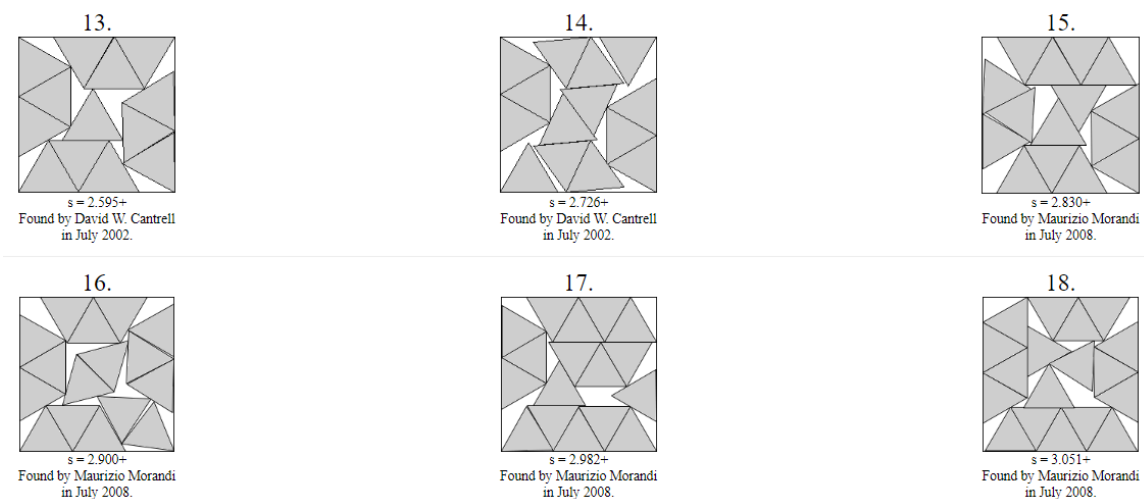
Σχήμα 2.3: Πακετάρισμα ισοπλευρών τριγώνων σε κυκλικό χωρίο (<https://www2.stetson.edu/~efriedma/>)



Σχήμα 2.4: Πακετάρισμα κύκλων σε τετραγωνικό χωρίο (<https://www2.stetson.edu/~efriedma/>)

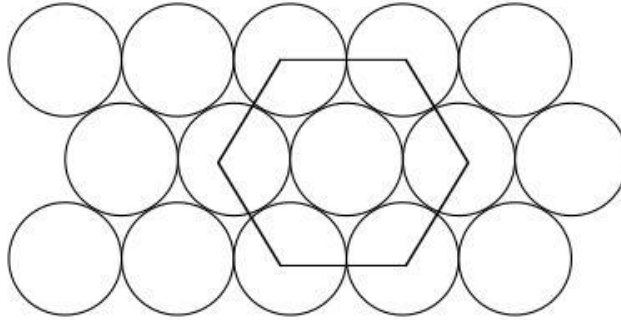


Σχήμα 2.5: Πακετάρισμα τετραγώνων σε τετραγωνικό χωρίο (<https://www2.stetson.edu/~efriedma/>)



Σχήμα 2.6: Πακετάρισμα ισοπλευρών τριγώνων σε τετραγωνικό χωρίο (<https://www2.stetson.edu/~efriedma/>)

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την περίπτωση πακεταρίσματος κύκλων σε ένα πεδίο χωρίς συγκεκριμένα όρια τότε το πυκνότερο δυνατό πακετάρισμα είναι αυτό με τη μορφή κυψέλης (εξαγωνικό) όπως στο Σχήμα 2.7. Η πυκνότητα μιας τέτοιας δομής, δηλαδή ο λόγος του εμβαδού που ανήκει σε κάποιον κύκλο προς το συνολικό εμβαδό, αγγίζει το 91%.



Σχήμα 2.7: Εξαγωνικό πακετάρισμα κύκλων (davechessgames.blogspot.com)

Αντίστοιχα προβλήματα μελετώνται διεξοδικά και για την περίπτωση **τρισδιάστατων δομών**. Η πιο συνηθισμένη τρισδιάστατη δομή που μελετάται και η οποία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον και πρακτική χρησιμότητα είναι αυτή του πακεταρίσματος όμοιων σφαιρών. Αυτό που παρουσιάζει ενδιαφέρον στο σύστημα αυτό είναι πόσο πυκνή μπορεί να είναι μια δημιουργούμενη δομή τέτοιου είδους καθώς και ποια είναι η τυπική διάταξη των σφαιρών στο χώρο ανάλογα με τον τρόπο δημιουργίας της (π.χ. με ανακίνηση ή μη της κλίνης). Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αντίστοιχα προβλήματα πακεταρίσματος σφαιρών μελετώνται και σε διαστάσεις πολύ περισσότερες από 3 (πχ 8, 24, 48 διαστάσεις) και βρίσκουν εφαρμογή σε τεχνολογίες όπως η ψηφιακή επικοινωνία σε κανάλια με θόρυβο (Conway and Sloane, 1993). Τέτοια συστήματα όμως είναι εκτός του θέματος που μελετάται στην παρούσα εργασία.

Τρισδιάστατο πακετάρισμα

Ο λόγος που μας ενδιαφέρουν τα τρισδιάστατα πακεταρίσματα σφαιρών είναι καθώς χρησιμοποιούνται επιτυχώς ως μοντέλα για τη μελέτη ιδιοτήτων διαφόρων υλικών σε διάφορα επιστημονικά πεδία. Χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των δομών και των χαρακτηριστικών κρυστάλλων, άμορφων στερεών, γυαλιού, τσιμέντου αλλά και ζωντανά κύτταρα (Torquato et al., 2000). Η περίπτωση που ενδιαφέρει κυρίως την παρούσα εργασία είναι η αναλογία τέτοιων δομών με τα πορώδη υλικά. Οι τρισδιάστατες δομές πακεταρισμένων σφαιρών θα μπορούσαν να χωριστούν σε 2 βασικές κατηγορίες:

- Κανονικά πακεταρισμένες (σε πλέγμα)
- Τυχαία πακεταρισμένες

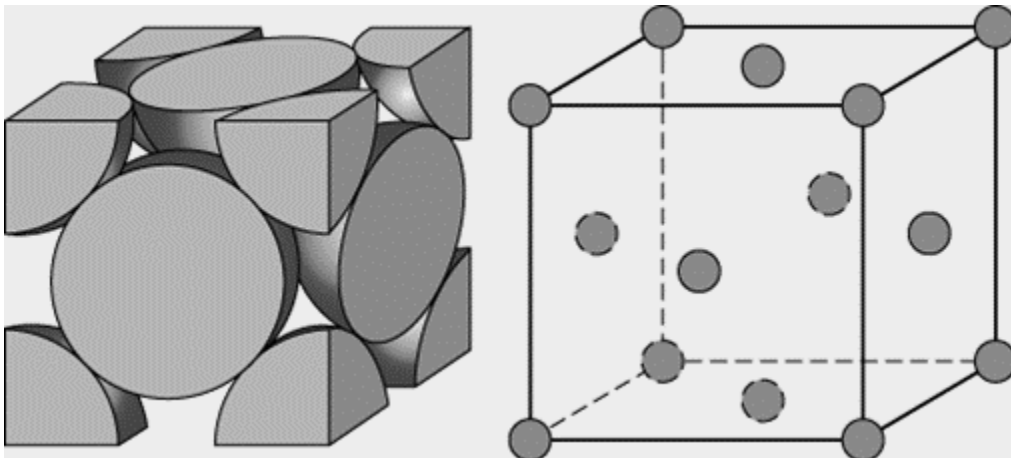
Κανονικό πακετάρισμα

Κανονικό πακετάρισμα σφαιρών (regular sphere packing) ονομάζεται το πακετάρισμα το οποίο αποτελείται από σφαίρες οι οποίες είναι διατεταγμένες σε πλέγμα (lattice) συγκεκριμένης μορφής. Τα πλέγματα αυτά εμφανίζουν εσωτερική συμμετρία και περιοδικότητα και μπορεί να θεωρούνται ανάλογα το είδος τους και τον τρόπο κατασκευής τους πυκνά (close packing) ή αραιά (loose packing). Λόγω της συγκεκριμένης αυτής δομής που παρουσιάζουν έχουν διάφορες ιδιότητες οι οποίες έχουν μελετηθεί διεξοδικά.

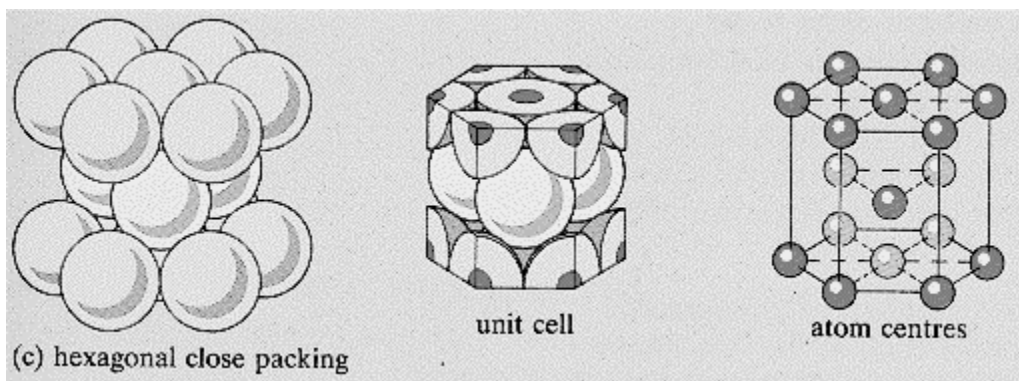
Η πρώτη συστηματική ενασχόληση με προβλήματα πακεταρίσματος σφαιρών έχει καταγραφεί στα τέλη του 16^{ου} αιώνα. Ο Άγγλος ευγενής και εξερευνητής Sir Walter Raleigh ζήτησε από τον βοηθό του, τον μαθηματικό Thomas Harriot, να μελετήσει το πρόβλημα στοιβάγματος οβίδων κανονιού στα πλοία του. Ουσιαστικά του ζήτησε να υπολογίσει τον βέλτιστο τρόπο πακεταρίσματος σφαιρών ώστε να μπορεί να έχει όσον δυνατόν περισσότερα πυρομαχικά στο διαθέσιμο χώρο.

Το 1611 ο διάσημος Γερμανός μαθηματικός και αστρονόμος Johannes Kepler, ο οποίος βρισκόταν σε επικοινωνία με τον Harriot και είχε γνώση των μελετών του, διατύπωσε την υπόθεση ότι η μέγιστη μέση πυκνότητα που μπορεί να επιτευχθεί από πακετάρισμα σφαιρών ίδιου μεγέθους είναι αυτή του κυβικού εδροκεντρωμένου συστήματος (Face-Centered-Cubic—FCC) (Σχήμα 2.8) και του εξαγωνικού πυκνού συστήματος (Hexagonal close packing—hcp) [(Σχήμα 2.9). Η μέση πυκνότητα αυτών μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από τη δομική μονάδα των πλεγμάτων, το στοιχειώδες κύτταρο (unit cell) με απλούς γεωμετρικούς υπολογισμούς και έχει αποτέλεσμα:

$$\eta = \frac{\pi}{\sqrt{18}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74048 \quad (2.011)$$



Σχήμα 2.8: Κυβικό εδροκεντρωμένο στοιχειώδες κύτταρο-fcc unit cell (studyblue.com)



Σχήμα 2.9: Εξαγωνικό πυκνό στοιχειώδες κύτταρο-hcp unit cell (princeton.edu/~maelabs/)

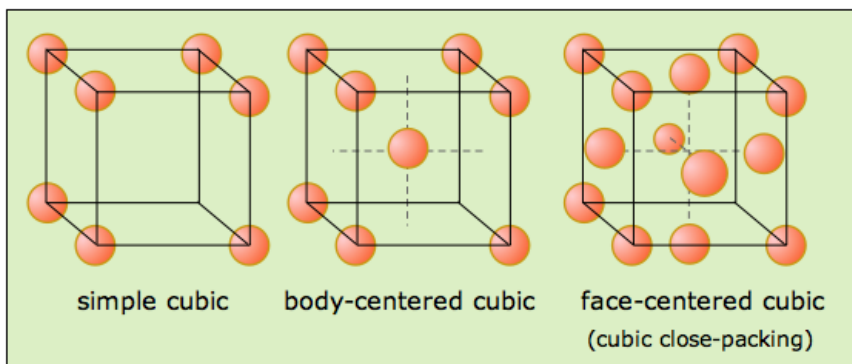
Το 1831 ο Γερμανός μαθηματικός Karl Gauss απέδειξε ότι η υπόθεση του Kepler ισχύει στην περίπτωση που η δομή έχει μορφή πλέγματος. Συνεπώς για να επιβεβαιωθεί πλήρως ή να καταρριφθεί η θεωρία πρέπει να μελετηθούν δομές οι οποίες είναι τυχαίες και δεν παρουσιάζουν οργανωμένη μορφή. Εφόσον ο αριθμός των τυχαίων δομών που μπορεί να προκύψουν είναι αμέτρητος το πρόβλημα έμεινε άλυτο για αρκετά χρόνια λόγω έλλειψης υπολογιστικής δύναμης.

Ο Ούγγρος μαθηματικός László Fejes Tóth (1953) έδειξε ότι το πρόβλημα μπορεί να λυθεί με χρήση πεπερασμένου αριθμού παραδειγμάτων και το 1998 ο Αμερικανός Thomas Hales απέδειξε την υπόθεση του Κέπλερ μέσω πολύπλοκων υπολογισμών. Αν και η απόδειξη του αντιμετωπίστηκε αρχικά με δυσπιστία μερικά χρόνια αργότερα έλαβε την αποδοχή της μαθηματικής κοινότητας.

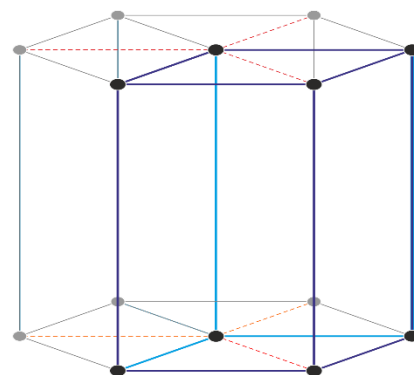
Κάποιες ακόμα ενδιαφέρουσες δομές της κατηγορίας των κανονικών πακεταρισμάτων αναφέρονται στον Πίνακα 2.1 (wolfram.com) και στα σχήματα 2.10-2.11:

Πίνακας 2.1: Πίνακας γνωστών κανονικών πακεταρισμάτων

Πακετάρισμα	Αναλυτική Έκφραση η	η
Τετραεδρικό πλέγμα	$\frac{\pi\sqrt{3}}{16}$	0.3401
Κυβικό πλέγμα	$\frac{\pi}{6}$	0.5236
Εξαγωνικό πλέγμα	$\frac{\pi}{3\sqrt{3}}$	0.6046
Κυβικό εδρωκεντρωμένο	$\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$	0.7405
Κυβικό χωροκεντρωμένο	$\frac{\pi\sqrt{3}}{8}$	0.6801
Εξαγωνικό πυκνό	$\frac{\pi}{3\sqrt{2}}$	0.7405



Σχήμα 3.10: Τα κυβικά συστήματα (chem.libretexts.org)



Σχήμα 3.11: Απλό εξαγωνικό (periodni.com)

Τυχαίο πακετάρισμα

Ο όρος τυχαίο πακετάρισμα σφαιρών (**random sphere packing**) αναφέρεται σε στοιβαγμένες σφαίρες οι οποίες όπως προσδίδει και το όνομα τους έχουν φαινομενικά τυχαία δομή. Σε αυτές δεν εμφανίζεται συμμετρία μπορεί όμως να υπάρχει περιοδικότητα. Τέτοιου είδους δομές μπορούν να δημιουργηθούν πειραματικά και υπολογιστικά με διάφορους τρόπους ανάλογα με το αποτέλεσμα που απαιτείται.

Ο χαρακτηρισμός τέτοιων δομών ως τυχαίες έχει θεωρηθεί αδόκιμος καθώς οι σφαίρες δεν δημιουργούν πακετάρισμα εάν τοποθετηθούν απλά τυχαία στο χώρο. Επίσης η «τυχαιότητα» ενός τέτοιου στοιβάγματος δεν μπορεί να οριστεί ακριβώς γεωμετρικά. Αντιθέτως είναι εμπειρικός όρος που προκύπτει από στατιστική ανάλυση του μέσου. Αντί αυτού μερικοί ερευνητές προτιμούν τον όρο «άτακτο» πακετάρισμα (disordered/irregular packing) καθώς υποδηλώνει μόνο την απουσία πλέγματος και αυστηρής οργάνωσης. Για τις ανάγκες τις παρούσας εργασίας οι δύο όροι λαμβάνουν ταυτόσημη έννοια.

Τρόποι δημιουργίας

Ο πρώτος τρόπος να δημιουργηθούν τέτοιες δομές είναι προφανώς **πειραματικά**. Μια ιδιότητα η οποία μελετάται ιδιαίτερος είναι αυτή του ποσοστού του κενού χώρου, δηλαδή το «πορώδες» της δομής. Η τιμή του πορώδους εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τον τρόπο με τον οποίο κατασκευάζεται η κλίνη. Σε γενικές γραμμές μπορούμε να χωρίσουμε τα πειραματικά κατασκευασμένα τυχαία πακεταρίσματα σε 4 κατηγορίες (F.A.L. Dullien, 1991) :

1. **Πολύ αραιό τυχαίο πακετάρισμα (Very loose random packing):** Εάν μειωθεί σταδιακά η ταχύτητα του υγρού σε μια ρευστοποιημένη κλίνη σφαιριδίων τότε αυτά

κατακάθονται σταδιακά και καταλήγουν σε δομή με πορώδες περίπου 0.44. Αντίστοιχα αποτελέσματα λαμβάνονται εάν ανατραπεί το δοχείο που περιέχει τις σφαίρες.

2. **Αραιό τυχαίο πακετάρισμα (Loose random packing):** Ένας ακόμη τρόπος είναι να τοποθετηθούν μια-μια χειροκίνητα τα σφαιρίδια στην θέση που μοιάζει καλύτερη ή να αφήνεται να φθάσει μόνο του σε ένα τοπικό σημείο ισορροπίας. Με μια τέτοια μέθοδο προκύπτουν κλίνες με πορώδες της τάξεως του 0.40.
3. **Χυμένο τυχαίο πακετάρισμα (Poured random packing):** Χύνοντας σταδιακά και σιγά ένα πλήθος σφαιρών στον όγκο ελέγχου όπως γίνεται σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές προκύπτουν δομές με μέσο πορώδες 0.375-0.391.
4. **Πυκνό τυχαίο πακετάρισμα (Close random packing):** Είναι η πυκνότερη δομή που παρατηρείται κατά την πειραματική δημιουργία πακεταρισμάτων και δίνει πορώδες της τάξης του 0.359-0.375. Για να δημιουργηθεί η δομή αυτή η κλίνη σφαιριδίων αφού πληρωθεί με σφαίρες (πχ poured random packing), δονείται και ανακινείται. Το αποτέλεσμα της δράσης αυτής είναι να μειωθεί το πορώδες σταδιακά. Έχει δείχθει ότι το τελικό πορώδες είναι όσο το δυνατόν μικρότερο με αυξανόμενο αριθμό δονήσεων και μειούμενη ένταση.

Να σημειωθεί ότι στα αποτελέσματα αυτά δεν συμπεριλαμβάνονται οι τοπικές αλλαγές στο πορώδες που εμφανίζονται στα τοιχώματα της κλίνης (wall effects) λόγω της διαφορετικής διάταξης των σφαιρών εκεί. Η μέτρηση του πορώδους γίνεται με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 1. Όλα τα παραπάνω συνοψίζονται στον Πίνακα 2.2. Παρατίθενται και χαρακτηριστικά μεγέθη για δομές πλέγματος ως μέτρο σύγκρισης.

Πίνακας 2.2: Σύγκριση μοντέλων πακεταρίσματος μονοδιασποράς σφαιρών

Μοντέλο	Περιγραφή	Πορώδες	Πυκνότητα
Αραιό πακετάρισμα πλέγματος	Κυβικό πλέγμα (απλό)	0.4764	0.5236
Πολύ αραιό τυχαίο πακετάρισμα	Σφαιρίδια που κατακάθονται	0.44	0.56
Αραιό τυχαίο πακετάρισμα	Πακετάρισμα μια-μια με το χέρι	0.40 - 0.41	0.59 - 0.60
Χυμένο τυχαίο πακετάρισμα	Σφαιρίδια που χύνονται	0.375 - 0.391	0.609 - 0.625
Πυκνό τυχαίο πακετάρισμα	Δόνηση κλίνης	0.359 - 0.375	0.625 - 0.641
Πυκνότερο πακετάρισμα πλέγματος	Κυβικό ενδροειεντρωμένο / Εξαγωνικό πυκνό	0.2595	0.7405

Ο δεύτερος τρόπος δημιουργίας των δομών αυτών είναι **υπολογιστικά**. Οι υπολογιστικές μέθοδοι υπερέχουν των πειραματικών από διάφορες απόψεις αλλά επίσης εμπεριέχουν αρκετές υπολογιστικές δυσκολίες.

Αρχικά είναι πολύ εύκολο να γίνουν αλλαγές στο επιλεγμένο μοντέλο (πχ αλλαγή μεγέθους σφαιρών, αναλογίας μεγεθών κλπ.) σε αντίθεση με μια πειραματική κλίνη η οποία απαιτεί χρόνο και μεγάλη προσοχή στη διαδικασία κατασκευής. Ταυτόχρονα δίνεται η δυνατότητα δημιουργίας πολλών και διαφορετικών δομών ταυτόχρονα χωρίς σοβαρούς περιορισμούς από άποψη κόστους και χρόνου. Μπορούν επίσης να υπολογιστούν με χρήση διαφόρων εργαλείων, ιδιότητες ροής και δομής οι οποίες θα ήταν είτε δύσκολο είτε δαπανηρό να μετρηθούν στην πράξη.

Από την άλλη μεριά για την ανάπτυξη μεθόδων και εργαλείων για τη δημιουργία τέτοιων δομών απαιτείται εμπειρία πάνω στο πρόβλημα, τεχνική και θεωρητική, καθώς και αρκετός χρόνος. Σε περιπτώσεις πολύπλοκων συστημάτων μπορεί να εμφανιστούν ζητήματα υπολογιστικής δύναμης και κατά συνέπεια υπολογιστικού χρόνου. Πρέπει επίσης πάντα να συνυπολογίζεται το γεγονός ότι εφόσον εμπεριέχονται υπολογισμοί μεγάλης κλίμακας μπορούν να εμφανιστούν και αντίστοιχα σφάλματα ανάλογα με τη μέθοδο. Για παράδειγμα παρ' όλη την ακρίβεια με την οποία μπορεί να εκτελείται ένας αλγόριθμος μπορεί οι τελικές δομές να μην αντικατοπτρίζουν το φυσικό σύστημα (πχ σφαίρες ο οποίες δεν αγγίζουν η μία την άλλη) (Torquato et al., 2000).

Σε γενικές γραμμές οι διάφορες μέθοδοι υπολογιστικής κατασκευής κινών σφαιριδίων μπορούν να καταταχθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

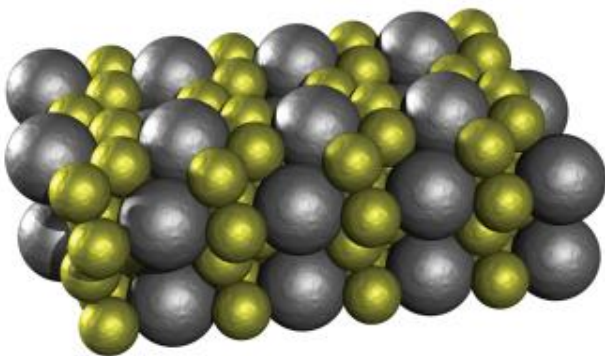
- 1. Κατασκευαστικές μέθοδοι (Constructive Methods):** Κατηγορία μεθόδων κατά τις οποίες η δομή σχηματίζεται σταδιακά με προσθήκη σφαιρών. Κατά τη διάρκεια της προσθήκης οι θέσεις και τα μεγέθη των σφαιρών παραμένουν σταθερά. Είναι γενικά υπολογιστικά γρήγορες τεχνικές αλλά εμφανίζουν δυσκολία στην κατασκευή συμπαγών δομών (με μικρό πορώδες) και μπορεί να προκαλέσουν την εμφάνιση τοπικών ετερογενειών. Υπάρχουν διάφορες τέτοιες μέθοδοι (Evans, 1993; Cui, 2003) αλλά ένα δημοφιλές παράδειγμα είναι ο αλγόριθμος «drop and roll» κατά τον οποίο ρίπτονται σταδιακά σφαίρες σε έναν όγκο ελέγχου και αφήνονται να καταλήξουν σε ένα σημείο τοπικής ευστάθειας. Ένας τέτοιος αλγόριθμος (Visscher and Bosterli, 1972) μπορεί να δώσει μια δομή με πορώδες κοντά στο 0.4.
- 2. Δυναμικές μέθοδοι (Dynamic Methods):** Στις μεθόδους αυτές σε αντίθεση με τις κατασκευαστικές οι σφαίρες αλλάζουν μέγεθος και θέση συνεχώς κατά τη διάρκεια της δημιουργίας με σκοπό τη μείωση του τελικού πορώδους αποφεύγοντας την αλληλοεπιτάλωση. Είναι σε γενικές γραμμές πιο δύσκολες υπολογιστικά αλλά προκύπτουν πιο ομοιογενή πακεταρίσματα με μικρότερα πορώδη. Ένα παράδειγμα τέτοιας μεθόδου την οποία θα μελετήσουμε περαιτέρω και θα χρησιμοποιήσουμε στη συνέχεια για να κατασκευάσουμε αντίστοιχες δομές είναι ο αλγόριθμος συμπίεσης των Lubachevsky-Stillinger (1990).

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι ο όρος «Πυκνό τυχαίο πακετάρισμα» (Random Close Packing-RCP) θεωρείται ελλιπώς ορισμένος από κάποιους ερευνητές. Από μαθηματικής άποψης δεν μπορεί να οριστεί επακριβώς ενώ η ακριβής τιμή για το πορώδες βρίσκεται μόνο ευρετικά (δοκιμάζοντας δηλαδή σε πόσο μικρό πορώδες μπορεί να φτάσει μια κλίνη με δονήσεις). Ταυτόχρονα πέρα από τις πειραματικές και οι υπολογιστικές μέθοδοι εμφανίζουν μεγάλες διαφορές στα τελικά πορώδη προσπαθώντας να φτάσουν στο RCP (πχ 0.4 για έναν αλγόριθμο drop and roll, 0.32 για αλγόριθμο Monte Carlo κοκ.). Οι Toquato et. al (2000) πρότειναν την αντικατάσταση του όρου RCP με τον όρο MJP (maximally jammed packing) τον οποίο και όρισαν μαθηματικά. Για αυτό το «μέγιστα στρωμωγμένο πακετάρισμα» το πορώδες ορίστηκε περίπου 0.36.

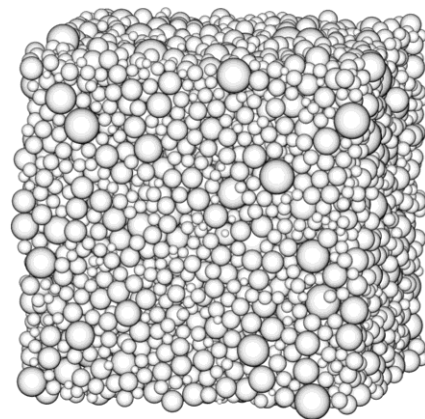
Πακετάρισμα ανόμοιων σφαιρών

Όσα έχουν αναφερθεί μέχρι τώρα αφορούν δομές που αποτελούνται από όμοιες σφαίρες. Όμως κάποια φυσικά προβλήματα συσχετίζονται καλύτερα με δομές που μπορεί να αποτελούνται από δύο, τρία ή και περισσότερα ήδη σφαιρών (polydisperse packing) σε διάφορες αναλογίες (δηλαδή όσον αφορά το μέγεθος μπορεί να υπάρχει μια κατανομή). Μια δομή με κατάλληλη κατανομή διαφόρων μεγεθών σφαιρών θα μπορούσε να έχει πορώδες αρκετά μικρότερο από το κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα καθώς οι μικρότερες σφαίρες γεμίζουν τον ενδιάμεσο χώρο σε πολύ μεγάλο βαθμό. Παραδείγματα των δομών αυτών για κρυσταλλικά αλλά και τυχαία πακεταρίσματα φαίνονται στα Σχήματα 2.12-2.13.

Το πρόβλημα σε αυτές τις δομές είναι ότι εκτός από συγκεκριμένες περιπτώσεις δεν χρίζουν εύκολα θεωρητικής προσέγγισης. Κάποιες μελέτες (Thiess-Wiesse, 1993; MacDonald, 1993) έχουν γίνει πάνω σε δυαδικά συστήματα σφαιρών (binary packing) για τα οποία λόγω απλούστερης δομής έχουν εξαχθεί κάποια παραπάνω στοιχεία. Κάποια από τα κύρια χαρακτηριστικά που καθορίζουν την τελική μορφή και ιδιότητες όπως το πορώδες σε τέτοια πακεταρίσματα είναι η αναλογία τόσο των ακτίνων όσο και του αριθμού των σφαιριδίων διαφορετικού είδους.



Σχήμα 2.12: Ταξινομημένο δυαδικό σύστημα (O'Toole and Hudson, 2011)



Σχήμα 2.13: Τυχαίο πακετάρισμα σφαιριδίων με κατανομή μεγέθους (Baranau and Tallarek, 2014)

Αλγόριθμος Lubachevsky-Stillinger (LSA)

Ο αλγόριθμος ο οποίος θα χρησιμοποιηθεί στη συνέχεια για τη δημιουργία των δομών που θα χρησιμοποιηθούν βασίζεται στη δουλειά των Lubachevsky και Stillinger (1990) η οποία σχετίζεται με προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Συνεπώς είναι χρήσιμο να αναλυθεί η μεθοδολογία και η λογική του για τρισδιάστατα μοντέλα σε μεγαλύτερο βάθος.

Σε ένα τρισδιάστατο χωρίο (3D Domain), το οποίο μπορεί να έχει περιοδικές οριακές συνθήκες ή να είναι συμπαγές, επιλέγεται ένας προκαθορισμένος αριθμός τυχαίων θέσεων ίσος με τον αριθμό σωματιδίων που ζητείται να περιέχει η δομή.

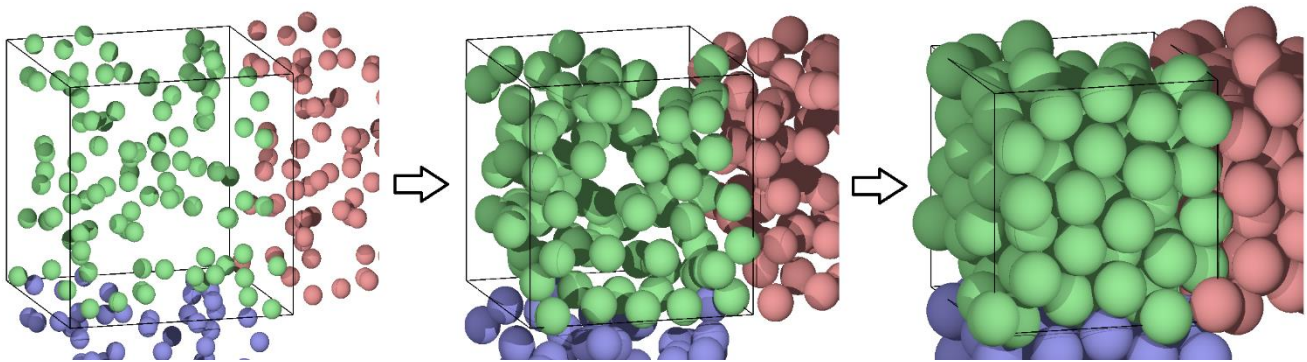
Με κέντρα τις θέσεις αυτές ορίζονται μικροσκοπικά σφαιρίδια συγκεκριμένης ακτίνας (ή ακτίνων εάν έχουμε να κάνουμε με μια κατανομή μεγεθών) και τυχαίο διάνυσμα ταχύτητας στο καθένα. Είναι προφανές ότι οι θέσεις αυτές ορίζονται εξ αρχής έτσι ώστε να αποφεύγεται η αλληλοεπιτάλψη μεταξύ των σφαιριδίων. Ορίζεται επίσης και ο ρυθμός ανάλογα με τον οποίο αυξάνεται το μέγεθος κάθε σφαιριδίου με την πάροδο του χρόνου. Φροντίζουμε ο ρυθμός αυτός να αλλάζει το μέγεθος κάθε σωματιδίου σε αναλογία με το αρχικό του μέγεθος έτσι ώστε η ακτίνα μεμονωμένων σωματιδίων να αλλάζει αλλά η αναλογία/κατανομή ακτίνων να παραμένει σταθερή.

Στη συνέχεια οι ορμές των σφαιρών αρχικοποιούνται σύμφωνα με μια προκαθορισμένη κατανομή πιθανότητας και οι σφαίρες αυτές αφήνονται να κινηθούν στο χώρο και να συγκρουστούν μεταξύ τους ελαστικά έτσι ώστε να διατηρούνται η συνολική ενέργεια και ορμή του συστήματος. Με το πέρασμα του χρόνου και μετά από μεγάλο αριθμό συγκρούσεων οι σφαίρες αυξάνονται σε μέγεθος και καταλήγουν σε μια τυχαία διάταξη με όλο και μικρότερο πορώδες ως ότου να μην μπορούν ουσιαστικά να κινηθούν άλλο. Η διαδικασία σταματά είτε όταν τελειώσουν οι προκαθορισμένες επαναλήψεις είτε όταν το σύστημα φτάσει σε ζητούμενη τιμή πορώδους (εντός λογικών ορίων).

Το ιδιαίτερο χαρακτηριστικό του αλγορίθμου αυτού που τον κάνει πολύ πιο αποδοτικό είναι το γεγονός ότι δεν διακριτοποιεί τον χρόνο, δηλαδή να υπολογίζει την θέση και την ταχύτητα του κάθε σφαιριδίου σε κάθε χρονική στιγμή (time-driven), αλλά αντιθέτως εστιάζει μόνο στις στιγμές που προκύπτει ένα διακριτό συμβάν όπως μια σύγκρουση. Αυτού του τύπου οι αλγόριθμοι ονομάζονται “event-driven”.

Στην αρχική διάταξη που έχει δημιουργηθεί υπολογίζονται οι τροχιές όλων των σωματιδίων και από αυτές προκύπτει μια λίστα με όλες τις πιθανές συγκρούσεις και το χρόνο στον οποίο θα συμβούν. Επιλέγεται η συντομότερη χρονική στιγμή και το σύστημα «μεταφέρεται» κατευθείαν σε αυτή. Υπολογίζεται η δυναμική της σύγκρουσης, ορίζονται οι νέες ταχύτητες των δύο εμπλεκόμενων σωματιδίων και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Συνεπώς μειώνεται σε πάρα πολύ μεγάλο βαθμό το υπολογιστικό κόστος καθώς υπολογίζουμε τις θέσεις και τις ταχύτητες των

σωματιδίων μόνο τις χρονικές στιγμές των συγκρούσεων. Μια απλή απεικόνιση της προόδου του αλγορίθμου φαίνεται στο Σχήμα 2.14:



Σχήμα 2.14: Χρονική πρόοδος πακεταρίσματος 100 σφαιριδίων

Ένα ακόμα θετικό στοιχείο της μεθοδολογίας αυτής είναι ότι δίνει πολλές επιλογές για δοκιμή διαφορετικών συνθηκών βασισμένων στην ίδια ιδέα οι οποίες μπορούν σε κάποιες περιπτώσεις να βελτιώσουν και το τελικό αποτέλεσμα:

- **Χρήση λίστας γειτόνων (neighboring particle list):** Στην περίπτωση αυτή ουσιαστικά μοιράζεται το χωρίο σε κομμάτια τα οποία περιέχουν ένα αριθμό σωματιδίων. Ένα σωματίδιο έχει γενικά περισσότερες πιθανότητες να συγκρουστεί με κάποιο άλλο το οποίο βρίσκεται σε κοντινή απόσταση. Συνεπώς αντί κάθε ένα σωματίδιο να ελέγχεται για πιθανή σύγκρουση με όλα τα υπόλοιπα ελέγχεται μόνο με εκείνα τα οποία βρίσκονται σε γειτονικές θέσεις. Προφανώς με αυτόν τον τρόπο μπορεί να μην γίνει κάποιες φορές ο υπολογισμός της συντομότερης δυνατής σύγκρουσης αλλά σε γενικές γραμμές κάνει τη μεθοδολογία πιο αποδοτική και επιτρέπει μελέτη συστημάτων με περισσότερα σωματίδια.
- **Εισαγωγή δυναμικών πεδίων στο σύστημα:** Για μια πιο ρεαλιστική προσομοίωση μοριακής δυναμικής θα μπορούσε το δυναμικό των συγκρούσεων μεταξύ των σφαιρών να αντικατασταθεί με συνεχές δυναμικό πεδίου. Επίσης θα μπορούσαν να ασκηθούν άλλες δυνάμεις στα σωματίδια (πχ βαρυτικό πεδίο).
- **Σμίκρυνση σωματιδίων:** Καθώς το σύστημα συγκλίνει σε μια τελική μορφή στην οποία δεν παρατηρείται μεγάλη κίνηση και μείωση του πορώδους υπάρχει η δυνατότητα να μειώσει ο χρήστης καθολικά σε ένα μικρό ποσοστό τις ακτίνες των σωματιδίων έτσι ώστε να φτάσει σε κάποια άλλη τελική κατάσταση η οποία μπορεί να ευνοηθεί από τις μέχρι τότε θέσεις των σωματιδίων.
- **Αλλαγή είδους συγκρούσεων:** Μπορεί να γίνει επιλογή των συνθηκών κρούσης. Για παράδειγμα εάν παίζει ρόλο η διαφορά όγκου των σφαιρών (ουσιαστικά εάν η μάζα θα είναι ίδια), εάν υπάρχουν εφραπτομενικές τριβές ή εάν διατηρείται η ορμή.

- **Αλλαγή σχήματος σωματιδίων:** Σε περίπτωση που ο χρήστης το επιθυμεί μπορούν τα σφαιρικά σωματίδια να αντικατασταθούν από σωματίδια άλλου σχήματος (πχ. ελλειψοειδή)

Αντίστοιχα υπάρχουν και σημεία στα οποία μπορεί να εμφανιστεί πρόβλημα στη χρήση της μεθόδου:

- **Αλληλοεπικάλυψη σφαιρών:** Σε όλες τις περιπτώσεις υπολογιστικών μεθόδων εμφανίζονται αριθμητικά σφάλματα τα οποία δεν μπορούν να αποφευχθούν σε απόλυτο βαθμό. Συνεπώς κατά τον υπολογισμό της κίνησης των σφαιρών και της μεταφοράς τους στο χώρο μπορεί να εμφανιστούν αλληλεπικαλύψεις. Ανάλογα με την έκταση της αλληλοεπικάλυψης μπορεί να αντιμετωπιστεί με διαφορετικούς τρόπους. Ένας τρόπος είναι όταν το πρόγραμμα αντιληφθεί μια μικρή αλληλοεπικάλυψη μεταξύ δύο σφαιρών μπορεί είτε να τις μετακινήσει σε ένα μικρό ποσοστό είναι να μειώσει τον όγκο τους.
- **Παγιδευμένα σωματίδια:** Κατά την κατασκευή του πακεταρίσματος και λόγω της τυχαίας φύσης του αλγόριθμου μπορεί να εμφανιστούν μικροδομές σφαιρών οι οποίες έχουν «παγιδεύσει» στο εσωτερικό τους μία ή και περισσότερες άλλες (Torquato, 2013). Οι παγιδευμένες σφαίρες αυτές ονομάζονται rattleurs και μπορεί να οδηγήσουν σε ουσιαστικό «πάγωμα» της μεθόδου. Αυτό συμβαίνει διότι συνεχώς η κρούση που γίνεται στο συντομότερο χρονικό διάστημα θα προέρχεται από αυτές με συνέπεια να κολλήσει ο αλγόριθμος στον ίδιο χρόνο σχεδόν και ο αριθμός των συγκρούσεων να γίνει τεράστιος χωρίς καμία μείωση του πορώδους.

Υπολογιστική διαδικασία και αποτελέσματα

Στοιχεία υπολογιστικού κώδικα

Στην ενότητα αυτή θα παρατεθούν τα αποτελέσματα της κατασκευής δομών από μικροσφαιρίδια με χρήση αλγόριθμου βασισμένου στη μέθοδο Lubachevsky-Stillinger. Ο αλγόριθμος αυτός είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN και έχει αναπτυχθεί από ερευνητές του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Ερευνών (ΕΠΕΡ) του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Μ. Καινουργιάκης – Ε. Κικινίδης). Οι μεταβλητές που εισάγονται στον κώδικα από τον χρήστη και καθορίζουν την τελική δομή που προκύπτει είναι οι εξής:

- **Αριθμός των συγκρούσεων (NCOLL):** Αποτελεί μια μεταβλητή που λειτουργεί ως μια από τις συνθήκες τερματισμού των υπολογισμών. Όσο περισσότερες συγκρούσεις επιτρέπουμε τόσο πιο κοντά φτάνει το σύστημα στο μέγιστο δυνατό του πορώδες
- **Αρχικό πορώδες (POROS):** Ουσιαστικά εκφράζει την αρχικό μέγεθος των σφαιριδίων. Όσο μεγαλύτερη τιμή έχει με τόσο μικρότερη ακτίνα ξεκινούν τα σφαιρίδια πράγμα το οποίο μπορεί να οδηγήσει σε πιο συμπαγή δομή
- **Τελικό πορώδες (target_poros):** Αποτελεί μια μεταβλητή που λειτουργεί ως μια από τις συνθήκες τερματισμού των υπολογισμών. Όταν η δομή φτάσει στο πορώδες αυτό οι υπολογισμοί σταματάνε. Εάν ο χρήστης επιθυμεί να την απενεργοποιήσει μπορεί να θέσει μια μη ρεαλιστική τιμή (πχ 0.001)
- **Κλάσμα μικρών σφαιρών (CHI):** Ο συγκεκριμένος κώδικας λειτουργεί για όμοιες σφαίρες και δυαδικά συστήματα. Στη δεύτερη περίπτωση πρέπει να οριστεί η αριθμητική αναλογία μεγάλων και μικρών σφαιριδίων. Η μεταβλητή chi εκφράζει την αναλογία αυτή μέσω της αναλογίας όγκων των σφαιρών σύμφωνα με τον τύπο:

$$chi = \frac{V_{small}}{V_{large} + V_{small}} = \frac{N_{small} R_{small}^3}{N_{large} R_{large}^3 + N_{small} R_{small}^3} = \frac{v}{\lambda^3 + v} \quad (2.012)$$

όπου:
$$v = \frac{N_{small}}{N_{large}} \text{ και } \lambda = \frac{R_{large}}{R_{small}}$$

- **Αναλογία ακτίνων (RATRAD):** Η μεταβλητή αυτή εκφράζει την αναλογία των ακτίνων των μεγάλων προς τις μικρές σφαίρες. Σε περίπτωση όμοιων σφαιρών ορίζεται ως 0.

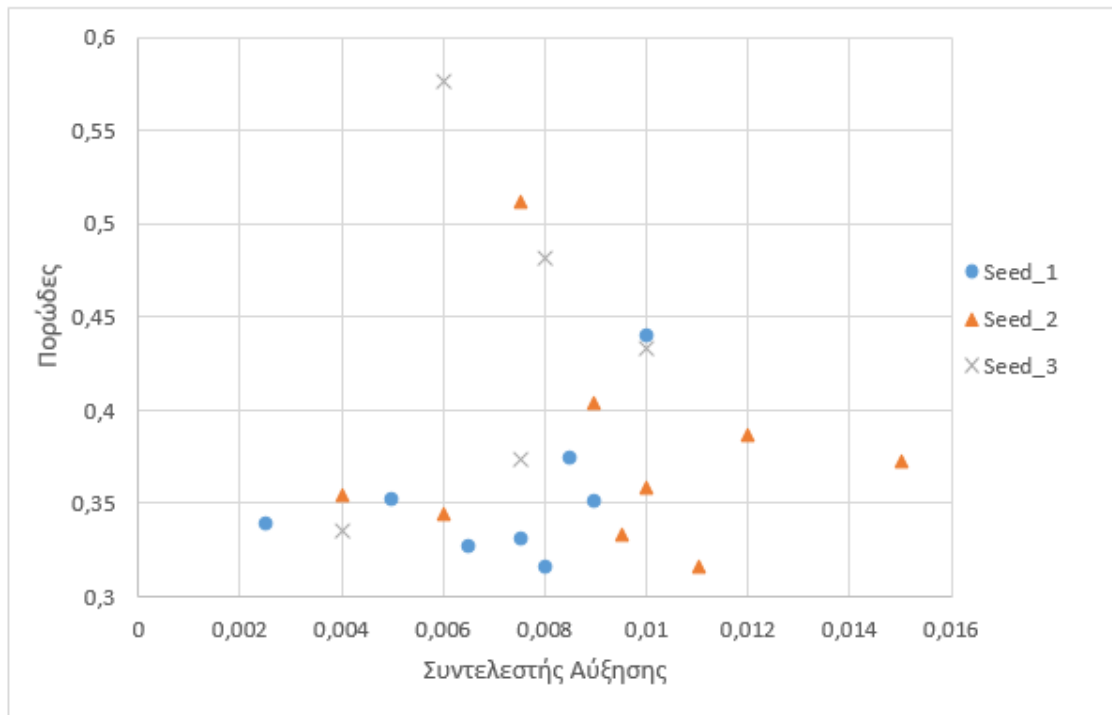
- **Συντελεστής αύξησης (ALP):** Ο συντελεστής αυτός εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο αυξάνεται η ακτίνα κάθε σφαίρας ανάλογα με το αρχικό μέγεθος ώστε να διατηρείται σταθερή η αναλογία. Όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής αυτός τόσο μικρότερο πορώδες σε γενικές γραμμές θα έχει η τελική δομή. Λόγω της τυχαιότητας που εμπεριέχεται στον αλγόριθμο αυτό για μικρές διαφορές αυτό μπορεί να μην ισχύει πάντα όπως θα δειχθεί και στη συνέχεια. Επίσης εάν το βήμα είναι υπερβολικά μεγάλο προκαλούνται αλληλοεπικαλύψεις..
- **Τυχάιος αριθμός (ISEED_0):** Ο αριθμός αυτός εισάγεται στις υπορουτίνες του κώδικα που λειτουργούν ως γεννήτριες τυχαίων αριθμών. Λόγω της φύσης του αλγορίθμου η τελική δομή που θα προκύψει εξαρτάται απόλυτα από τις αρχικές θέσεις και ταχύτητες των σωματιδίων. Από το σημείο αυτό και ύστερα το σύστημα λειτουργεί ντετερμινιστικά και καταλήγει στην ίδια δομή. Συνεπώς από την επιλογή του αριθμού αυτού εξαρτάται το αποτέλεσμα.

Μετά το πέρας των υπολογισμών ο κώδικας δημιουργεί κάποια αρχεία ως αποτελέσματα για περαιτέρω χρήση. Ένα αρχείο με τα κέντρα των σφαιρών και τις ακτίνες τους (centers.dat), αρχείο με ενδιάμεσα αποτελέσματα (transient.dat), αρχείο με τα διανύσματα ταχύτητας κάθε σφαίρας (velocities.dat) και αρχεία που χρησιμοποιούνται για οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων μέσω του λογισμικού POV-RAY (centersp.dat).

Στη συνέχεια παρατίθεται η υπολογιστική διαδικασία που ακολουθήθηκε μέχρι την δημιουργία των τελικών δομών που χρησιμοποιήθηκαν.

Υπολογιστική διαδικασία

Το πρώτο βήμα είναι η μελέτη της δημιουργούμενης δομής αλλάζοντας συγκεκριμένες παραμέτρους. Η παράμετρος που επιλέχθηκε αρχικά ήταν ο συντελεστής αύξησης του μεγέθους των σφαιρών (ALP). Για λόγους οικονομίας χρόνου επιλέχθηκε ένα απλό σχετικά σύστημα αποτελούμενο από 256 σφαίρες ίδιας διαμέτρου (monodisperse). Όπως ήδη αναφέρθηκε ένας βασικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται η τελική δομή είναι ο τυχαίος αριθμός ISEED_0. Στο Σχήμα 2.15 παρατίθενται τα αποτελέσματα για το πορώδες της δομής σε σχέση με τον συντελεστή αύξησης για 3 διαφορετικά ISEED_0.



Σχήμα 2.15: Διάγραμμα πορώδους σε σχέση με συντελεστή αύξησης για 256 σφαίρες

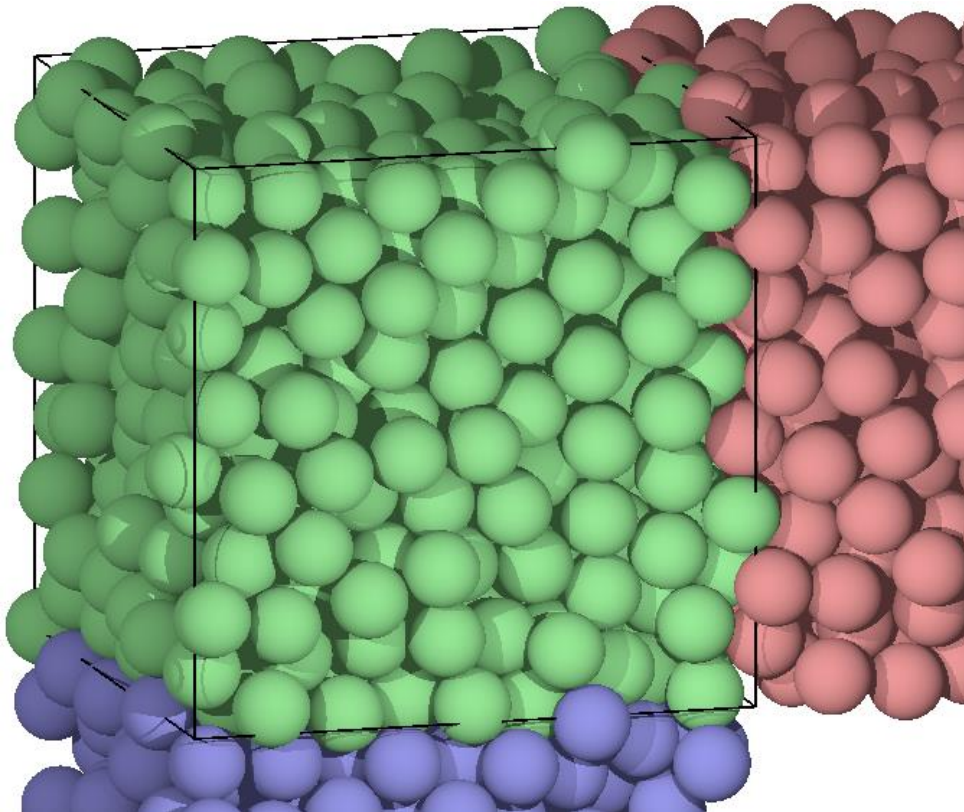
Θεωρητικά όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής αύξησης τόσο μικρότερο πρέπει να προκύπτει και το πορώδες. Παρ' όλα αυτά όπως είναι εμφανές από τα δοκιμαστικά αποτελέσματα αυτό δεν ισχύει. Αν και παρατηρείται μια γενική μείωση αυτή δεν ακολουθεί αναλογική σχέση. Αυτό οφείλεται στην τυχαιότητα με την οποία διατάσσονται οι σφαίρες στην αρχή των υπολογισμών και αλλάζει ανάλογα τον τυχαίο αριθμό (ISEED_0) που χρησιμοποιείται στις υπορουτίνες. Ακόμα παρατηρήθηκε ότι κάποιοι τυχαίοι αριθμοί προκαλούν συχνότερη εμφάνιση ανωμαλιών στο πορώδες (παράλογα μεγάλες τιμές) σε σχέση με άλλους.

Συνεπώς επιλέγεται ο συντελεστής αύξησης να διατηρείται σταθερός και ο παράγοντας ο οποίος θα αλλάζει για να προκύψει διαφορετική δομή είναι ο τυχαίος αριθμός.

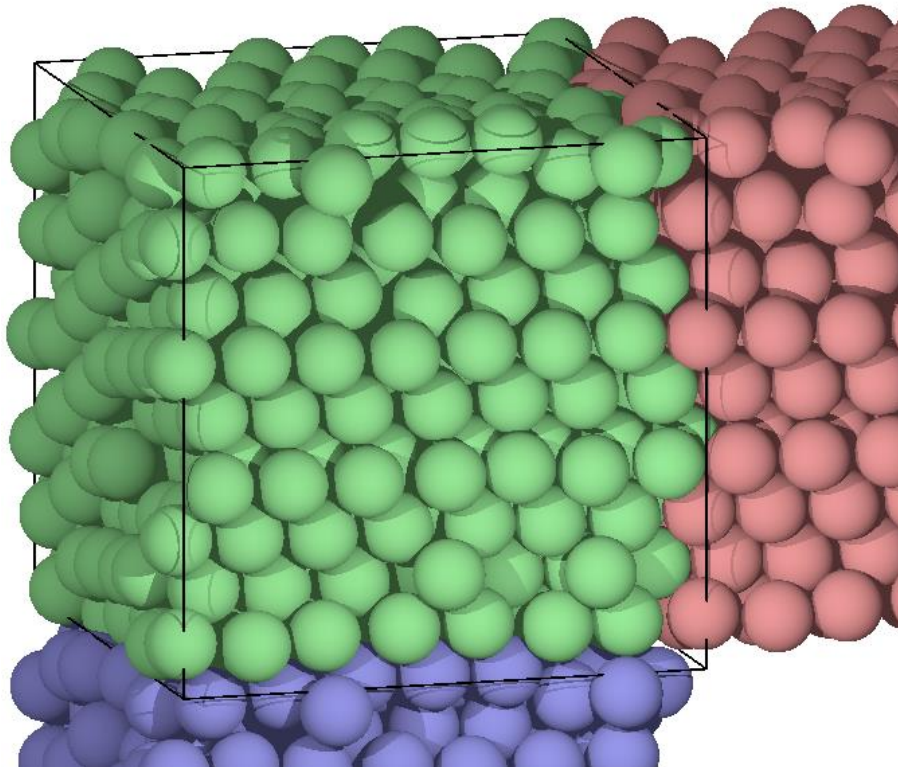
Στη συνέχεια μελετήθηκε η δυνατότητα αύξησης του αριθμού των σφαιρών. Εφόσον στον συγκεκριμένο κώδικα δεν χρησιμοποιείται «λίστα γειτόνων», κάθε σφαίρα ελέγχεται για πιθανή κρούση με κάθε άλλη σφαίρα στο σύστημα. Συνεπώς ο αριθμός των υπολογισμών αυξάνεται εκθετικά με την προσθήκη σφαιρών στο σύστημα. Από την άλλη μεριά όσο μεγαλύτερο είναι το σύστημα τόσο πιο μεγάλη ομοιογένεια θα εμφανίζεται καθώς τοπικά προβληματική δομή θα έχει μικρότερο αντίκτυπο στις συνολικές ιδιότητες.

Πρέπει συνεπώς να βρεθεί μια ισορροπία μεταξύ υπολογιστικού χρόνου και του μεγέθους του συστήματος. Δοκιμάστηκαν συστήματα με 1024, 768, 512 και 256 σφαίρες. Τελικά επιλέχθηκαν για την συνέχεια συστήματα τα οποία αποτελούνται από 512 σφαίρες καθώς για τα μεγαλύτερα συστήματα ο υπολογιστικός χρόνος που απαιτείτο ήταν πολύ μεγάλος.

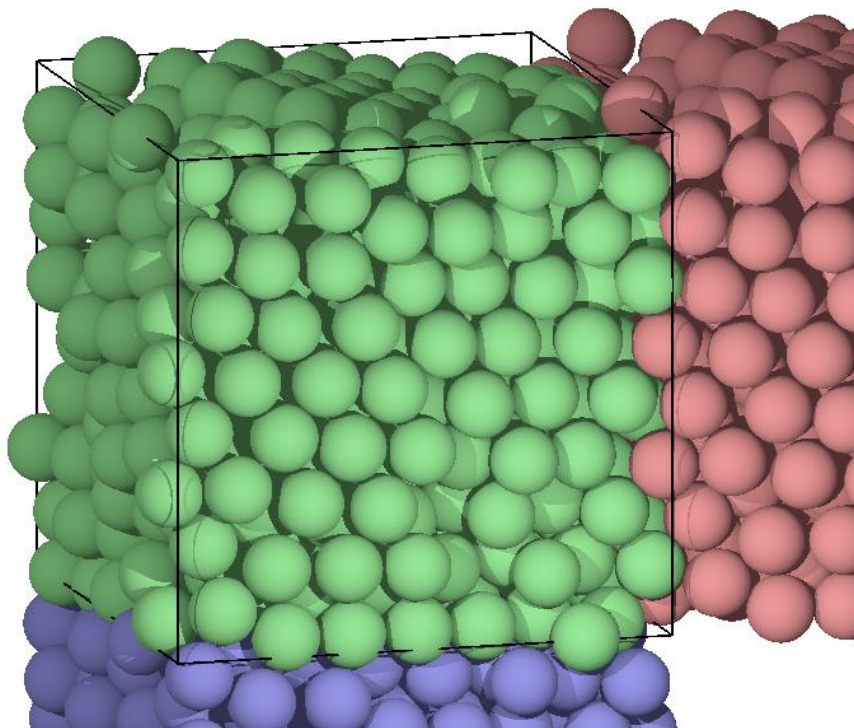
Για το σύστημα με ένα μέγεθος σφαιρών έχει οριστεί μαθηματικά από τους Torquato et. al (2000) η κατάσταση «μέγιστα συμπιεσμένου πακεταρίσματος» (maximally jammed packing-MJP) η οποία αναφέρθηκε προηγουμένως και έχει πορώδες περίπου 0.36. Συνεπώς για το μονοδιάσπαρτο σύστημα ορίστηκε ως συνθήκη τερματισμού των υπολογισμών η επίτευξη της τιμής αυτής πορώδους. Στα Σχήματα 2.16-2.18 παρουσιάζονται τρεις από τις δομές που προέκυψαν. Με πράσινο χρώμα αντικατοπτρίζεται η κύρια δημιουργούμενη δομή ενώ με μωβ και κόκκινο δύο βοηθητικές για να γίνει πιο εμφανής η περιοδικότητα που εμφανίζει.



Σχήμα 2.16: Μονοδιάσπαρτο πακετάρισμα 512 σφαιρών-Random_Seed_1

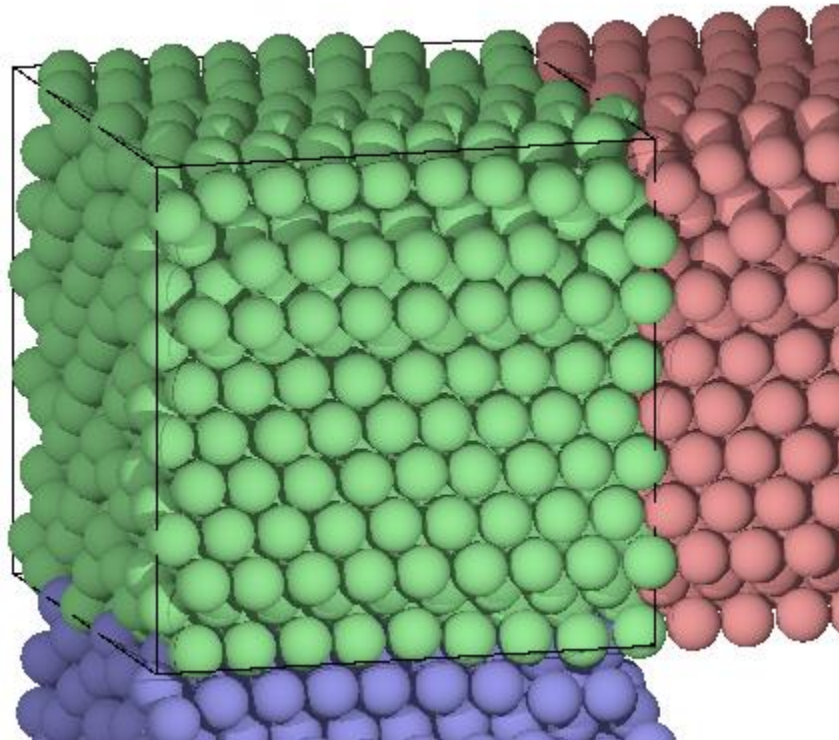


Σχήμα 2.17: Μονοδιάσπαρτο πακτέρισμα 512 σφαιρών-Random_Seed_2



Σχήμα 2.18: Μονοδιάσπαρτο πακτέρισμα 512 σφαιρών-Random_Seed_3

Οι δομές στα Σχήματα 2.16 και 2.18 εμφανίζονται να έχουν σχετικά τυχαία δομή. Αντιθέτως η το πακετάρισμα του Σχήματος 2.17 εμφανίζει δομή η οποία μοιάζει σε ένα βαθμό με κρυσταλλική. Αυτό σημαίνει ότι παρά το γεγονός ότι το συνολικό πορώδες είναι ίσο με 0.36, τοπικά υπάρχει η πιθανότητα να εμφανίζονται περιοχές μεγαλύτερου πορώδους οι οποίες καθιστούν το υλικό ανισότροπο. Η πιθανότητα αυτή θα εξετασθεί στο Κεφάλαιο 3 όπου θα γίνει ανάλυση της ροής. Αντίστοιχες δομές που παρομοιάζουν κρυσταλλικές εμφανίστηκαν και για μεγαλύτερο σύστημα όπως στις 1024 σφαίρες του Σχήματος 2.19. Αυτό υποδεικνύει ότι η εμφάνιση τους οφείλεται στη λογική τυχειότητας του κώδικα και όχι στο μέγεθος του συστήματος.



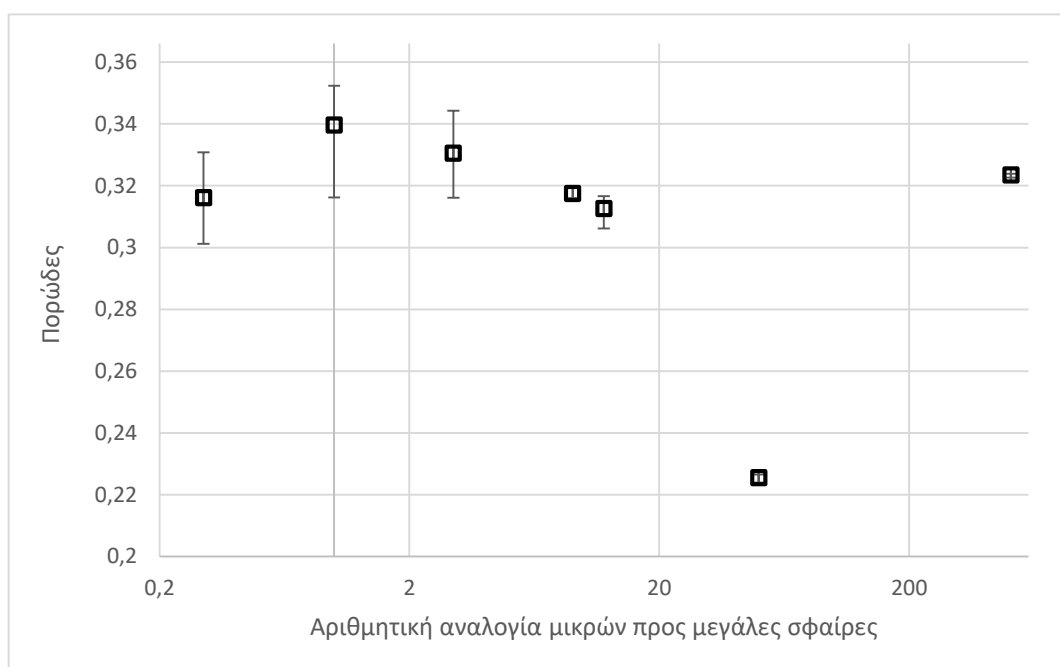
Σχήμα 2.19: Μονοδιάσπαρτο πακετάρισμα 1024 σφαιρών

Για συστήματα τα οποία περιέχουν περισσότερα από ένα μεγέθη σφαιρών δεν υπάρχει αντίστοιχη μαθηματική θεμελίωση για το πορώδες όπως στα μονοδιάσπαρτα. Συνεπώς δεν τέθηκε κάποια συγκεκριμένη τιμή ως κριτήριο τερματισμού των υπολογισμών. Το σύστημα αφέθηκε να καταλήξει στην ελάχιστη δυνατή τιμή.

Στην περίπτωση δομής με δύο χαρακτηριστικά μεγέθη σφαιρών οι σημαντικοί παράγοντες που καθορίζουν τα χαρακτηριστικά είναι η αναλογία ακτίνων και η αριθμητική αναλογία των δύο ειδών. Επιλέχθηκε η αναλογία ακτίνων να διατηρηθεί σταθερή και ίση με 5:1 και δημιουργήθηκαν δομές με αυξανόμενη αριθμητική αναλογία μικρών προς μεγάλες σφαίρες. Ο λόγος για τον οποίο ορίζεται η συγκεκριμένη αναλογία είναι ότι επιτρέπει σε ένα μικρό σφαιρίδιο να χωρέσει αριβώς (εγγεγραμμένα) στον μικρότερο δυνατό χώρο μεταξύ μεγάλων σφαιρών για το πυκνότερο δυνατό πακετάρισμα (fcc unit cell). Στον Πίνακα 2.3 παρατίθενται τα συνολικά αποτελέσματα και στα Σχήματα 2.21-2.24. κάποια χαρακτηριστικά αποτελέσματα.

Πίνακας 2.3: Αποτελέσματα πορώδους για διάφορες αναλογίες μικρών προς μεγάλες σφαίρες

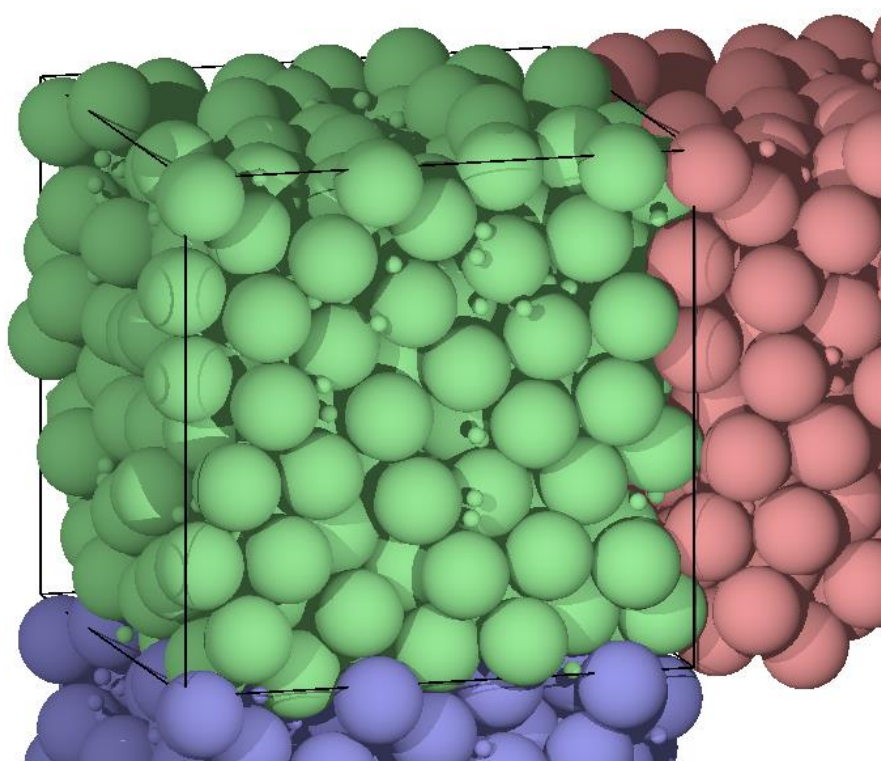
	0.3:1	1:1	3:1	9:1	12:1	50:1	511:1
Seed_1	0.330826	0.345641	0.316149	0.319214	0.306201	0.226549	0.32392
Seed_2	0.301249	0.316265	0.321033	0.317041	0.316409	0.22397	0.323743
Seed_3	0.315048	0.343998	0.344331	0.316032	0.316675	0.225765	0.32267
Seed_4	0.317116	0.352364	0.340477	-	0.310919	-	-
Average	0.31605975	0.339567	0.3304975	0.317429	0.312551	0.225428	0.323446



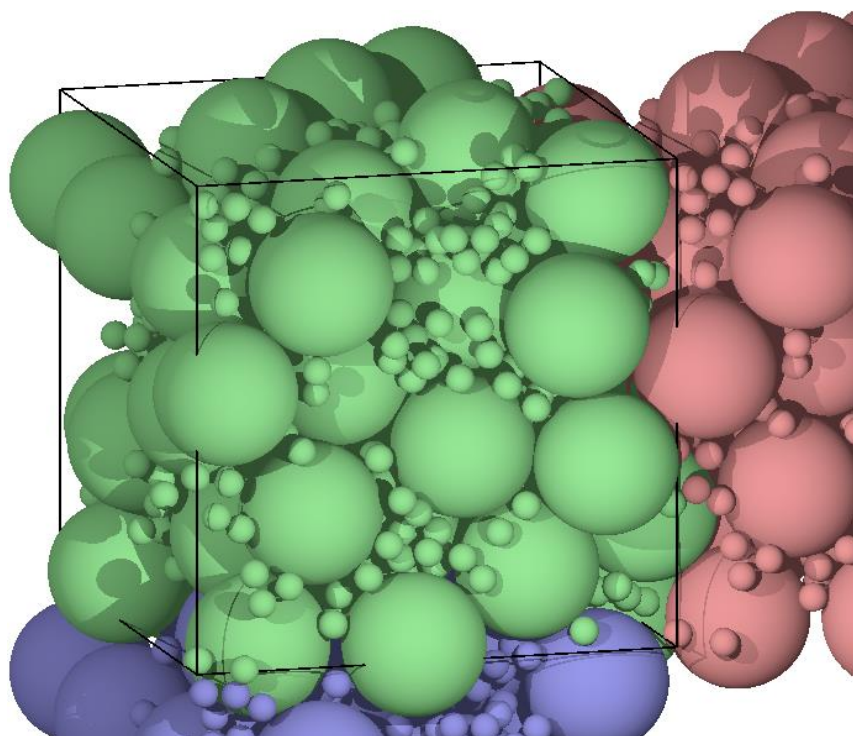
2.20: Αποτελέσματα πορώδους για αυξανόμενη αναλογία μικρών σφαιρών

Από τα αποτελέσματα προκύπτουν διάφορα συμπεράσματα για την φύση και την αποδοτικότητα της υπολογιστικής διαδικασίας σχηματισμού των δομών. Αρχικά το πορώδες σε γενικές γραμμές μειώνεται με αύξηση του αριθμού μικρών σφαιριδίων καθώς αυτές γεμίζουν τα διάκενα μεταξύ των μεγάλων. Παρατηρείται όμως μια μικρή αύξηση του μέσου πορώδους για $\nu=1$ που σταδιακά με περαιτέρω αύξηση μειώνεται. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι για αυτές τις αναλογίες οι μικρές σφαίρες μπορεί να δημιουργούν πρόβλημα στη διάταξη των μεγαλύτερων δημιουργώντας μεγαλύτερα τοπικά διάκενα, γεγονός το οποίο έχει παρατηρηθεί και πειραματικά (Scheven, 2018).

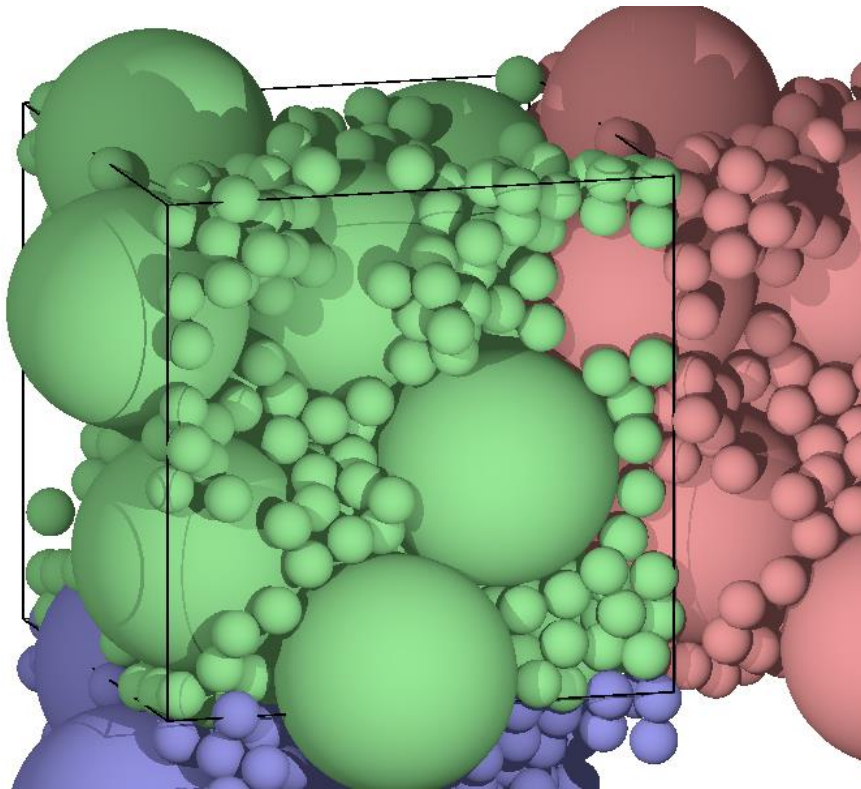
Είναι επίσης εμφανές ότι για ίδιο ν προκύπτουν διαφορετικές τιμές πορώδους στο τελικό δείγμα. Αυτό σε γενικές γραμμές οφείλεται στην τυχαιότητα η οποία είναι χαρακτηριστικό της συγκεκριμένης μεθοδολογίας. Όσο η αναλογία αυξάνεται τα αποτελέσματα συγκλίνουν σε μεγαλύτερο βαθμό γύρω από μια μέση τιμή.



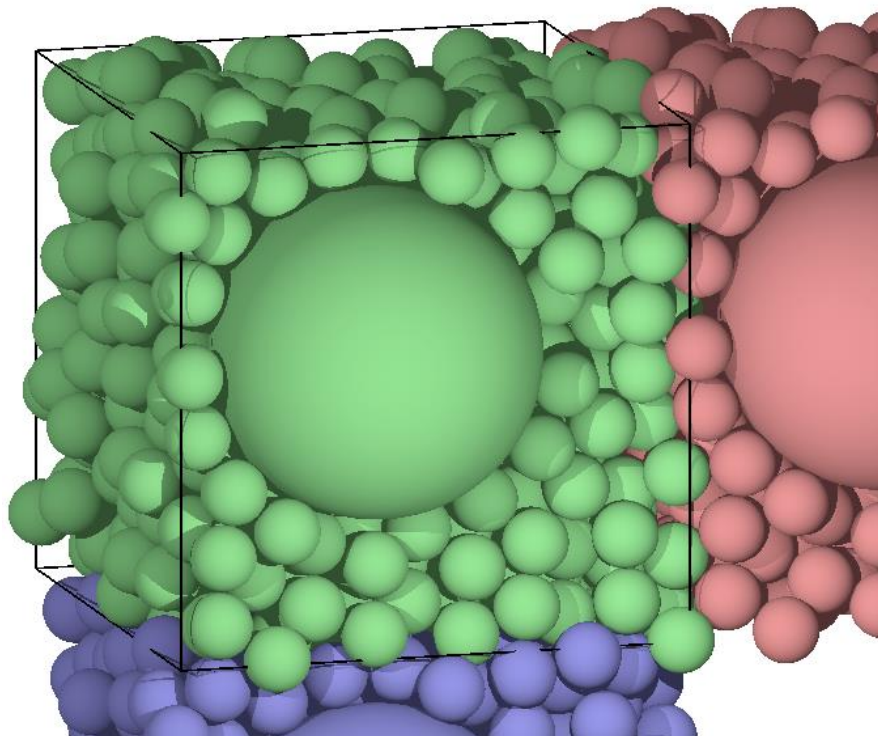
Σχήμα 2.21: Πακετάρισμα 512 σφαιρών δύο χαρακτηριστικών μεγεθών αριθμητικής αναλογίας 1:1



Σχήμα 2.22: Πακετάρισμα 512 σφαιρών δύο χαρακτηριστικών μεγεθών αριθμητικής αναλογίας 9:1



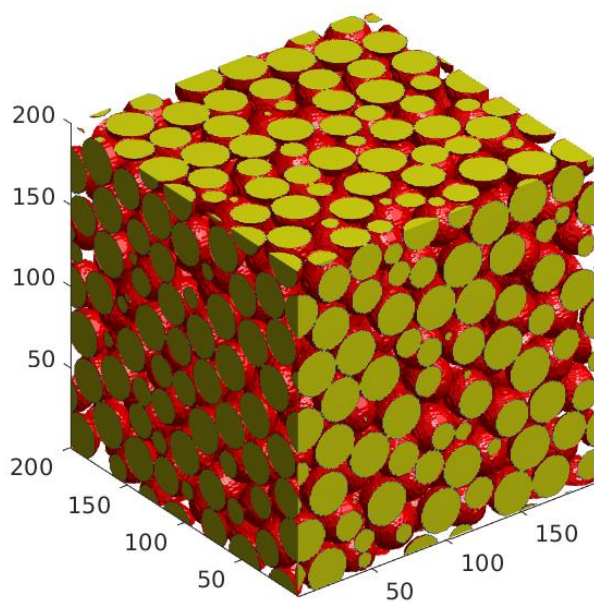
Σχήμα 2.23: Πακετάρισμα 512 σφαιρών δύο χαρακτηριστικών μεγεθών αριθμητικής αναλογίας 50:1



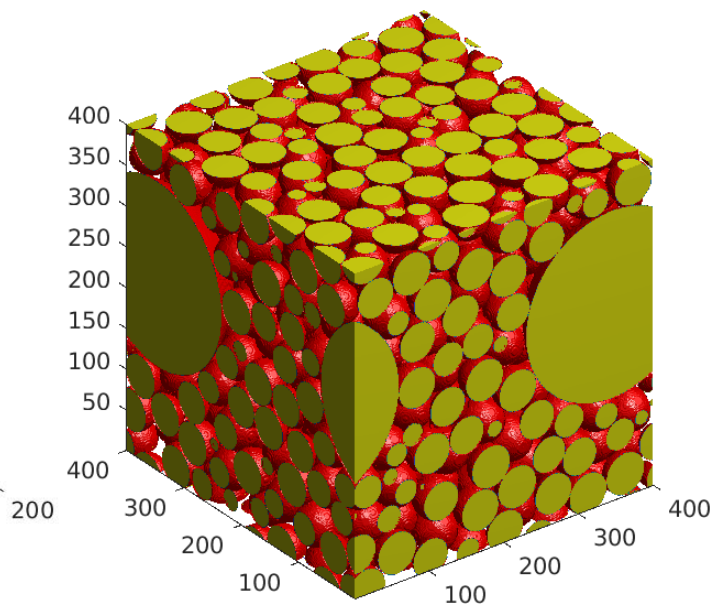
Σχήμα 2.24: Πακετάρισμα 512 σφαιρών δύο χαρακτηριστικών μεγεθών αριθμητικής αναλογίας 511:1

Ο παραπάνω αλγόριθμος παράγει τα διανύσματα θέσης και τις αντίστοιχες ακτίνες των σφαιρών σε ένα περιοδικό τρισδιάστατο πεδίο. Στη συνέχεια, η δημιουργία του ψηφιακού πεδίου με δεδομένη ανάλυση για την επίλυση της ροής με το κώδικα LB γίνεται με τη χρήση ενός αλγόριθμου MATLAB ως εξής:

1. Εισάγονται οι συντεταγμένες και τα μεγέθη των σφαιρών από το αρχείο centers.dat που παράγεται από τον κώδικα LS
2. Οι συντεταγμένες των σωματιδίων μεταφέρονται στον θετικό ημιάξονα και μεγαλώνουν σε αναλογία με επιθυμητό παράγοντα (resolution)
3. Για να δημιουργηθεί το περιοδικό χωρίο που χρησιμοποιείται στη συνέχεια δημιουργούνται πανομοιότυπες με την βασική δομές, μετατοπισμένες προς όλους τους άξονες και διαγώνια. Δημιουργούνται δηλαδή συνολικά 27 ίδια πακέτα σφαιρών διατεταγμένα ως κύβος με το κεντρικό να είναι το αρχικό. Στη συνέχεια κόβοντας το κεντρικό κομμάτι σε επιθυμητές διαστάσεις σύμφωνα με τον παράγοντα μεγέθυνσης που χρησιμοποιήθηκε στο βήμα 2, δημιουργείται το τελικό περιοδικό χωρίο. Παραδείγματα του τελικού χωρίου αυτού παρουσιάζονται στα Σχήματα 2.25-2.26.



Σχήμα 2.25: Περιοδικό χωρίο 512 όμοιων σφαιρών με Res=200



Σχήμα 2.26: Περιοδικό χωρίο 512 σφαιρών με Res=400 και αναλογία 511:1

4. Το τρισδιάστατο περιοδικό χωρίο διακριτοποιείται με βάση τον παράγοντα (resolution-res) που έχει επιλεγθεί. Δημιουργείται ένας τρισδιάστατος πίνακας αποτελούμενος από 0 και 1 με διαστάσεις $(Res)^3$. Τα μηδενικά αναπαριστούν σημεία στα οποία υπάρχει στερεό ενώ οι μονάδες σημεία στα οποία ο χώρος είναι ελεύθερος.

5. Παράγονται 2 αρχεία εξόδου για περαιτέρω χρήση:
- a. Αρχείο εισόδου για το πρόγραμμα Comsol Multiphysics το οποίο περιέχει τις συντεταγμένες των κεντρών των σφαιρών και τις διαστάσεις τους.
 - b. Αρχείο εισόδου για μελέτη της ροής με τη μέθοδο Lattice-Boltzmann. Το αρχείο αυτό είναι ουσιαστικά ο τρισδιάστατος δυαδικός πίνακας που δημιουργήθηκε προηγουμένως.

Κεφάλαιο 3: Υπολογισμός διαπερατότητας

Γενικά Στοιχεία

Η μελέτη της ροής ρευστών σε μέσα που παρουσιάζουν μεγάλη αταξία δομής είναι πολύ σημαντική λόγω των πολλών τεχνολογικών και περιβαλλοντικών εφαρμογών στις οποίες παίζει κεντρικό ρόλο. Για παράδειγμα η μελέτη της διαπερατότητας των πετρωμάτων του εδάφους είναι από τα πρώτα βήματα που γίνονται κατά τη μελέτη καταλληλότητας μιας περιοχής για εξόρυξη υδρογονανθράκων. Εάν υπολογισθεί ότι η διαπερατότητα είναι μικρότερη από 100md τότε μπορεί, ανάλογα με την περίπτωση πάντα, να χρειάζονται περιπλοκότερες μέθοδοι για την εκμετάλλευση του κοιτάσματος και συνεπώς παραπάνω έξοδα. Ένα άλλο παράδειγμα είναι και η μελέτη της ροής σε υπόγειους ταμειυτήρες νερού για την αποφυγή πιθανών μολύνσεων από ανθρώπινη και βιομηχανική δραστηριότητα.

Οι κλασικές τεχνικές υπολογισμού ροής οι οποίες επιλύουν τις εξισώσεις διατήρησης μάζας, ορμής και ενέργειας όπως οι εξισώσεις Navier-Stokes εμφανίζουν κάποιες δυσκολίες στη μοντελοποίηση και στην επίλυση της δυναμικής μιας ροής σε τέτοια μέσα λόγω της περίπλοκης γεωμετρίας που αυτά εμφανίζουν. Παρά τα διάφορα απλοποιητικά μοντέλα που μπορεί να εφαρμοστούν επιτυχώς σε κάποιες περιπτώσεις, τα τοιχώματα των πορωδών υλικών προκαλούν σφάλματα κατά τους υπολογισμούς και δυσκολία στον ορισμό των οριακών συνθηκών.

Lattice Boltzmann Methods

Μια οικογένεια αριθμητικών προτύπων που έχουν αναπτυχθεί και εμφανίζουν σημαντική επιτυχία στην μελέτη της ροής σε αντίστοιχες δομές είναι τα μοντέλα **Lattice Boltzmann (Lattice Boltzmann Methods-LBM)**. Ιστορικά τα μοντέλα αυτά προέκυψαν ως απόρροια της κινητικής θεωρίας αερίων που ανέπτυξε ο Αυστριακός φυσικός Ludwig Boltzmann στα τέλη του 19^{ου} αιώνα. Η γενική ιδέα της θεωρίας ήταν η μοντελοποίηση της ροής ενός ρευστού με χρήση σωματιδίων που κινούνται τυχαία στο χώρο και συγκρούονται μεταξύ τους. Η κίνηση αυτή και οι συγκρούσεις προκαλούν μεταφορά μάζας, ορμής και ενέργειας. Το μοντέλο περιγράφεται από τη συνεχή εξίσωση μεταφοράς Boltzmann (Boltzmann transport equation).

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{P}}{m} \cdot \nabla f + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}} = \left(\frac{\partial f}{\partial t} \right)_{coll} = \Omega \quad (3.013)$$

όπου:

- $f(\mathbf{x}, t)$: η συνάρτηση κατανομής σωματιδίων (particle distribution function)
- \mathbf{P} : η ορμή των σωματιδίων

- Ω : τελεστής συγκρούσεων (collision operator)
- $\mathbf{F}(\mathbf{x}, t)$: το πεδίο δυνάμεων που ασκείται στα σωματίδια του ρευστού (force field)

Η αλλαγή που γίνεται κατά τη μέθοδο LB για να διευκολύνει τους υπολογισμούς είναι ότι μειώνεται ο (μεγάλος) αριθμός των σωματιδίων ορίζοντας «πακέτα» σωματιδίων των οποίων η κίνηση περιορίζεται πάνω στους κόμβους ενός πλέγματος (lattice nodes). Έτσι η εξίσωση που πλέον περιγράφει το σύστημα ονομάζεται διακριτή εξίσωση Boltzmann (discrete Boltzmann transport equation).

Αυτή η μεθοδολογία περιγραφής της κίνησης του ρευστού παρουσιάζει σημαντικά πλεονεκτήματα κατά την επίλυση και την μοντελοποίηση της ροής καθώς με συγκεκριμένες παραδοχές που θα αναπτυχθούν στη συνέχεια απλοποιείται η αντιμετώπιση των οριακών συνθηκών στα τοιχώματα του μέσου ενώ λόγω της φύσης του υπολογιστικού κώδικα δίνεται η δυνατότητα παράλληλης επεξεργασίας (parallelization) η οποία μειώνει αισθητά τον υπολογιστικό χρόνο.

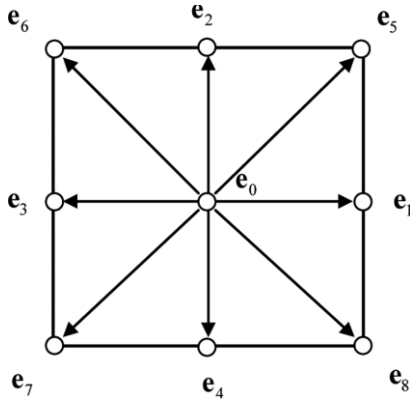
Κατά τη μέθοδο LB διακριτοποιούνται ο χώρος, ο χρόνος και η ταχύτητα (ορμή) ενώ η συμπεριφορά του ρευστού εκφράζεται από την διακριτή συνάρτηση κατανομής $f_i(\mathbf{x}, t)$ η οποία ουσιαστικά αναπαριστά την αριθμητική πυκνότητα σωματιδίων στον κόμβο με θέση \mathbf{x} , την χρονική στιγμή t , με διάνυσμα ταχύτητας \mathbf{e}_i . Δηλαδή η πυκνότητα $\rho(\mathbf{x}, t)$ και η ταχύτητα $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ δίνονται από τις εξισώσεις:

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=0}^q f_i(\mathbf{x}, t) \quad (3.014)$$

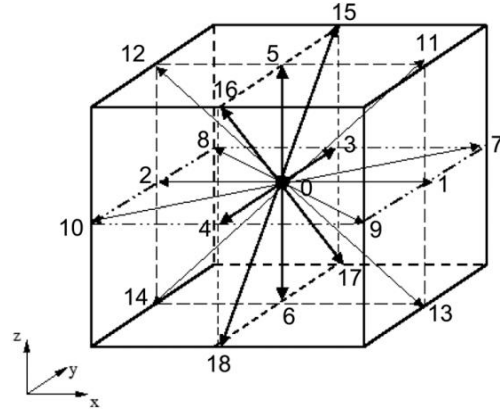
$$\rho(\mathbf{x}, t)\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=0}^q \mathbf{e}_i f_i(\mathbf{x}, t) \quad (3.015)$$

στις οποίες με q συμβολίζονται οι διακριτές διευθύνσεις που επιτρέπεται στο σωματίδιο να κινηθεί (τις διευθύνσεις του διανύσματος ταχύτητας).

Ανάλογα με το σύστημα υπό συζήτηση για τη μοντελοποίηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί κυβικό, εξαγωνικό ή και τριγωνικό πλέγμα σε 1,2 ή 3 διαστάσεις. Για την κατηγοριοποίηση των μεθόδων ανάλογα με το πλέγμα χρησιμοποιείται η κωδικοποίηση «DmQn» στην οποία το m εκφράζει τις διαστάσεις στις οποίες γίνεται η επίλυση ενώ το n είναι ο αριθμός των επιτρεπτών διευθύνσεων κίνησης. Για παράδειγμα το σύστημα D2Q9 αναφέρεται σε διδιάστατο σύστημα με 9 διευθύνσεις ταχύτητας (Σχήμα 3.1), ενώ το D3Q19 σε τρισδιάστατο σύστημα με 19 διαφορετικές διευθύνσεις ταχύτητας (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος D2Q9 (Imani et al., 2012)



Σχήμα 3.2: Σχηματική απεικόνιση του συστήματος D3Q19 (Premnath et al., 2013)

Να σημειωθεί ότι στα συστήματα αυτά όπως είναι εμφανές και από τα αντίστοιχα σχήματα η μια από τις διευθύνσεις της ταχύτητας αντιστοιχεί σε κατάσταση ηρεμίας (rest particle velocity), δηλαδή στην παραμονή του σωματιδίου στον ίδιο κόμβο. Η ύπαρξη της διεύθυνσης αυτής δεν είναι απαραίτητη και έγγυται στη επιλογή του ερευνητή.

Συγκεκριμένα για το σύστημα D3Q19 το οποίο χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία, τα διανύσματα ταχυτήτων ορίζονται ως εξής:

$$\mathbf{e}_i = \begin{cases} (0,0,0)c & i = 0 \\ (\pm 1,0,0)c \quad (0,\pm 1,0)c \quad (0,0,\pm 1)c & i = 1,2, \dots, 6 \\ (\pm 1,\pm 1,0)c \quad (\pm 1,0,\pm 1)c \quad (0,\pm 1,\pm 1)c & i = 7,8, \dots, 18 \end{cases}$$

όπου c η ταχύτητα στο πλέγμα η οποία ισούται με τον λόγο της μονάδας απόστασης πλέγματος δx προς το χρονικό βήμα δt . Άρα $c = \frac{\delta x}{\delta t}$

Η μεταβολή της συνάρτησης κατανομής σε σχέση με το χρόνο εκφράζεται από τη σχέση:

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \delta t, t + \delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = \Omega_i \quad (3.016)$$

Σύμφωνα με την προσέγγιση Bhatnagar-Gross-Krook (BGK approximation) (1954) ο τελεστής κρούσης Ω_i μπορεί να θεωρηθεί ως σταθερός ρυθμός με τον οποίο η συνάρτηση κατανομής συγκλίνει προς μια κατάλληλα επιλεγμένη συνάρτηση ισορροπίας $f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$. Συνεπώς:

$$\Omega_i = -\frac{1}{\tau_0} [f_i(\mathbf{x}, t) - f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)] \quad (3.017)$$

στην οποία η μεταβλητή τ_0 είναι ο αδιάστατος χρόνος χαλάρωσης του μοντέλου ο οποίος συσχετίζεται με το κινηματικό ιξώδες του ρευστού ν_0 μέσω της σχέσης:

$$\nu_0 = c_s^2 \delta t (\tau_0 - 0.5) \quad (3.06)$$

όπου c_s η ταχύτητα του ήχου στο πλέγμα. Για το σύστημα D3Q19 ισχύει $c_s/c = 1/\sqrt{3}$. Επίσης ο χρόνος χαλάρωσης παίρνει τιμές μεγαλύτερες από 0.5 καθώς αντίθετα δημιουργούνται προβλήματα ευστάθειας.

Η συνάρτηση κατανομής ισορροπίας με σκοπό να υπάρχει ισοτροπική υδροδυναμική συμπεριφορά επιλέγεται ως:

$$f_i^{eq}(\mathbf{x}, t) = w_i \rho(\mathbf{x}, t) \left[1 + \frac{\mathbf{e}_i \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{c_s^2} + \frac{(\mathbf{e}_i \mathbf{u}(\mathbf{x}, t))^2}{2c_s^4} - \frac{\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{2c_s^2} \right] \quad (3.07)$$

η οποία προκύπτει μετά από ανάπτυξη της συνάρτησης κατανομής Maxwell-Boltzmann μέσω αναπτύγματος Taylor δευτέρου βαθμού στον τριδιάστατο χώρο.

Οι συντελεστές βαρύτητας w_i ορίζονται για κάθε διεύθυνση ταχύτητας i ως:

$$w_i = \begin{cases} 1/3 & i = 0 \\ 1/18 & i = 1, 2, \dots, 6 \\ 1/36 & i = 7, 8, \dots, 18 \end{cases}$$

Στην περίπτωση που στο σύστημα ασκείται δύναμη πεδίου $\mathbf{F} = \rho \mathbf{g}$, όπου \mathbf{g} η επιτάχυνση λόγω της δύναμης τότε από την εξίσωση 3.04 γίνεται:

$$f_i(\mathbf{x} + \mathbf{e}_i \delta t, t + \delta t) - f_i(\mathbf{x}, t) = \Omega_i + \delta t \hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{x}, t) \quad (3.08)$$

όπου ο όρος από τον οποίο προκύπτει η ορμή $\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{x}, t)$ ορίζεται ως (Guo et al. , 2002):

$$\hat{\mathbf{F}}_i(\mathbf{x}, t) = \left(1 - \frac{1}{2\tau_0} \right) w_i \left[\frac{\mathbf{e}_i - \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{c_s^2} + \frac{\mathbf{e}_i \mathbf{u}(\mathbf{x}, t)}{c_s^4} \mathbf{e}_i \right] \cdot \mathbf{F} \quad (3.09)$$

Αντίστοιχα η εξίσωση 3.03 για τον υπολογισμό της ταχύτητας γίνεται:

$$\rho(\mathbf{x}, t) \mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \sum_{i=0}^q \mathbf{e}_i f_i(\mathbf{x}, t) + \frac{\delta t}{2} \mathbf{F} \quad (3.10)$$

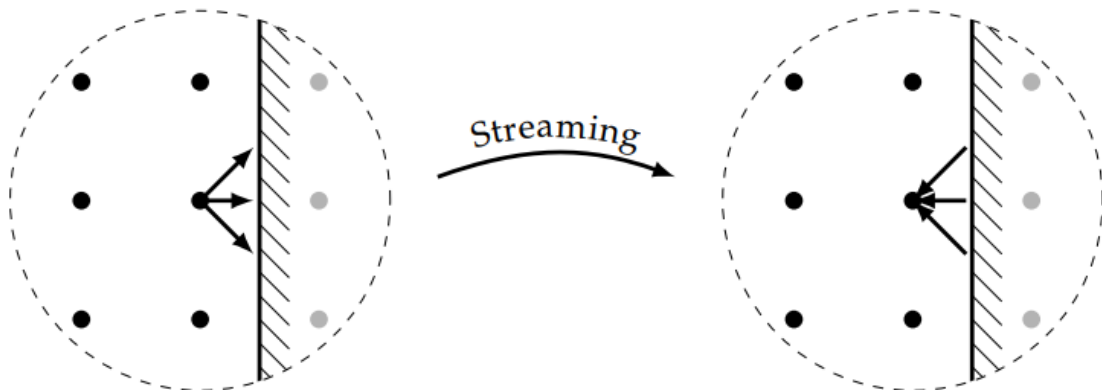
Συνοριακές Συνθήκες

Ο σωστός ορισμός των συνοριακών συνθηκών αποτελεί σημαντικό κομμάτι της ευστάθειας και της ακρίβειας κάθε υπολογιστικού μοντέλου. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου Lattice Boltzmann πρέπει οι συνοριακές συνθήκες να αντικατοπτρίζουν τις μακροσκοπικές συνοριακές συνθήκες στη διεπιφάνεια ρευστού-στερεού.

Μια από τις πιο διαδεδομένα χρησιμοποιούμενες τεχνικές για το σκοπό αυτό είναι η συνθήκη αναπήδησης στη διεπιφάνεια (bounce-back boundary conditions). Οι συνοριακές συνθήκες αναπήδησης χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μοντελοποίηση της συνθήκης μη-ολίσθησης (no slip boundary condition). Με τον όρο «αναπήδηση» αναφερόμαστε στο γεγονός ότι όταν ένα σωματίδιο κινηθεί προς κόμβο ο οποίος ανήκει σε στερεό σύνορο τότε επιστρέφει στην προηγούμενη του θέση με ίδια ταχύτητα στην αντίθετη φορά. Έτσι ολοκληρώνοντας μεταξύ t και $t+dt$ προκύπτει μηδενική ταχύτητα.

Οι κόμβοι που ανήκουν στο στερεό μπορούν να βρίσκονται είτε πάνω στο τοίχωμα είτε και μέσα στο στερεό. Στην πρώτη περίπτωση ονομάζεται on-grid συνθήκη αναπήδησης ενώ στη δεύτερη mid-grid συνθήκη (Σχήμα 3.3). Σε γενικές γραμμές οι mid-grid συνοριακές συνθήκες αναπήδησης παρουσιάζουν μεγαλύτερη ακρίβεια.

Στο μοντέλο που χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία εφαρμόζεται η οριακή συνθήκη αναπήδησης για τη μοντελοποίηση της συμπεριφοράς του ρευστού στη διεπιφάνεια όπως ορίζεται στα (Maier et al., 1998; Aidun et al., 1998).

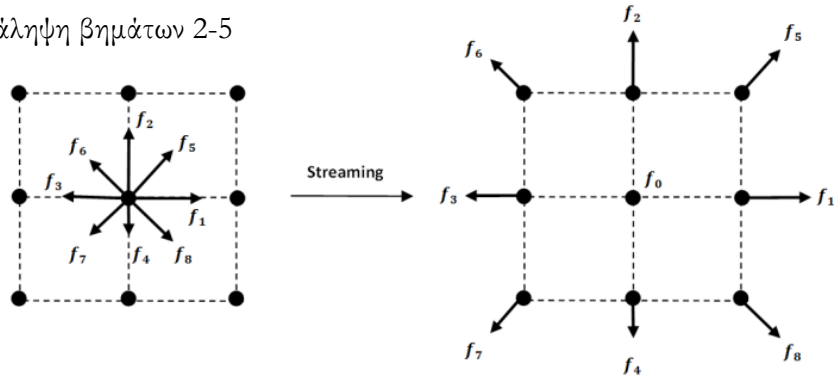


Σχήμα 3.3: Mid-grid συνθήκες αναπήδησης (Viggen, 2014)

Γενικός Αλγόριθμος Υπολογισμού

Τα γενικά βήματα του αλγόριθμου υπολογισμού της μεθόδου LB είναι:

1. Αρχικοποίηση $\rho(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$, $f_i(\mathbf{x}, t)$, $f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$
2. Βήμα ροής (Streaming step - Σχήμα 3.4):
Κίνηση των σωματιδίων σύμφωνα με τη διεύθυνση ταχύτητας στον επόμενο κόμβο
3. Υπολογισμός μακροσκοπικών παραμέτρων $\rho(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ από τις εξισώσεις 3.02 και 3.10 αντίστοιχα
4. Υπολογισμός $f_i^{eq}(\mathbf{x}, t)$ με βάση τα υπολογισμένα $\rho(\mathbf{x}, t)$, $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$
5. Βήμα κρούσης και υπολογισμός νέας $f_i(\mathbf{x}, t)$
6. Επανάληψη βημάτων 2-5



Σχήμα 3.4: Γραφική αναπαράσταση του βήματος ροής σε σύστημα D2Q9 (Bao and Meskas, 2011)

Υπολογιστική Διαδικασία και Αποτελέσματα

Η δημιουργημένη δομή που έχει παραχθεί από τον αλγόριθμο Lubachevsky-Stillinger έχει διακριτοποιηθεί μέσω του κώδικα MATLAB που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 2 με βάση μια τιμή που εκφράζει το μέγεθος του πλέγματος (lattice resolution). Ο τρισδιάστατος δυαδικός πίνακας που δημιουργείται αναπαριστά το μέσο και εισάγεται σε αλγόριθμο Lattice Boltzmann που έχει αναπτυχθεί από ερευνητές του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» (Psihogios et al., 2007).

Για τους υπολογισμούς χρησιμοποιήθηκαν πλέγματα με διαστάσεις 400^3 και δύναμη πεδίου $\mathbf{F} = 10^{-8} \frac{\delta x}{\delta t^2}$. Η διαπερατότητα υπολογίζεται και στις 3 διευθύνσεις του χώρου. Υπενθυμίζεται ότι η διαπερατότητα είναι ιδιότητα η οποία εξαρτάται μόνο από τη δομή του μέσου αρκεί η ροή να είναι έρπουσα $Re \ll 1$, το οποίο εξασφαλίζεται από τον αλγόριθμο. Για να μετατραπούν οι μονάδες της διαπερατότητας από «μονάδες πλέγματος» (δx) σε φυσικές μονάδες του συστήματος αρκεί να οριστεί κατά το δοκούν μια ισότητα για το δx . Αν για παράδειγμα $k = 1.5$ και ορίσουμε $\delta x = 10\mu m$ τότε:

$$k_{phys} = k(\delta x^2) = 1.5 \cdot 100\mu m^2 = 150\mu m^2$$

Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.1:

Πίνακας 3.1: Αποτελέσματα μεθόδου LB για διαπερατότητα

n2/n1	0					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.360	1.790	1.780	1.740	1.770	2.8%
Seed2	0.360	1.780	1.470	1.630	1.627	17.4%
Seed3	0.360	1.820	1.810	1.700	1.777	6.6%
Μέση Τιμή	0.360	1.797	1.687	1.690	1.724	
n2/n1	0.3					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.331	1.567	1.001	1.518	1.362	36.1%
Seed2	0.301	0.893	0.777	0.738	0.803	17.3%
Seed3	0.315	1.308	1.140	1.164	1.204	12.9%
Seed4	0.317	1.076	1.004	0.939	1.006	12.7%
Μέση Τιμή	0.316	1.211	0.980	1.090	1.094	
n2/n1	1					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.346	1.433	1.439	1.376	1.416	4.3%
Seed2	0.316	0.959	0.885	0.922	0.922	7.6%
Seed3	0.344	1.364	1.464	1.395	1.408	4.7%
Seed4	0.352	1.408	1.528	1.554	1.497	-1.7%
Μέση Τιμή	0.340	1.291	1.329	1.312	1.311	
n2/n1	3					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.316	0.802	0.829	0.798	0.810	3.7%
Seed2	0.321	0.968	1.030	0.926	0.974	10.1%
Seed3	0.344	1.265	1.260	1.180	1.235	6.7%
Seed4	0.340	1.132	1.148	1.144	1.141	0.3%
Μέση Τιμή	0.330	1.042	1.067	1.012	1.040	
n2/n1	9					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.319	0.611	0.615	0.609	0.612	1.0%
Seed2	0.317	0.646	0.646	0.652	0.648	0.0%
Seed3	0.316	0.593	0.622	0.624	0.613	-0.4%
Μέση Τιμή	0.317	0.617	0.628	0.629	0.624	
n2/n1	12					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.306	0.478	0.452	0.473	0.468	5.4%
Seed2	0.316	0.545	0.545	0.551	0.547	0.0%
Seed3	0.317	0.537	0.555	0.535	0.542	3.7%

Seed4	0.311	0.546	0.542	0.533	0.540	2.4%
Μέση Τιμή	0.313	0.526	0.524	0.523	0.524	
n2/n1	50					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.227	0.074	0.071	0.072	0.072	4.1%
Seed2	0.224	0.070	0.070	0.070	0.070	0.7%
Seed3	0.226	0.071	0.070	0.074	0.072	1.9%
Μέση Τιμή	0.225	0.072	0.070	0.072	0.071	
n2/n1	511					
	Πορώδες	k_x	k_y	k_z	Μέση Τιμή	Μέγ. Απόκλιση
Seed1	0.324	0.066	0.068	0.067	0.067	1.3%
Seed2	0.324	0.067	0.067	0.065	0.066	4.0%
Seed3	0.323	0.063	0.064	0.065	0.064	-1.4%
Μέση Τιμή	0.323	0.065	0.066	0.065	0.066	

Από τα αποτελέσματα προκύπτουν αρχικά διάφορα συμπεράσματα. Στο προηγούμενο κεφάλαιο είχε αναφερθεί ότι η δομή που προέκυψε στο δεύτερο σύστημα με μονοδιασπορά διαμέτρων (Σχήμα 2.17) μοιάζει να έχει κρυσταλλικό χαρακτήρα. Μια τέτοια δομή με πορώδες 0.36 αναμένεται να είναι ανισότροπη καθώς δημιουργούνται τοπικές ανομοιογένειες που επιτρέπουν την τιμή αυτή του πορώδους. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη της ροής καθώς ο συντελεστής διαπερατότητας στις 3 διευθύνσεις του χώρου παρουσιάζει μεγάλη απόκλιση.

Για αριθμητική αναλογία σφαιρών $\nu = 0.3$ παρατηρείται αρκετά μεγάλη διαφορά στα πορώδη των τελικών γεωμετριών. Παράλληλα όλα εμφανίζουν ανισότροπο χαρακτήρα όσον αφορά τον συντελεστή διαπερατότητας. Εικάζεται ότι για την αριθμητική αναλογία αυτή κάποιες μικρές σφαίρες «κολλάνε» σε σημεία που εμποδίζουν τις μεγαλύτερες να πλησιάσουν προοιωνώντας έτσι τοπικές ανομοιογένειες που οδηγούν σε διαφορετικά πορώδη και ανισοτροπία.

Για τις αναλογίες $\nu = 1, 3$ παρατηρείται ότι τα συστήματα είναι σχετικά ισότροπα αλλά και πάλι εμφανίζουν διαφορές στα πορώδη. Για τις μεγαλύτερες αναλογίες τα πορώδη και οι διαπερατότητες μεταξύ των όμοιων συστημάτων συγκλίνουν σημαντικά. Σε γενικές γραμμές τα συστήματα με ίδιο πορώδες και ίδια αναλογία ν εμφανίζουν και ίδια διαπερατότητα.

Οι δομές που έχουν δημιουργηθεί έχουν σταθερό συνολικό αριθμό σφαιρών (512). Λόγω της αύξησης του αριθμού μικρότερων σφαιριδίων και του διαφορετικού πορώδους, οι ακτίνες των σφαιριδίων αλλάζουν από κλίση σε κλίση έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το πορώδες. Συνεπώς για μία κλίση με αναλογία 50:1 τα μικρά σφαιρίδια έχουν ακτίνα πολύ μεγαλύτερη από την ακτίνα τους σε αναλογία 0.3:1. Για να έχει ουσιαστικό νόημα η σύγκριση της διαπερατότητας μεταξύ των διαφορετικών αναλογιών, πρέπει τα σφαιρίδια (και τα μεγάλα και τα μικρά) να έχουν σταθερό μέγεθος. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα στη συγκεκριμένη περίπτωση επίλυσης με Lattice Boltzmann, καθώς μπορεί να οριστεί ελεύθερα το δx για κάθε διαφορετική κλίση. Χρησιμοποιείται ως σφαιρίδιο αναφοράς ένα σφαιρίδιο του μονοδιάσπαρτου συστήματος με

πορώδες 0.36 και επιλέγεται κατάλληλα το δx σε κάθε περίπτωση έτσι ώστε τα μεγέθη των σφαιριδίων της κλίνης να είναι συνεπή μεταξύ τους.

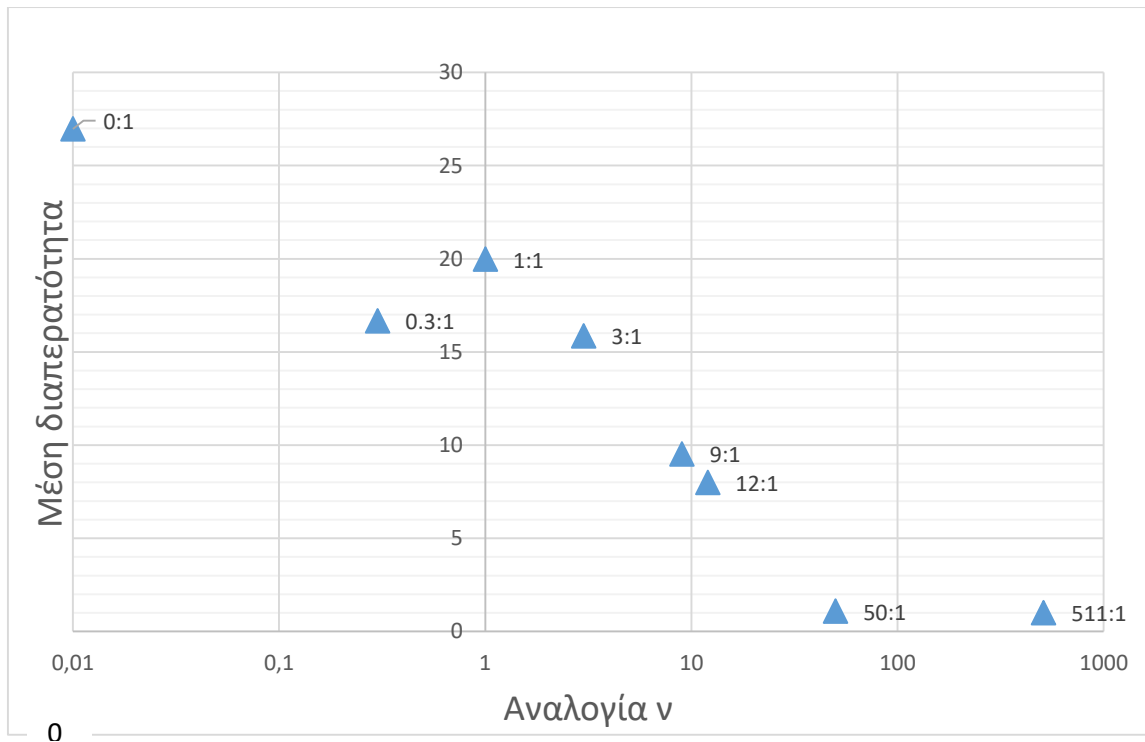
Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το πρότυπο Lattice Boltzmann για τη μονοδιασπορά σφαιριδίων μπορούν να συγκριθούν με την θεωρητική εκτίμηση της διαπερατότητας σε κλίνη σφαιριδίων που προκύπτει από την εξίσωση Kozeny-Carman (εξίσωση 1.21). Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2: Σύγκριση υπολογισμού συντελεστή διαπερατότητας μέσω LB και Kozeny-Carman

	Πορώδες	1-e	kozeny	LB	error %
Seed1	0.36	0.64	1.809	1.77	2%
Seed2	0.36	0.64	1.809	1.626667	10%
Seed3	0.36	0.64	1.809	1.776667	2%

Είναι εμφανές ότι υπάρχει εξαιρετική συμφωνία των αποτελεσμάτων με τη θεωρητική σχέση. Συνεπώς επιβεβαιώνεται η ακρίβεια των υπολογισμών του εργαλείου. Η μεγαλύτερη απόκλιση για το δεύτερο σύστημα (Seed2) οφείλεται στην ανισοτροπία που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Στο Σχήμα 3.5 εμφανίζεται η σχέση μεταξύ μέσης διαπερατότητας και αριθμητικής αναλογίας σφαιρών. Σημειώνεται ότι ο άξονας x είναι λογαριθμικός και ότι τα αποτελέσματα έχουν κανονικοποιηθεί με βάση τη μικρότερη τιμή.



Σχήμα 3.5: Σχέση μέσης διαπερατότητας και αριθμητικής αναλογίας μικρών σφαιρών

Στο αριστερό άκρο του Σχήματος 3.5 για αναλογία 0 είναι το μονοδιάσπαρτο σύστημα μεγάλων σφαιριδίων του οποίου η διαπερατότητα μπορεί να υπολογιστεί εύκολα από την εξίσωση Kozeny-Carman ενώ στο δεξί άκρο η κλίση με αναλογία 511:1 (δηλαδή 1 μεγάλη σφαίρα και 511 μικρές) τείνει στην τιμή που προβλέπεται από την ίδια εξίσωση για την κλίση των μικρών σφαιριδίων.

Εξαιτίας του λόγου των ακτινών των δύο ειδών σφαιριδίων για ίδια τιμή πορώδους η διαπερατότητα πρέπει να είναι περίπου 25 φορές μικρότερη στην περίπτωση των μικρών σφαιριδίων (λόγω του τετραγώνου της διαμέτρου στην εξίσωση Kozeny-Carman). Στη συγκεκριμένη περίπτωση παρατηρήθηκε ότι υπάρχει μια μικρή σχετικά απόκλιση από τη θεωρητική τιμή καθώς το πορώδες δεν είναι ίδιο μεταξύ των δύο ακραίων περιπτώσεων (0.36 και 0.323 αντίστοιχα).

Σε αντίστοιχο υπολογισμό που έγινε μεταξύ μονοδιάσπαρτης κλίσης σφαιριδίων μικρής και μεγάλης ακτίνας, ίδιου πορώδους (0.36) παρατηρήθηκε και πάλι απόκλιση από τη θεωρητική τιμή της τάξης του 25%. Η απόκλιση αυτή οφείλεται στην ύπαρξη του ενός μεγάλου σφαιριδίου μέσα στα μικρότερα (όπως εμφανίζεται στο Σχήμα 2.24). Ουσιαστικά παίζει το ρόλο μικροετερογένειας στην κλίση που οδηγεί στην απόκλιση αυτή.

Μεγάλο ενδιαφέρον για την παρούσα εργασία εμφανίζει η συμπεριφορά της διαπερατότητας ανάμεσα στις δύο ακραίες αυτές περιπτώσεις. Παρατηρείται μη γραμμική συμπεριφορά για τις ενδιάμεσες αναλογίες μικρών σφαιριδίων η οποία οφείλεται στην ύπαρξη των μικρότερων σφαιριδίων μέσα στην κλίση.

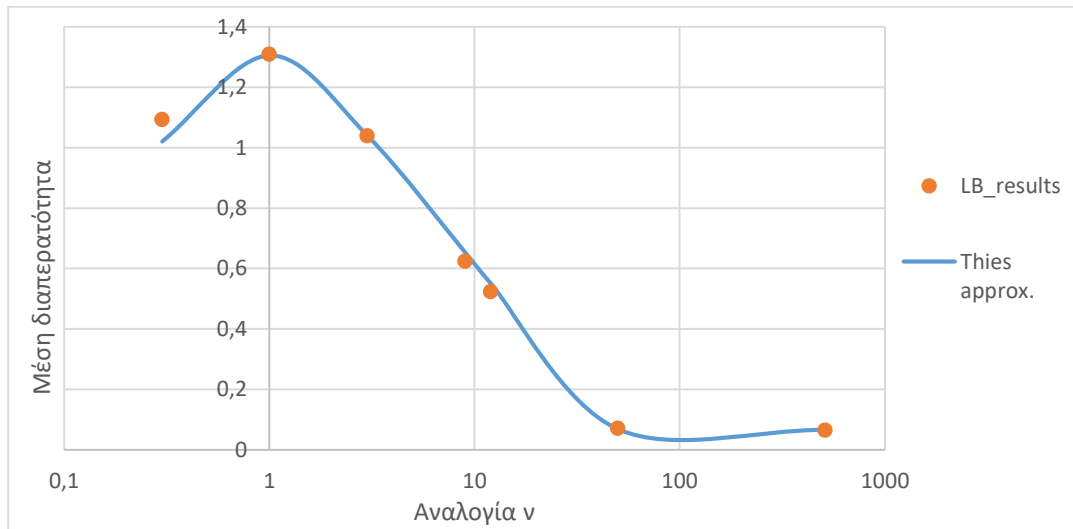
Όπως είναι λογικό αυξάνοντας το ν , μειώνεται το μέσο πορώδες και συνεπώς η διαπερατότητα. Για την αναλογία $\nu = 1$ παρατηρείται μικρή αύξηση η οποία συνάδει με το γεγονός ότι υπάρχει τοπική αύξηση του πορώδους όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο Κεφάλαιο.

Για την περίπτωση των συστημάτων που περιέχουν δεύτερη χαρακτηριστική διάμετρο σφαιρών τα αποτελέσματα συγκρίνονται με το προτεινόμενο μοντέλο τροποποίησης της Kozeny-Carman (Thies-Weesie and Philipse, 1994) που αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 1 (εξίσωση 1.26). Τα αποτελέσματα παρατίθενται στον Πίνακα 3.3 και στο Σχήμα 3.6:

Πίνακας 3.3: Σύγκριση υπολογισμού συντελεστή διαπερατότητας μέσω LB και τροποποίησης Thies

0.3	φ	1- φ	k_thies	K_LB	Απόκλιση
Seed1	0.331	0.669	1.215	1.362	11%
Seed2	0.301	0.699	0.841	0.803	5%
Seed3	0.315	0.685	1.000	1.204	17%
Seed4	0.317	0.683	1.026	1.006	2%
Μέση Τιμή	0.316	0.684	1.021	1.094	9%
1	φ	1- φ	k_thies	K_LB	Απόκλιση
Seed1	0.346	0.654	1.387	1.416	2%
Seed2	0.316	0.684	0.974	0.922	6%
Seed3	0.344	0.656	1.360	1.408	3%
Seed4	0.352	0.648	1.501	1.497	0%
Μέση Τιμή	0.340	0.660	1.305	1.311	3%

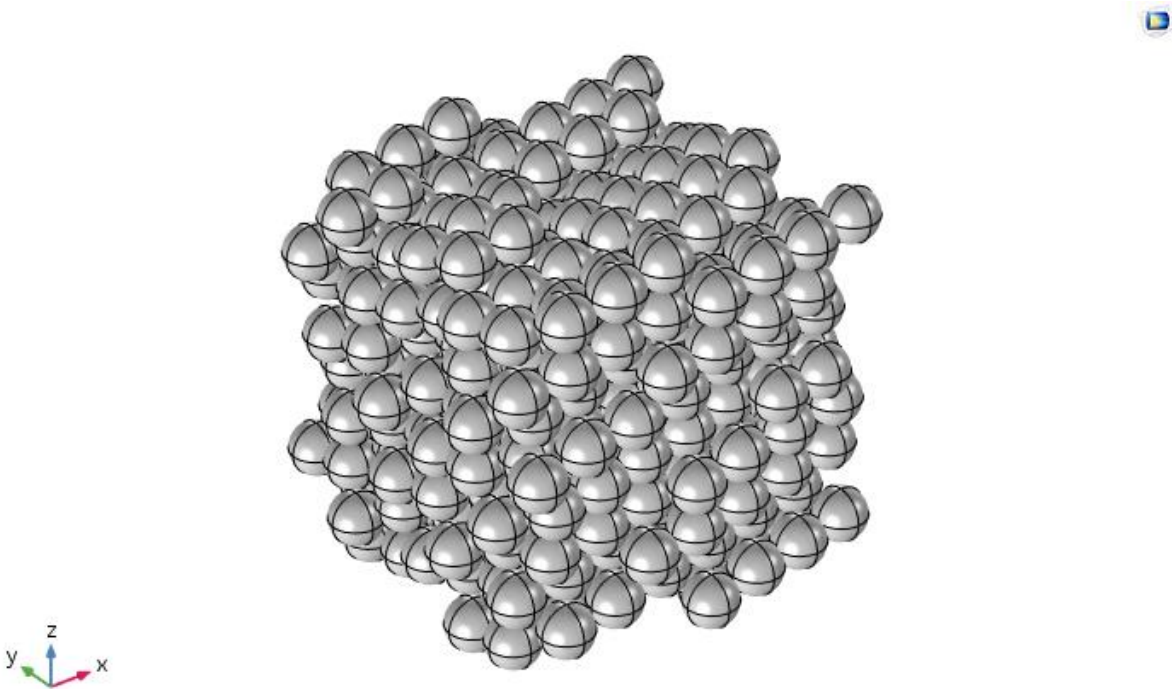
3	φ	1- φ	k_thies	K_LB	Απόκλιση
Seed1	0.316	0.684	0.861	0.810	6%
Seed2	0.321	0.679	0.916	0.974	6%
Seed3	0.344	0.656	1.221	1.235	1%
Seed4	0.340	0.660	1.163	1.141	2%
Μέση Τιμή	0.330	0.670	1.040	1.040	4%
9	φ	1- φ	k_thies	K_LB	Απόκλιση
Seed1	0.319	0.681	0.654	0.612	7%
Seed2	0.317	0.683	0.654	0.648	1%
Seed3	0.316	0.684	0.651	0.613	6%
Μέση Τιμή	0.317	0.683	0.653	0.624	5%
12	φ	1- φ	k_thies	K_LB	Απόκλιση
Seed1	0.306	0.694	0.504	0.468	8%
Seed2	0.316	0.684	0.581	0.547	6%
Seed3	0.317	0.683	0.575	0.542	6%
Seed4	0.311	0.689	0.542	0.540	0%
Μέση Τιμή	0.313	0.687	0.551	0.524	5%
50	φ	1- φ	k_thies	K_LB	Απόκλιση
Seed1	0.227	0.773	0.070	0.072	4%
Seed2	0.224	0.776	0.067	0.070	5%
Seed3	0.226	0.774	0.069	0.072	4%
Μέση Τιμή	0.225	0.775	0.068	0.071	4%
511	φ	1- φ	k_thies	K_LB	Απόκλιση
Seed1	0.324	0.676	0.064	0.067	4%
Seed2	0.324	0.676	0.064	0.066	3%
Seed3	0.323	0.677	0.063	0.064	1%
Μέση Τιμή	0.323	0.677	0.064	0.066	3%



Σχήμα 3.6: Σύγκριση υπολογισμού συντελεστή διαπερατότητας μέσω LB και τροποποίησης Thies

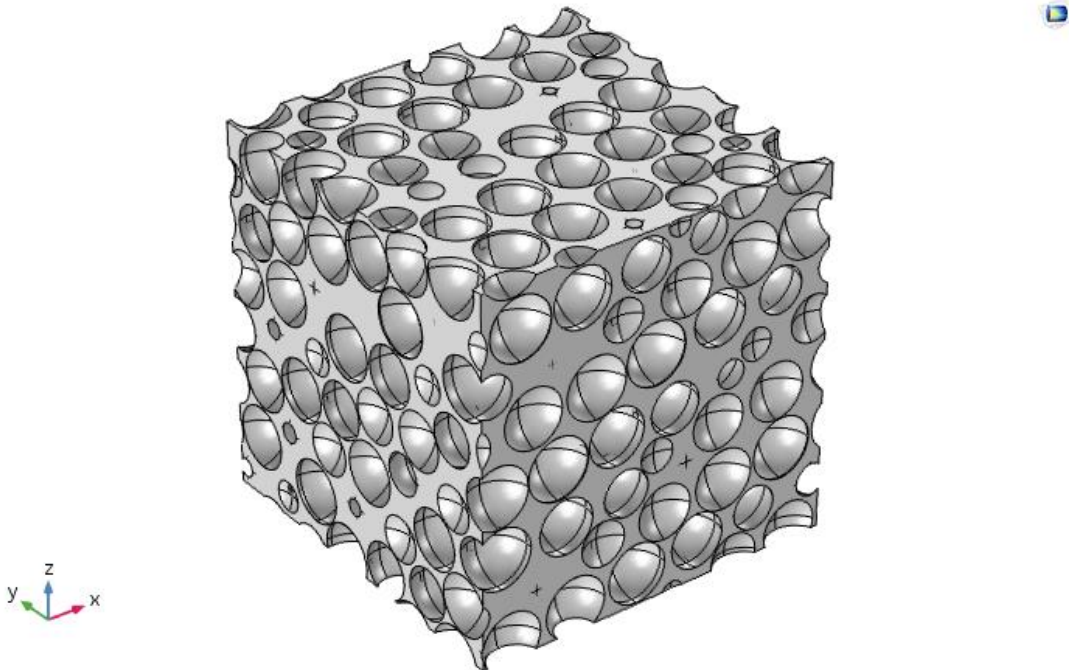
Είναι εμφανές ότι σε γενικές γραμμές η τροποποιημένη εξίσωση Kozeny-Carman των Thies και Philipse εκφράζει ικανοποιητικά τη διαπερατότητα και υπάρχει συμφωνία μεταξύ των υπολογισμών. Να σημειωθεί ότι η συνεχής καμπύλη είναι διπαραμετρική και εξαρτάται από το πορώδες της δομής αλλά και τον «τροποποιημένο όρο» της εξίσωσης.

Ο υπολογισμός της διαπερατότητας του μέσου, καθώς και ο υπολογισμός ιδιοτήτων της ροής μπορούν να γίνουν και με τη χρήση του υπολογιστικού εργαλείου Comsol Multiphysics. Το πρώτο βήμα είναι η εισαγωγή της δημιουργημένης γεωμετρίας στο περιβάλλον του λογισμικού. Ο κώδικας Matlab που χρησιμοποιήθηκε προηγουμένως για τη δημιουργία του πλέγματος Lattice Boltzmann παράγει ακόμα ένα αρχείο το οποίο εμπεριέχει τις συντεταγμένες των σφαιρών που χρησιμοποιούνται για το περιοδικό στοίβαγμα καθώς και τις ακτίνες τους. Μέσω κώδικα που δημιουργήθηκε και του εργαλείου LiveLink for Matlab του Comsol εισάγονται οι σφαίρες στο λογισμικό όπως φαίνεται στο Σχήμα 3.7:



Σχήμα 3.7: Εισαγωγή σφαιρών στο Comsol Multiphysics

Το Comsol για να επιλύσει τη ροή χρειάζεται το χωρίο μέσα στο οποίο θα κινείται το ρευστό. Συνεπώς δημιουργώντας κύβο με τις κατάλληλες διαστάσεις και αφαιρώντας το υλικό των σφαιρών προκύπτει το τελικό τρισδιάστατο περιοδικό χωρίο το οποίο αποτελεί τον ελεύθερο χώρο στον οποίο μπορεί το ρευστό να κινηθεί. Το τελικό χωρίο που προκύπτει από το σύστημα σφαιρών του Σχήματος 3.7 παρουσιάζεται στο Σχήμα 3.8:



Σχήμα 3.8: Χωρίο επίλυσης ροής Comsol Multiphysics

Στη συνέχεια ορίζονται οι κατάλληλες συνθήκες έτσι ώστε η ροή που εμφανίζεται στους πόρους της δομής να είναι έρπουσα με κατάλληλη επιλογή των ιδιοτήτων της ροής (πχ. ιξώδες ρευστού). Μπορεί είτε να οριστεί συγκεκριμένη διαφορά πίεσης ως πηγή ορμής του ρευστού ή κάποιο δυναμικό πεδίο (πχ. βαρυτικό) σε οποιαδήποτε επιθυμητή διεύθυνση.

Το επόμενο βήμα είναι η δημιουργία του πλέγματος (mesh) πάνω στο οποίο επιλύονται οι εξισώσεις Navier-Stokes. Στο σημείο αυτό συχνά εμφανίζονται δυσκολίες καθώς λόγω της φύσης της γεωμετρίας εμφανίζονται κανάλια με μεγάλη διαφορά μεγέθους το οποίο προκαλεί ανομοιομορφίες στο πλέγμα που μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα σύγκλισης. Συνεπώς απαιτεί μεγάλη προσοχή τόσο όσον αφορά τη δομή όσο και την πυκνότητα.

Μετά την επίλυση του συστήματος και τον υπολογισμό της ροής η διαπερατότητα μπορεί να υπολογιστεί με χρήση του ν .Darcy καθώς όλες οι υπόλοιπες μεταβλητές μπορούν εύκολα να υπολογιστούν.

Έγινε δοκιμή χρήσης του λογισμικού για υπολογισμό του συντελεστή διαπερατότητας σε δομή 256 σφαιρών ίδιας διαμέτρου. Στη συνέχεια υπολογίστηκε ο θεωρητικός συντελεστής διαπερατότητας από την εξίσωση Kozeny-Carman και υπολογίστηκε από τον αλγόριθμο Lattice Boltzmann. Τα αποτελέσματα της δοκιμής παρατίθενται στον Πίνακα 3.4:

Πίνακας 3.4: Σύγκριση αποτελεσμάτων δοκιμής υπολογισμού συντελεστή διαπερατότητας μέσω Comsol

n2/n1	0	K (μm ²)		
D(μm)	16.975	Kozeny-Carman	Comsol	LB
Πορώδες	0.34713	0.157	0.158	0.155

Παρατηρείται ότι εμφανίζεται πλήρης συμφωνία μεταξύ των μεθόδων. Παρ' όλα αυτά στην περίπτωση συστήματος με δεύτερο χαρακτηριστικό μήκος διαμέτρου είναι σημαντικό το πλέγμα να είναι αρκετά πυκνό καθώς πρέπει να επιλυθεί η ροή με επαρκή ακρίβεια στα μικρότερα κανάλια. Αυτό οδηγεί σε μεγάλη αύξηση του υπολογιστικού χρόνου που μπορεί να καθιστά τη χρήση του εργαλείου ασύμφορη.

Κεφάλαιο 4: Υδροδυναμική διασπορά

Πριν υπολογιστούν οι ιδιότητες μεταφοράς μάζας σε πιο περίπλοκα συστήματα, όπως μια κλίνη μικροσφαιριδίων, θα ήταν δόκιμο να μελετηθεί ένα απλούστερο σύστημα. Στο παρόν κεφάλαιο συνοψίζονται οι διάφοροι μηχανισμοί και τα διάφορα μοντέλα μεταφοράς μάζας ενός διαλύματος Νευτωνικού ρευστού το οποίο περιέχει μια διαλυμένη ουσία (στερεό, υγρό ή αέριο) σε πλήρη ανάμειξη. Σημασία για το υπό μελέτη σύστημα έχει το τελικό διάλυμα να είναι Νευτωνικό ανεξάρτητα από τις ρεολογικές ιδιότητες του διαλύτη και της διαλυμένης ουσίας. Γίνεται η παραδοχή ότι οι ιδιότητες είναι ανεξάρτητες της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας (γεγονός που τυπικά ισχύει για αραιά διαλύματα).

Στη συνέχεια χρησιμοποιώντας τα εργαλεία του εμπορικού λογισμικού Comsol Multiphysics αναπαρίσταται η ροή σε έναν απλό σωλήνα και θα υπολογίζονται οι συντελεστές υδροδυναμικής διασποράς (hydrodynamic dispersion) με βάση το πεδίο ταχύτητας και ο συντελεστής μοριακής διάχυσης (diffusion). Τέλος τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τους θεωρητικά υπολογισμένους συντελεστές με βάση το μοντέλο Taylor-Aris.

Μηχανισμοί μεταφοράς μάζας

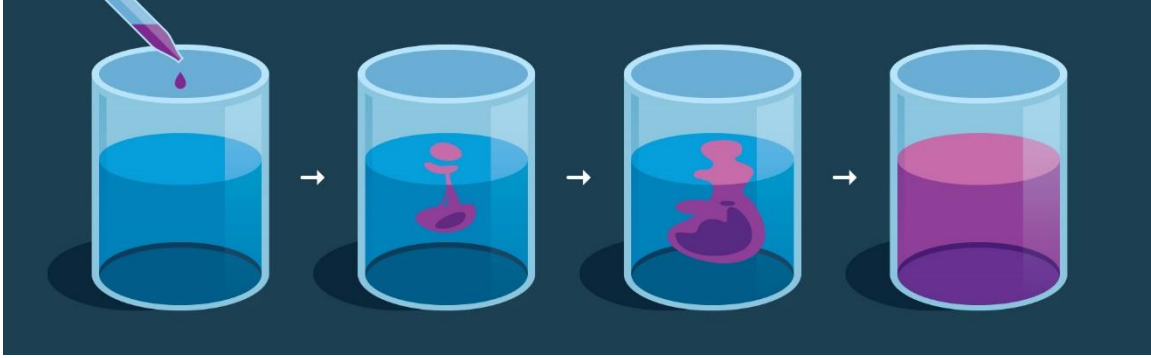
Ο όρος «μεταφορά μάζας» (mass transfer) αναφέρεται στην σχετική κίνηση ενός χημικού είδους μέσα σε ένα σύστημα το οποίο μπορεί να περιέχει δύο ή και περισσότερα χημικά είδη. Η κίνηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην ύπαρξη βαθμίδας συγκέντρωσης του είδους, σε μακροσκοπική ροή του συστήματος ή σε συνδυασμό τους. Συνεπώς οι κύριοι μηχανισμοί μεταφοράς μάζας είναι δύο:

- **Μοριακή Διάχυση** (Molecular Diffusion)
- **Συναγωγή** (Convection)

Η διαφορά τους έγκειται στην ύπαρξη ή μη μακροσκοπικής κίνησης ρευστού η οποία προκαλεί μεταφορά μάζας προς την κατεύθυνση της ροής.

Μοριακή διάχυση

Ο όρος «μοριακή διάχυση» αναφέρεται συνήθως στην μεταφορά μορίων ενός χημικού είδους μέσα σε ένα διάλυμα από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε περιοχή χαμηλότερης χωρίς να υπάρχει μακροσκοπική ροή του ρευστού. Ένα εύκολο αντιληπτό παράδειγμα μοριακής διάχυσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.1 . Μια σταγόνα ενός ιχνηθέτη (υδατοδιαλυτό χρώμα) εισάγεται σε ένα ποτήρι νερό και χωρίς κάποια μηχανική ανάδευση διαχέεται σε όλο τον όγκο του μέσου καταλήγοντας έτσι μετά από κάποιο χρονικό διάστημα σε ισορροπία αλλάζοντας το χρώμα του συνόλου του διαλύματος.



Σχήμα 4.1: Παράδειγμα μοριακής διάχυσης ιχνηθέτη
 (<https://www.visionlearning.com/en/library/Chemistry/1/Diffusion-I/216>)

Από θερμοδυναμικής σκοπιάς η διάχυση είναι μια κίνηση μορίων η οποία οφείλεται στην βαθμίδα χημικού δυναμικού στο διάλυμα. Αν το διάλυμα θεωρηθεί ιδανικό τότε το χημικό δυναμικό δίνεται από την εξίσωση:

$$\mu = \mu^o + RT \ln c \quad (4.018)$$

Μια δύναμη F ίση με την αρνητική βαθμίδα του χημικού δυναμικού προκαλεί την κίνηση του είδους από μια περιοχή υψηλού δυναμικού σε περιοχή χαμηλότερου δυναμικού. Συνεπώς προκύπτει:

$$F = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (4.019)$$

Αν μελετηθεί η κίνηση ενός μορίου τότε η δύναμη αυτή ισούται με την ταχύτητα u πολλαπλασιασμένη με τον συντελεστή τριβής f . Εφόσον έχει να κάνει με ένα μόνο μόριο τότε επίσης διαιρείται η παραπάνω εξίσωση με τον αριθμό **Avogadro** N_A . Τελικά προκύπτει η εξίσωση:

$$fu = -\frac{RT}{N_A c} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.020)$$

η οποία μπορεί να γραφεί και αλλιώς ως:

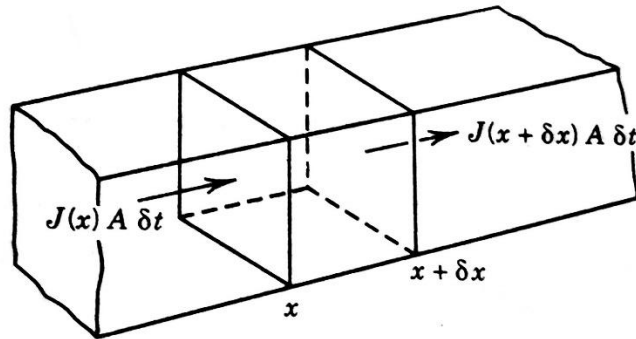
$$cu = -\frac{RT}{N_A f} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.021)$$

Η εξίσωση αυτή αντιστοιχεί στον **πρώτο νόμο του Fick** για τη διάχυση:

$$J = -D_{mol} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.022)$$

όπου J είναι η ροή, D_{mol} ο συντελεστής μοριακής διάχυσης και $\frac{\partial c}{\partial x}$ η βαθμίδα γραμμομοριακής συγκέντρωσης.

Σε γενικές γραμμές στα προβλήματα διάχυσης και μεταφοράς μάζας συνήθως η ροή J δεν είναι μια ιδιότητα η οποία μπορεί να μετρηθεί με άμεσο τρόπο. Τις περισσότερες φορές αυτό που μετράται είναι η συγκέντρωση ενός χημικού είδους σε διάφορα σημεία του συστήματος. Εφόσον ισχύει ότι η μάζα διατηρείται τότε σημαίνει ότι οποιαδήποτε αλλαγή της συγκέντρωσης σε έναν χώρο οφείλεται στη διαφορά της ποσότητας που φεύγει από τον όγκο αυτό με αυτή που εισέρχεται. Για τη σύνδεση της ροής με την αλλαγή στην συγκέντρωση μπορεί να συμβάλει το Σχήμα 4.2:



Σχήμα 4.2: Όγκος ελέγχου για μελέτη μεταφοράς μάζας (Silbey et al. , 2005)

Η ροή της διαλυμένης ουσίας γίνεται στον άξονα x ως «ομοιόμορφο πακέτο» με εμβαδό διατομής ίσο με A . Πρέπει να υπολογισθεί η αλλαγή στην συγκέντρωση στην μικρή περιοχή πλάτους δx . Η ποσότητα ουσίας που εισέρχεται στο χώρο από το σημείο x για χρονική διάρκεια δt ισούται με $J(x)A\delta t$ ενώ η ποσότητα που εξέρχεται από το σημείο $(x + \delta x)$ την ίδια χρονική διάρκεια ισούται με $J(x + \delta x)A\delta t$. Η αλλαγή της ποσότητας υλικού στο συγκεκριμένο χώρο υπολογίζεται εύκολα από τη διαφορά αυτών των δύο μεγεθών:

$$A\delta c\delta x = JA\delta t - \left(J + \frac{\partial J}{\partial x} \delta x \right) A\delta t = -\frac{\partial J}{\partial x} A\delta x\delta t \quad (4.023)$$

Στο όριο για το οποίο οι χρόνοι και οι αποστάσεις είναι πολύ μικρές προκύπτει:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (4.024)$$

Η οποία ονομάζεται και **εξίσωση συνέχειας**. Ουσιαστικά συσχετίζει την αλλαγή της συγκέντρωσης στο σημείο x με την αλλαγή της ροής με την απόσταση. Στην εξίσωση αυτή αντικαθίσταται ο πρώτος νόμος του Fick (εξίσωση 4.05):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D_{mol} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.025)$$

Εάν ο συντελεστής διάχυσης D είναι επίσης ανεξάρτητος της συγκέντρωσης και της απόστασης τότε προκύπτει η εξίσωση:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{mol} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (4.026)$$

Η εξίσωση αυτή ονομάζεται **δεύτερος νόμος του Fick**.

Συναγωγή και Γενικευμένη εξίσωση διάχυσης

Όταν η μετακίνηση σωματιδίων οφείλεται σε μακροσκοπική κίνηση ρευμάτων του ρευστού τότε το φαινόμενο ονομάζεται συναγωγή της ουσίας. Αν αγνοηθεί η επιρροή της μοριακής διάχυσης και δοθεί προσοχή μόνο στην κίνηση διαλυμένης ουσίας λόγω της ταχύτητας u του ρευστού τότε μπορεί εύκολα να υπολογιστεί η σχέση:

$$J = \frac{cAu\Delta t}{A\Delta t} = cu \quad (4.27)$$

Με αντίστοιχο τρόπο όπως και πριν μπορεί να υπολογιστεί η αλλαγή της συγκέντρωσης λόγω της ροής σε ένα σημείο του χώρου:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.28)$$

Τελικά στην περίπτωση που οι δύο δράσεις (μοριακή διάχυση και συναγωγή) να συμβαίνουν ταυτόχρονα τότε προκύπτει η γενικευμένη εξίσωση διάχυσης σε μονοδιάστατες καρτεσιανές συντεταγμένες:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{mol} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.29)$$

Όπως θα δειχθεί και στη συνέχεια ο συνήθης τρόπος υπολογισμού του συντελεστή διάχυσης D πειραματικά είναι η εισαγωγή «μετώπου» διαλυμένης ουσίας για ένα μικρό χρονικό διάστημα και στη συνέχεια ο υπολογισμός γίνεται με βάση τις πειραματικές καμπύλες τύπου απόστασης-συγκέντρωσης σε συγκεκριμένο χρόνο.

Αναμειξιμη εκτόπιση και υδροδυναμική διασπορά

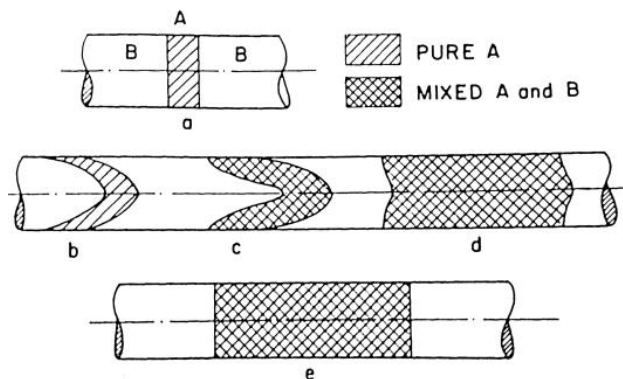
Όταν δύο μη αναμειξιμα ρευστά εισάγονται στον ίδιο σωλήνα τότε τείνουν να δημιουργούν ξεχωριστά «κανάλια» μέσα στον αγωγό στα οποία κινούνται. Σε πολλές βιομηχανικές και τεχνολογικές διεργασίες απαιτούνται τρόποι για να αφαιρεθεί ένα ρευστό από μια πολύπλοκη δομή (πχ. ένα πορώδες υλικό). Τέτοια παραδείγματα εμφανίζονται σε τομείς όπως η μηχανική ταμιευτήρων νερού και πετρελαίου (πχ δευτερογενής ανάκτηση), η μελέτη ιδιοτήτων πετρωμάτων και η χρωματογραφία. Όταν το εκτοπίζον ρευστό που χρησιμοποιείται για το σκοπό αυτό δεν εμφανίζει αναμειξιμότητα με το άλλο τότε η εκτόπιση τείνει να μην είναι πλήρης και υπάρχουν, ειδικά σε περίπλοκες δομές όπως ένα πορώδες υλικό, σημεία στα οποία λόγω διαφόρων φαινομένων (πχ διαφορά διαβρεκτικότητας) υπάρχει παγίδευση υλικού.

Για να αποφευχθεί το φαινόμενο αυτό γίνεται η χρήση ζευγών αναμειξιμων ρευστών. Στην περίπτωση αυτή η ανάμειξη η οποία γίνεται μεταξύ των δύο ρευστών (η οποία αποκαλείται «υδροδυναμική διασπορά») μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη απομάκρυνση του ζητούμενου ρευστού. Συνεπώς αξίζει να μελετηθεί η συμπεριφορά ενός τέτοιου συστήματος.

Διασπορά κατά τη ροή σε τριχοειδή σωλήνα

Στο κεφάλαιο αυτό θα μελετηθεί η περίπτωση υδροδυναμικής διασποράς σε ένα απλό σύστημα όπως ο τριχοειδής κυλινδρικός σωλήνας. Σε γενικές γραμμές το παράδειγμα αυτό δίνει μια καλή εικόνα και για τα φαινόμενα τα οποία συμβαίνουν σε πιο πολύπλοκες δομές όπως ένα πορώδες υλικό ή μια κλίνη μικροσφαιριδίων.

Μια πρώτη μελέτη αυτού του συστήματος έγινε πειραματικά από τον Griffiths και η συμπεριφορά που παρατηρήθηκε αντικατοπτρίζεται στο Σχήμα 4.3. Στα πρώτα στάδια (στάδια b, c) το προφίλ της συγκέντρωσης εμφανίζει παραβολική μορφή όμοια με αυτή της ταχύτητας όπως και είναι αναμενόμενο. Σε μεγαλύτερους χρόνους όμως (στάδιο d) η συγκέντρωση εμφανίζει έντονη τάση εξομάλυνσης της ακτινικής συγκέντρωσης. Τελικά η συγκέντρωση κατά μήκος της ακτίνας ομογενοποιείται πλήρως (στάδιο e) ενώ αξονικά εμφανίζει μέγιστο στο μέσο του μήκους του ιχνηθέτη.



Σχήμα 4.3: Προφίλ συγκέντρωσης ιχνηθέτη σε σχέση με το χρόνο υπό τη δράση διασποράς (Nunge and Gill, 1970)

Η συμπεριφορά αυτή είναι παράδοξη καθώς θα ήταν αναμενόμενο το προφίλ της συγκέντρωσης του ιχνηθέτη να παραμένει παραβολικό όπως η ταχύτητα καθώς το ρευστό στο κέντρο του σωλήνα κινείται με ταχύτητα διπλάσια από τη μέση. Το ερώτημα αυτό απαντήθηκε από τον Taylor (1953, 1954) ο οποίος αντιλήφθηκε ότι ο παράγοντας ο οποίος συμβάλει στην παράδοση αυτή συμπεριφορά είναι η ακτινική μοριακή διάχυση.

Η συγκέντρωση c του ιχνηθέτη σε ένα τέτοιο πρόβλημα μπορεί να εκφραστεί μέσω της γενικευμένης εξίσωσης διάχυσης η οποία περιέχει τη συμβολή της μοριακής διάχυσης αλλά και της συναγωγής (convection-diffusion equation). Σε κυλινδρικές συντεταγμένες η εξίσωση 4.12 μετατρέπεται στην:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + u(r) \frac{\partial c}{\partial x} = D_{mol} \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (4.30)$$

Ο Taylor έδειξε ότι για μεγάλη τιμή του t η εξίσωση 4.13 γίνεται:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} = D_{ct} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x^2} \quad (4.31)$$

Η εξίσωση αυτή είναι φυσικό επακόλουθο των όσων ειπώθηκαν πριν με μείωση των διαστάσεων του προβλήματος κατά μία. Η μέση συγκέντρωση ανά διατομή αντικαθιστά την συγκέντρωση και εφόσον είναι ομοιόμορφη σε κάθε διατομή οι αντίστοιχες βαθμίδες μηδενίζονται. Στην εξίσωση αυτή ο συντελεστής μοριακής διάχυσης αντικαθίσταται από τον συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς.

Ορίζεται συντεταγμένη x' η οποία κινείται με την μέση ταχύτητα της ροής ($x' = x - \bar{u}t$) και αντικαθιστώντας στην 4.14 προκύπτει:

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} = D_{ct} \frac{\partial^2 \bar{c}}{\partial x'^2} \quad (4.32)$$

η οποία είναι εμφανές ότι αντιστοιχεί στον δεύτερο νόμο του Fick (εξίσωση 4.09). Η λύση της εξίσωσης στην περίπτωση αυτή είναι γνωστή:

$$\frac{\bar{c}}{c_0} = \frac{1}{2(\pi D_{ct} t)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x'^2}{4D_{ct} t}\right) \quad (4.33)$$

Από την λύση αυτή προκύπτει επίσης και ότι το προφίλ της μέσης συγκέντρωσης κατά τον άξονα της κίνησης είναι αυτό μιας κατανομής Gauss για την οποία ισχύει η σχέση:

$$\sigma_x^2 = 2D_{ct}t \quad (4.34)$$

όπου σ_x η τυπική απόκλιση της κατανομής.

Η σχέση 4.17 υποδεικνύει ότι μπορεί πειραματικά να υπολογιστεί ο συντελεστής υδροδυναμικής διασποράς πειραματικά μέσω της κατανομής της συγκέντρωσης.

Σε αντίθεση με τον νόμο του Fick για τη μοριακή διάχυση στον οποίο η κινητήριο δύναμη της αξονικής μεταφοράς μάζας είναι η διαφορά συγκέντρωσης στην υδροδυναμική διασπορά κατά τη φορά κίνησης η μεταφορά μάζας οφείλεται σχεδόν εξολοκλήρου στη συναγωγή.

Πιο συγκεκριμένα στην περίπτωση κατά την οποία η αξονική μοριακή διάχυση θεωρείται αμελητέα ο Taylor έδειξε ότι ο συντελεστής διασποράς σε σωλήνα μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$D_{ct} = D_{mol} \frac{Pe^2}{192} \quad (4.35)$$

όπου Pe ο αριθμός Peclet ο οποίος εκφράζει τη σχέση μεταξύ συναγωγής και διάχυσης:

$$Pe = \frac{\text{ρυθμός συναγωγής}}{\text{ρυθμός διάχυσης}} = \frac{L\bar{u}}{D_{mol}} \quad (4.36)$$

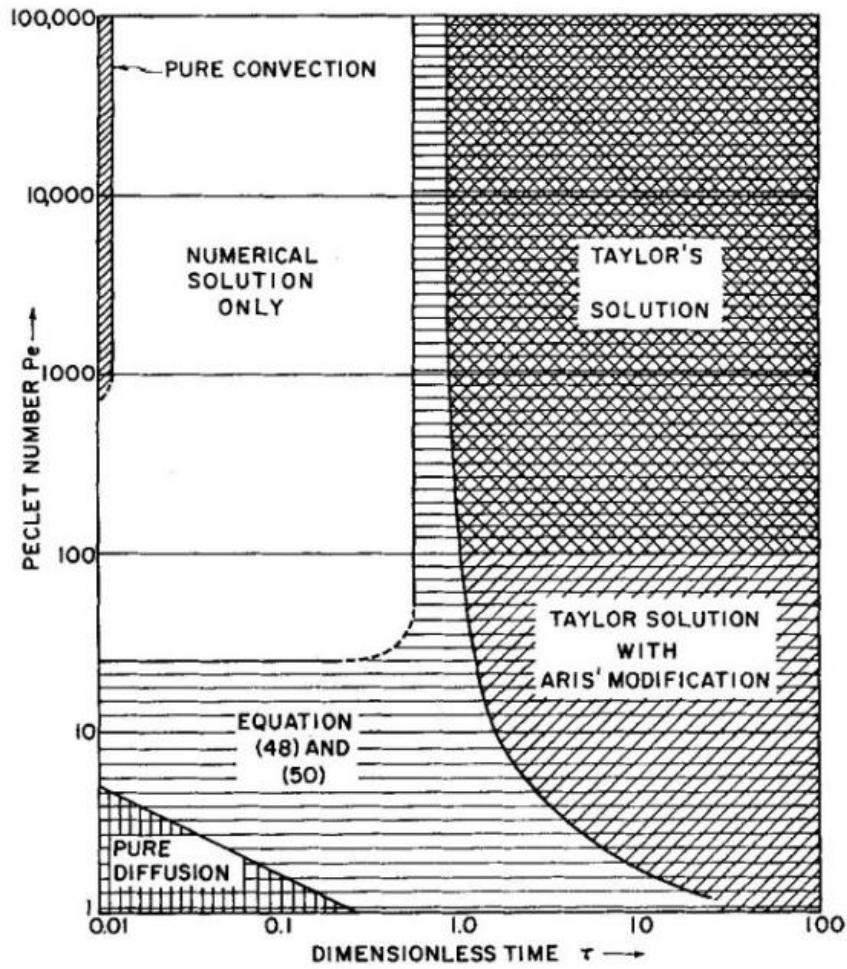
Ουσιαστικά στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής D_{ct} εμπεριέχει την συνεισφορά της αξονικής διασποράς και της ακτινικής μοριακής διάχυσης. Είναι εμφανές ότι τα δυο αυτά μεγέθη διέπονται από μια σχέση αντιστρόφως ανάλογη το οποίο είναι λογικό.

Όσο μεγαλύτερη είναι για παράδειγμα η ακτινική ανάμειξη που προκαλεί η διάχυση τόσο μικρότερο ρόλο παίζει η διασπορά.

Ο Aris (1956) απέδειξε ότι σε περίπτωση που η αξονική διάχυση δεν είναι αμελητέα σε σχέση με την ακτινική διάχυση τότε προστίθεται ο όρος της διάχυσης στην Σχέση 4.18 του Taylor και γίνεται:

$$D_{ct} = D_{mol} \left(1 + \frac{Pe^2}{192} \right) \quad (4.37)$$

Στο Σχήμα 4.4 παρατίθενται οι συνθήκες για τις οποίες ισχύουν τα διαφορετικά μοντέλα λύσης του προβλήματος. Το διάγραμμα αυτό έχει προκύψει μετά από εκτενή πειραματική μελέτη.



Σχήμα 4.4: Περιοχές ισχύος μοντέλων υπολογισμού μεταφοράς μάζας σε σχέση με τον αριθμό Peclet

(Ananthkrishnan et al., 1965)

Υπολογισμός συντελεστή διασποράς

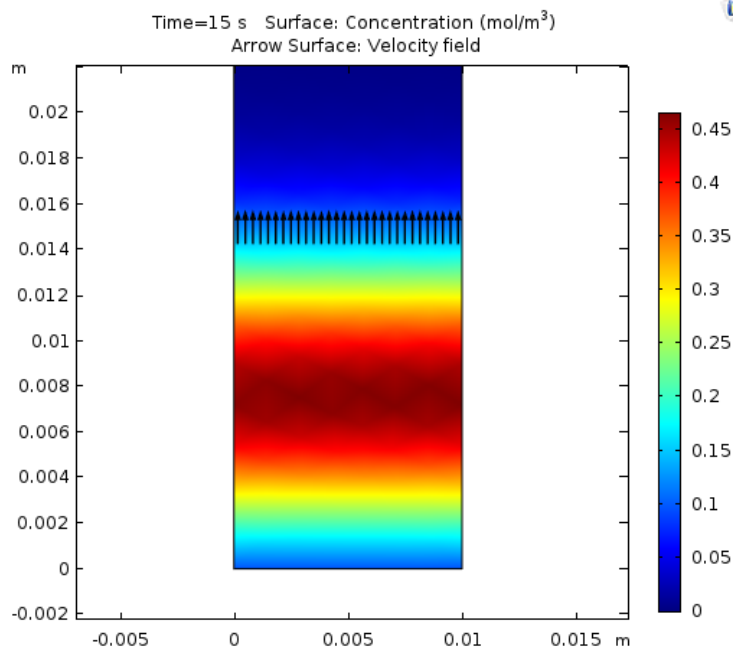
Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως μια από τις βασικές μεθόδους υπολογισμού του συντελεστή διασποράς είναι η πειραματική εισαγωγή ποσότητας ιχνηθέτη σε αναμείξιμο διαλύτη και μελέτη των καμπυλών Gauss θέσης-μέσης συγκέντρωσης σε συγκεκριμένο χρονικό διάστημα.

Στο σημείο αυτό θα γίνει δοκιμή υπολογιστικής προσομοίωσης του πειράματος αυτού με τη χρήση των εμπορικών λογισμικών Comsol Multiphysics και MATLAB.

Υπολογισμός συντελεστή μοριακής διάχυσης

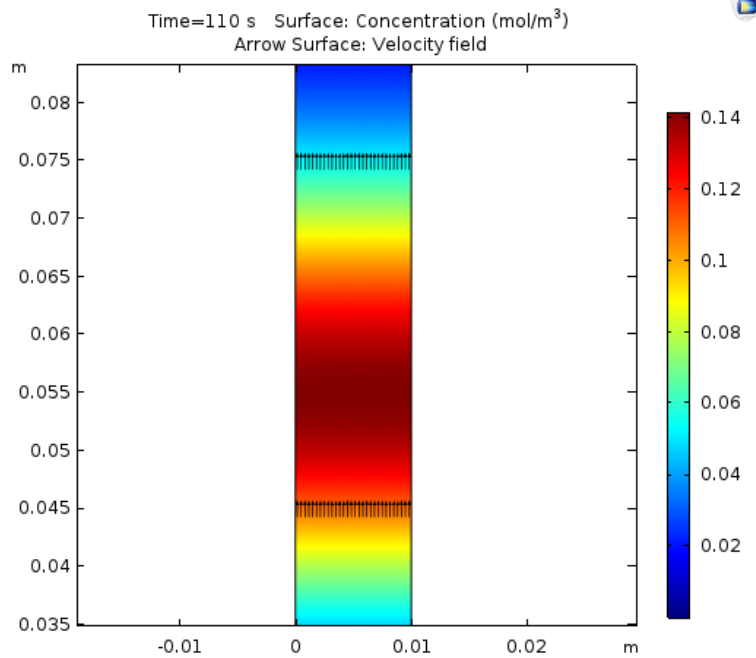
Αρχικά δοκιμάζεται η πιο απλή περίπτωση δηλαδή η περίπτωση στην οποία δεν υπάρχει υδροδυναμική διασπορά και η εξάπλωση του ιχνηθέτη οφείλεται μόνο στην μοριακή διάχυση. Εφόσον η διασπορά οφείλεται στο προφίλ ταχύτητας το οποίο είναι παραβολικό λόγω των τριβών των τοιχωμάτων θα μπορεί να οριστεί σταθερή ταχύτητα ροής (σαν πιστόνι) σε όλο το μήκος της ακτίνας του σωλήνα υπό μελέτη.

Στη συνέχεια εισάγεται για συγκεκριμένο μικρό χρονικό διάστημα μια ποσότητα ιχνηθέτη και αφήνεται να κινηθεί μέσα στο ρευστό. Στο Σχήμα 4.5 φαίνεται ο ιχνηθέτης λίγα δευτερόλεπτα αφότου έχει εισέλθει εξολοκλήρου στο κανάλι:



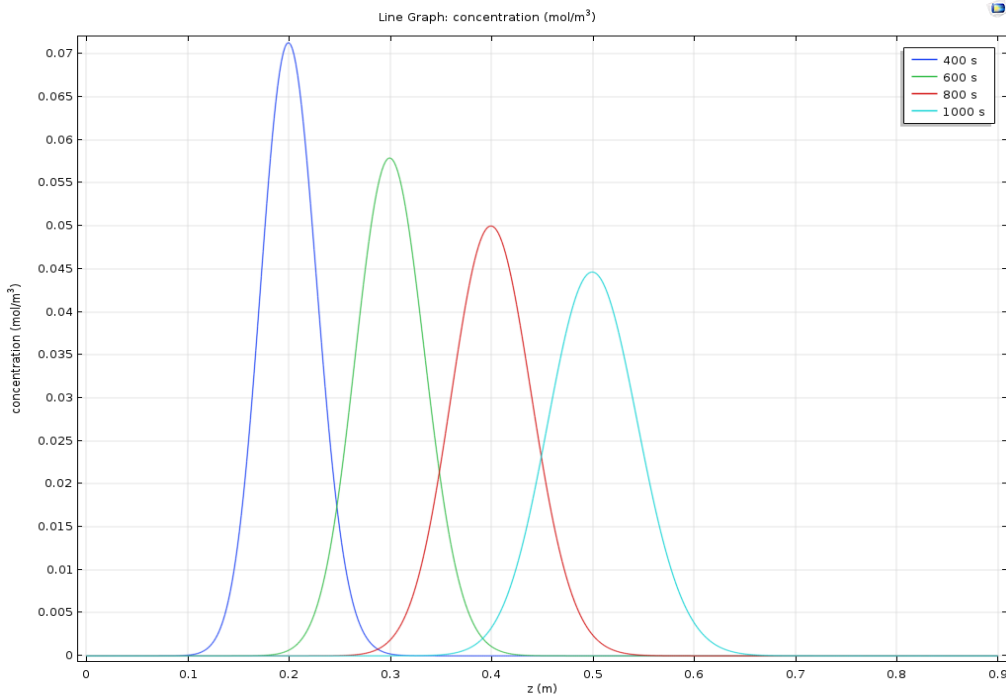
Σχήμα 4.5: Εισαγωγή ιχνηθέτη με ομοιόμορφο μέτωπο ταχύτητας

Ο ιχνηθέτης αφήνεται να κινηθεί για κάποια ώρα με τη ροή και παρατηρείται ότι εξαπλώνεται ομοιόμορφα και προς τις δύο κατευθύνσεις ανεξάρτητα με την κίνηση του. Μετά από μεγαλύτερο χρονικό διάστημα η εικόνα είναι όπως στο Σχήμα 4.6:



Σχήμα 4.6: Εξάπλωση ιχνηθέτη λόγω μοριακής διάχυσης

Το φαινόμενο αφήνεται να εξελιχθεί και στη συνέχεια υπολογίζεται το προφίλ της μέσης συγκέντρωσης του ιχνηθέτη κατά τον κατακόρυφο άξονα z . Για 4 διαφορετικούς αυξανόμενους χρόνους τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.7:



Σχήμα 4.7: Καμπύλες μέσης ακτινικής συγκέντρωσης σε σχέση με αξονική θέση για διάφορους χρόνους

Είναι εμφανές ότι η μέση συγκέντρωση κατά τον άξονα κίνησης παρουσιάζει μορφή κανονικής (Gauss) κατανομής με αυξανόμενη διακύμανση (variance) όπως και είναι αναμενόμενο από τη λύση του νόμου του Fick. Από την διακύμανση της κάθε καμπύλης μπορεί να υπολογιστεί ο ενεργός συντελεστής διάχυσης από την εξίσωση 4.17. Σύμφωνα με τη θεωρία ο υπολογισμένος συντελεστής θα πρέπει να είναι σταθερός και ίσος με τον συντελεστή διάχυσης που έχει εισαχθεί στο μοντέλο.

Εξάγονται τα δεδομένα συγκέντρωσης-θέσης για κάθε καμπύλη από το Comsol και τα εισάγονται στο Curve Fitting Toolbox του MATLAB. Μέσω του εργαλείου αυτού προσαρμόζονται τα δεδομένα για κάθε χρονική στιγμή σε μια κατανομή Gauss της οποίας ο τύπος είναι της μορφής:

$$f(x) = ae^{-\left(\frac{x-b}{c}\right)^2} \quad (4.38)$$

Από το εργαλείο προκύπτουν οι συντελεστές a,b,c για τα δεδομένα που εισήχθησαν και στη συνέχεια υπολογίζεται η τυπική απόκλιση της καμπύλης από τον τύπο:

$$\sigma_z = \frac{c}{\sqrt{2}} \quad (4.39)$$

Όπως είναι γνωστό η διακύμανση προκύπτει υψώνοντας την τυπική απόκλιση στο τετράγωνο και υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης από την εξίσωση 4.17. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται τα τελικά αποτελέσματα για το προηγούμενο παράδειγμα στις χρονικές στιγμές που υπολογίστηκαν:

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα υπολογισμού συντελεστή μοριακής διάχυσης

Model Parameters			t_elapsed (s)	400	600	800	1000
u(z)	0.0005	m/s	c1	0.03929	0.0484	0.05606	0.06279
D_model	1.00E-06	m ² /s	std.dev	0.027782225	0.03422397	0.0396404	0.0443992
Width	0.01	m	variance	0.000771852	0.00117128	0.0015714	0.0019713
Height	0.9	m	D_calc	9.6845E-07	9.8097E-07	9.8580E-07	9.8861E-07
			Error %	3.16%	1.90%	1.42%	1.14%

Παρατηρείται ότι ο «πειραματικά» υπολογισμένος συντελεστής είναι ίδιος με τον συντελεστή που είχε εισαχθεί στο μοντέλο το οποίο είναι λογικό καθώς δεν υπάρχει συνεισφορά από υδροδυναμική διασπορά λόγω της έλλειψης βαθμίδας ταχύτητας στην ακτινική διεύθυνση. Είναι επίσης εμφανές ότι το ήδη μικρό σφάλμα από τη θεωρητική τιμή μειώνεται με το χρόνο. Είναι λογικό πάντα να υπάρχει ένα μικρό σφάλμα βέβαια καθώς πρόκειται για αριθμητικές διαδικασίες υπολογισμού που περιέχουν πάντα μια μικρή απόκλιση ανάλογα και με την ποιότητα της χωρικής διακριτοποίησης του τριχοειδούς.

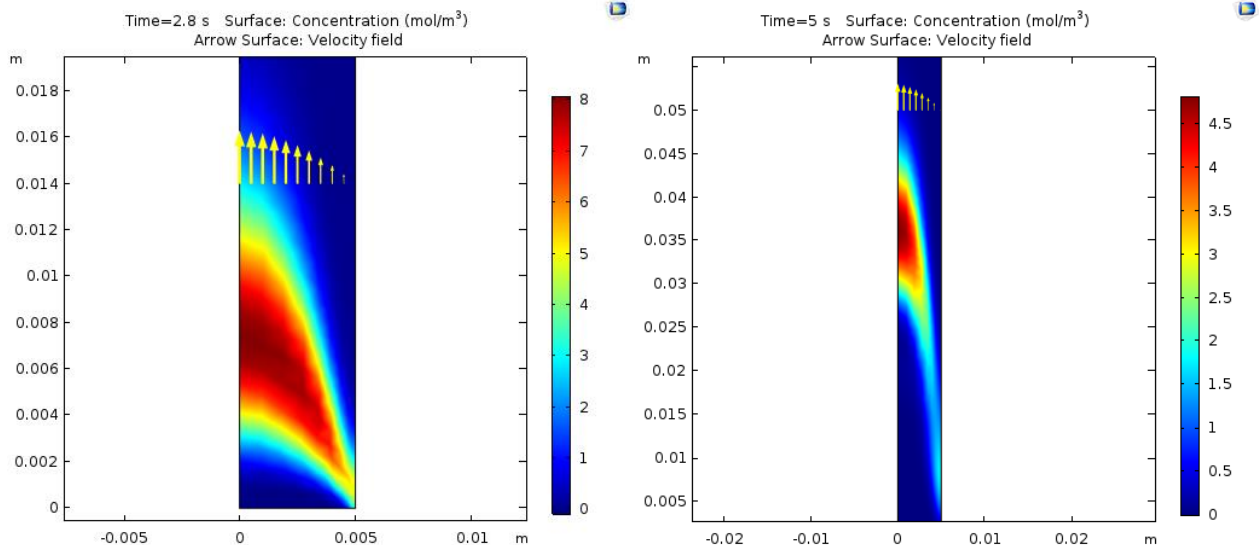
Υπολογισμός συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς

Στη συνέχεια θα γίνει αντίστοιχη διαδικασία για την πιο ρεαλιστική περίπτωση στην οποία υπάρχει παραβολικό προφίλ ταχύτητας κατά μήκος της ακτίνας του σωλήνα (όπως προβλέπεται και από την ακριβή επίλυση της εξίσωσης Navier-Stokes) και συνεπώς και υδροδυναμική διασπορά.

Δοκιμάζεται το ίδιο υπολογιστικό πείραμα και για τις δύο προτεινόμενες λύσεις δηλαδή τον συντελεστή της διασποράς Taylor (εξίσωση 4.18) και την διόρθωση που εισάγεται σε συνθήκες διασποράς Taylor-Aris (εξίσωση 4.20). Και στις δύο περιπτώσεις πρέπει να γίνει κατάλληλη επιλογή συνθηκών στο μοντέλο (ταχύτητα ροής, διαστάσεις καναλιού κλπ) ώστε οι συνθήκες να είναι σε περιοχή που σύμφωνα με το Σχήμα 4.4 λειτουργεί η αντίστοιχη λύση.

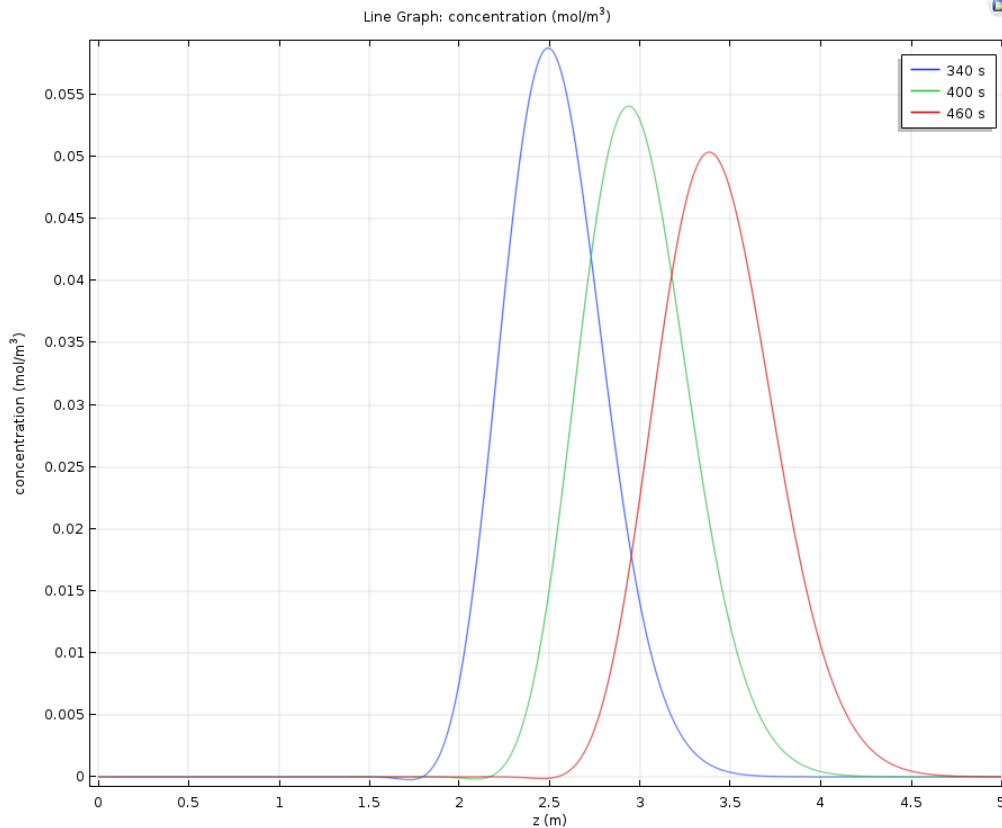
Διασπορά Taylor

Αντίστοιχα με πριν εισάγεται σε σωλήνα ποσότητα ιχνηθέτη και την αφήνεται να κινηθεί για ένα χρονικό διάστημα. Σε αντίθεση με πριν στην παρούσα περίπτωση το ρευστό στο μοντέλο βρίσκεται σε συνθήκες πλήρους ανεπτυγμένης στρωτής ροής. Σύμφωνα με το μοντέλο του Taylor η αξονική διάχυση θεωρείται αμελητέα. Τα αποτελέσματα εμφανίζονται στο Σχήμα 4.8:



Σχήμα 4.8: Εισαγωγή ιχνηθέτη με παραβολικό προφίλ ταχύτητας

Στα παραπάνω σχήματα γίνεται εμφανές ότι το διαφορετικό προφίλ ταχύτητας προκαλεί και την διασπορά του ιχνηθέτη. Μετά από κάποιο χρόνο όταν και έχει αναπτυχθεί η ροή υπολογίζονται αντίστοιχες καμπύλες μέσης συγκέντρωσης και θέσης για διάφορους χρόνους όπως στο προηγούμενο παράδειγμα και χαράσσονται στο Σχήμα 4.9:



Σχήμα 4.9: Καμπύλες μέσης ακτινικής συγκέντρωσης σε σχέση με αξονική θέση για διάφορους χρόνους (Taylor)

Η μορφή είναι αντίστοιχη με αυτή που ήταν αναμενόμενη καθώς ακολουθείται ουσιαστικά και πάλι ο δεύτερος νόμος του Fick. Με χρήση του Curve Fitting Toolbox και της γνωστής διαδικασίας παράγονται τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.2:

Πίνακας 4.2: Αποτελέσματα υπολογισμού συντελεστή διασποράς Taylor

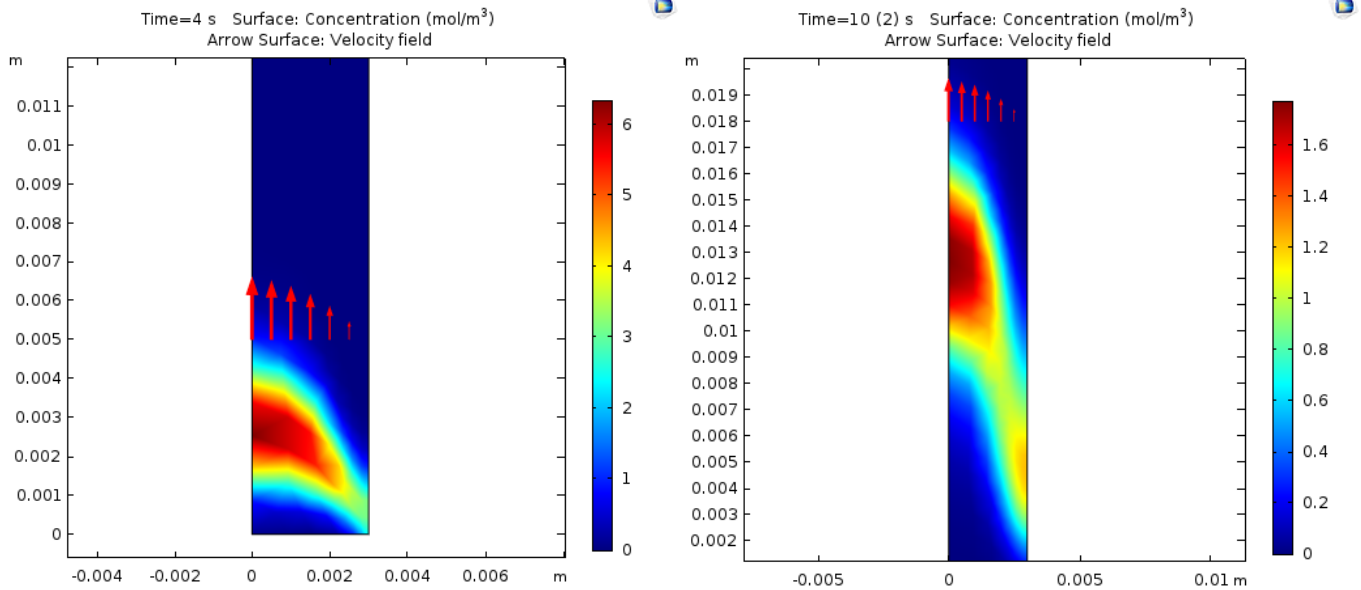
Model Parameters			t_elapsed (s)	340	400	460
u(z)	0.00075	m/s	c1	0.3879	0.4215	0.4526
D_model	2.50E-07	m ² /s	std.dev	0.27428672	0.298045508	0.320036529
Width	0.005	m	variance	0.07523321	0.088831125	0.10242338
Height	5	m	D_calc	1.1146E-04	1.1174E-04	1.1194E-04
D_taylor	1.17E-04		Error %	4.82%	4.58%	4.41%

Παρατηρείται ικανοποιητική σύγκλιση με την αναμενόμενη τιμή (σφάλμα < 5%) και ότι ο συντελεστής διάχυσης είναι ουσιαστικά αμελητέος σε σχέση με τον συντελεστή διασποράς. Πρέπει να σημειωθεί ότι η μέση θέση του ιχνηθέτη είναι ανάλογη του χρόνου και της ταχύτητας

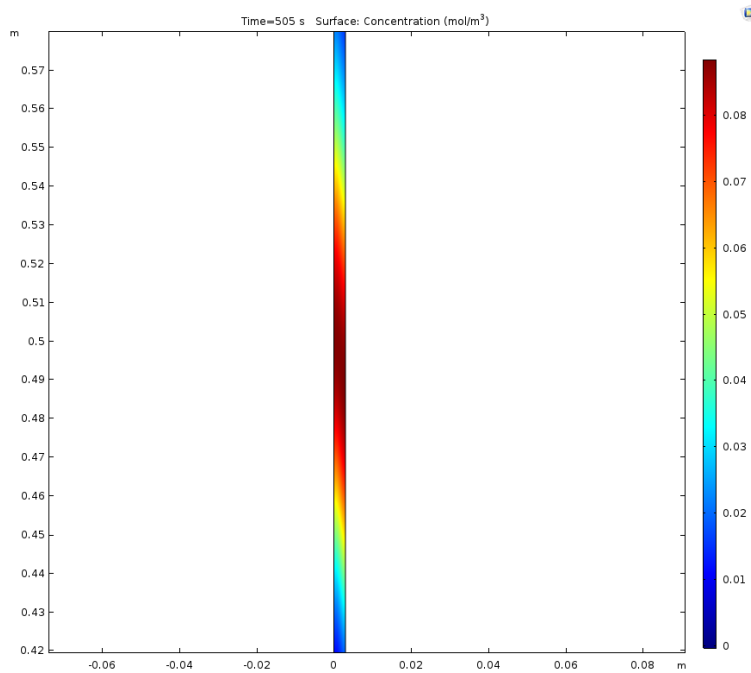
της ροής όπως και στο μετωπικό προφίλ. Η διασπορά όμως γύρω από τη μέση τιμή αυξάνεται σημαντικά σε αυτήν την περίπτωση λόγω της ύπαρξης βαθμίδας συγκέντρωσης κατά την ακτινική διεύθυνση.

Διασπορά Taylor-Aris

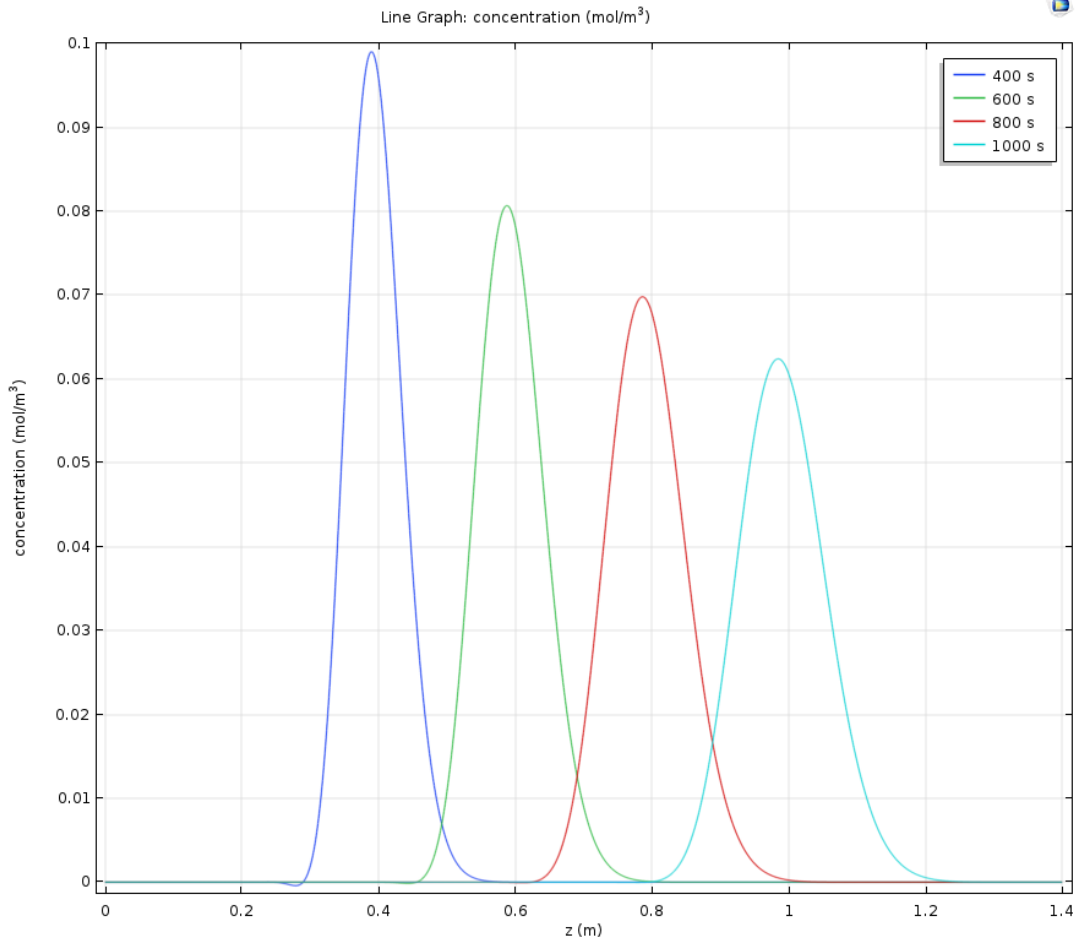
Διεξάγεται και σε αυτήν την περίπτωση η ίδια διαδικασία με πριν επιλέγοντας τις κατάλληλες συνθήκες για να ισχύει η λύση Taylor-Aris. Στα Σχήματα 4.10-4.11 φαίνεται η αρχική και η ανεπτυγμένη εικόνα του ιχνηθέτη και στο Σχήμα 4.12 οι αντίστοιχες καμπύλες Gauss:



Σχήμα 4.10: Εισαγωγή ιχνηθέτη για Taylor-Aris



Σχήμα 4.11: Ανεπτυγμένη διασπορά για Taylor-Aris



Σχήμα 4.12: Καμπύλες μέσης ακτινικής συγκέντρωσης σε σχέση με αξονική θέση για διάφορους χρόνους (Taylor-Aris)

Μέσω του Curve Fitting toolbox προκύπτουν τα αποτελέσματα του Πίνακα 4.3:

Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα υπολογισμού συντελεστή διασποράς Taylor-Aris

Model Parameters			t_elapsed	400	600	800	1000
u(z)	0.0005	m/s	c1	0.05604	0.06882	0.07955	0.089
D_model	1.00E-06	m^2/s	std.dev	0.0396263	0.0486631	0.0562503	0.0629325
Width	0.003	m	variance	0.0015702	0.0023681	0.0031641	0.0039605
Height	1.4	m	D_calc	1.9776E-06	1.9833E-06	1.985E-06	1.986E-06
D_effective	1.98E-06		Error %	-0.13%	-0.42%	-0.51%	-0.57%

Παρατηρείται ότι το υπολογιστικό αποτέλεσμα συμφωνεί πλήρως με την θεωρητική τιμή. Η μελέτη αυτή αποτελεί ένα πρώτο βήμα για μελλοντική μελέτη της υδροδυναμικής διασποράς στα περιοδικά χωρία που έχουν χρησιμοποιηθεί στα προηγούμενα κεφάλαια.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

Στο σημείο αυτό συνοψίζονται κάποια συμπεράσματα από την έως τώρα υπολογιστική μελέτη και γίνονται προτάσεις βελτίωσης των εργαλείων και επέκτασης του αντικειμένου.

Για το κομμάτι του αλγόριθμου δημιουργίας πακεταρισμένων σφαιρών παρατηρείται ότι προκύπτουν σχετικά ισότροπες τυχαίες δομές για τις διάφορες αριθμητικές αναλογίες μικρών σφαιρών. Το συγκεκριμένο συμπέρασμα πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω με υπολογισμούς για διαφορετικές αναλογίες τόσο αριθμού μικρών σφαιρών όσο και για διαφορετικές αναλογίες διαμέτρων μεταξύ των δύο ειδών σφαιριδίων. Πρέπει επίσης να διερευνηθεί η αιτιολογία της εμφάνισης δομών οι οποίες ομοιάζουν κρυσταλλικές σε μια διαδικασία που είναι σε μεγάλο βαθμό τυχαία και οι μεγάλες διαφορές στο πορώδες για συστήματα με ίδια αριθμητική αναλογία μικρών σφαιριδίων. Τέλος πρέπει να μελετηθεί και το σχετικά παράδοξο γεγονός ότι με χρήση μικρότερου συντελεστή αύξησης της ακτίνας των σωματιδίων δεν προκύπτουν πάντα δομές με μικρότερο πορώδες.

Παράλληλα μια σημαντική βελτίωση που πρέπει να γίνει είναι η χρήση μέσα στον υπολογιστικό κώδικα της λεγόμενης «λίστεας γειτονικών σωματιδίων». Η χρήση της μεθοδολογίας αυτής θα μειώσει σημαντικά τον απαιτούμενο υπολογιστικό χρόνο και θα επιτρέψει τη δημιουργία δομών που αποτελούνται από μεγαλύτερο αριθμό σωματιδίων σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Στη συνέχεια μπορεί να συγκριθεί με αντίστοιχους αλγόριθμους της ίδιας λογικής από τη βιβλιογραφία ώστε να βρεθούν και άλλα πιθανά σημεία βελτίωσης.

Από τους υπολογισμούς για τη διαπερατότητα, παρατηρούμε αρχικά ότι το εργαλείο Lattice Boltzmann που χρησιμοποιήθηκε εμφανίζει μεγάλη ακρίβεια στα συγκεκριμένα συστήματα ακόμα και για δομές που διακριτοποιούνται με σχετικά μικρό αριθμό σημείων. Αυτό αποδείχθηκε με την τριπλή σύγκριση του υπολογισμού διαπερατότητας με χρήση του μοντέλου LB, της επίλυσης των εξισώσεων Navier-Stoker μέσω του εμπορικού πακέτου Comsol Multiphysics και της θεωρητικής εξίσωσης Kozeny-Carman. Στην περίπτωση των δομών που εμφανίζουν μικροετερογένειες (δύο χαρακτηριστικά μεγέθη σφαιρών) τα αποτελέσματα υπολογισμού του συντελεστή διαπερατότητας εμφανίζουν πολύ καλή σύγκλιση με προτεινόμενες θεωρητικές τροποποιήσεις της εξίσωσης Kozeny-Carman των Thies-Philipse.

Σε γενικές γραμμές παρατηρείται ότι με αύξηση του αριθμού μικρών σφαιριδίων η διαπερατότητα εμφανίζει πτωτική τάση. Τα δύο ακραία σενάρια, δηλαδή οι μονοδιάσπαρτες κλίνες μεγάλων και μικρών σφαιριδίων, προβλέπονται επιτυχώς από την αντίστοιχη θεωρητική σχέση (Kozeny – Carman). Παρ' όλα αυτά, για τις ενδιάμεσες αναλογίες, η σχέση μεταξύ μέσης διαπερατότητας και αριθμού μικρών σφαιριδίων είναι μη γραμμική και εξαρτάται τόσο από το πορώδες όσο και από την αναλογία.

Αρχικά η προσθήκη των σφαιριδίων μειώνει την διαπερατότητα καθώς τα διάκενα μεταξύ των μεγάλων σφαιρών γεμίζουν. Μια ακόμα μικρή αύξηση όμως προκαλεί μεγαλύτερη ετερογένεια στο σύστημα καθώς οι μικρότερες σφαίρες που δεν χωράνε μεταξύ των μεγάλων δημιουργούν νέα διάκενα στη διάταξη καθώς τις μετατοπίζουν. Με περαιτέρω αύξηση της αναλογίας το σύστημα σταδιακά μετατρέπεται σε κλίση στην οποία υπερέχουν οι μικρές σφαίρες. Για τις κλίσεις αυτές η ύπαρξη μεγάλων σφαιρών αποτελεί πλέον πηγή ετερογένειας όπως είναι εμφανές και για την ακραία περίπτωση αναλογίας 511:1. Παρατηρήθηκε επίσης ότι σε δομές με ίδιο πορώδες η διαπερατότητα μειώνεται με αύξηση του αριθμού μικρότερων σφαιρών.

Σημειώνεται ότι όλοι οι υπολογισμοί έγιναν για αναλογία ακτινών σφαιρών 5:1. Ο λόγος χρήσης της συγκεκριμένης αναλογίας είναι ότι επιτρέπει σε ένα μικρό σφαιρίδιο να χωρέσει ακριβώς στον μικρότερο δυνατό χώρο μεταξύ μεγάλων σφαιρών για το πυκνότερο δυνατό πακετάρισμα (fcc unit cell). Τα συγκεκριμένα φαινόμενα πρέπει να διερευνηθούν και σε συστήματα με διαφορετική αναλογία ακτινών σφαιριδίων από αυτή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Η ετερογένεια μπορεί να αυξηθεί ακόμα περισσότερο με τη χρήση μεγαλύτερης αναλογίας ακτινών καθώς θα εμφανιστούν επιπλέον ανομοιογένειες μεταξύ των μικρών σφαιρών μέσα σε κάθε διάκενο.

Στην παρούσα εργασία έγινε επίσης ένα πρώτο βήμα προς τον υπολογισμό υδροδυναμικής διασποράς σε κλίσεις μικροσφαιριδίων μελετώντας υπολογιστικά τα μοντέλα Taylor-Aris σε σωλήνα. Το επόμενο βήμα είναι η επέκταση της μελέτης αυτής στα συστήματα δύο ειδών σφαιριδίων που έχουν δημιουργηθεί για εύρεση της επίδρασης της μικροετερογένειας στον συντελεστή υδροδυναμικής διασποράς.

Ο ακριβής υπολογισμός του συντελεστή διασποράς στα δημιουργημένα χωρία μέσω του Comsol Multiphysics εμφανίζει πολλές δυσκολίες, κυρίως λόγω αυξημένων υπολογιστικών απαιτήσεων. Μια μέθοδος που χρίζει διερεύνησης είναι η μελέτη της διασποράς σε χωρία που εμφανίζουν

περιοδικότητα η οποία περιγράφεται από τον H. Brenner (1980). Η μέθοδος αυτή μπορεί να εμμεταλλευτεί την υπάρχουσα περιοδικότητα της δομής για να υπολογίσει τη διασπορά με μεγαλύτερη ευκολία.

Βιβλιογραφία

Βιβλία

- Alberty, R., & Silbey, R. (1997). *Physical Chemistry*. New York: Wiley.
- Atkins, P., & De Paula, J. (2006). *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Conway, J. H., & Sloane, N. J. A. (2013). *Sphere packings, lattices and groups (Vol. 290)*. Springer Science & Business Media.
- Coulson, C., & Richardson, J. (2013). *Coulson and Richardson's Chemical Engineering Vol.2*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Dullien, F. (1992). *Porous Media: Fluid Transport and Pore Structure*. San Diego: Academic Press.
- Nunge and Gill in *Symposium on Flow Through Porous Media, & American Chemical Society*. (1970). *Flow through porous media*. Washington: American Chemical Society Publications.

Επιστημονικές Δημοσιεύσεις

- Aidun, C. K., Lu, Y., & Ding, E. J. (1998). Direct analysis of particulate suspensions with inertia using the discrete Boltzmann equation. *Journal of Fluid Mechanics*, 373, 287-311.
- Al-Raoush, R. I., & Willson, C. S. (2005). Extraction of physically realistic pore network properties from three-dimensional synchrotron X-ray microtomography images of unconsolidated porous media systems. *Journal of hydrology*, 300(1-4), 44-64.
- Ananthakrishnan, V., Gill, W. N., & Barduhn, A. J. (1965). Laminar dispersion in capillaries: Part I. Mathematical analysis. *AIChE Journal*, 11(6), 1063-1072.
- Aris, R. (1956). On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 235(1200), 67-77.
- Atkinson, S., Stillinger, F. H., & Torquato, S. (2013). Detailed characterization of rattlers in exactly isostatic, strictly jammed sphere packings. *Physical Review E*, 88(6), 062208.
- Baranau, V., & Tallarek, U. (2014). Random-close packing limits for monodisperse and polydisperse hard spheres. *Soft Matter*, 10(21), 3826-3841.

- Bhatnagar, P. L., Gross, E. P., & Krook, M. (1954). A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Physical review*, 94(3), 511.
- Brenner, H. (1980). Dispersion resulting from flow through spatially periodic porous media. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 297(1430), 81-133.
- Cheng, Y. F., Guo, S. J., & Lai, H. Y. (2000). Dynamic simulation of random packing of spherical particles. *Powder Technology*, 107(1-2), 123-130.
- Cui, L., & O'Sullivan, C. (2003). Analysis of a triangulation based approach for specimen generation for discrete element simulations. *Granular Matter*, 5(3), 135-145.
- Dias, R. P., Fernandes, C. S., Teixeira, J. A., Mota, M., & Yelshin, A. (2008). Permeability analysis in bisized porous media: Wall effect between particles of different size. *Journal of Hydrology*, 349(3-4), 470-474.
- Evans, J. W. (1993). Random and cooperative sequential adsorption. *Reviews of modern physics*, 65(4), 1281.
- Guo, Z., Zheng, C., & Shi, B. (2002). Discrete lattice effects on the forcing term in the lattice Boltzmann method. *Physical Review E*, 65(4), 046308.
- Hemes, S., Desbois, G., Urai, J. L., Schröppel, B., & Schwarz, J. O. (2015). Multi-scale characterization of porosity in Boom Clay (HADES-level, Mol, Belgium) using a combination of X-ray μ -CT, 2D BIB-SEM and FIB-SEM tomography. *Microporous and mesoporous materials*, 208, 1-20.
- Imani, G., Maerefat, M., & Hooman, K. (2012). Lattice Boltzmann simulation of conjugate heat transfer from multiple heated obstacles mounted in a walled parallel plate channel. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 62(10), 798-821.
- Lubachevsky, B. D., & Stillinger, F. H. (1990). Geometric properties of random disk packings. *Journal of statistical Physics*, 60(5-6), 561-583.
- MacDonald, M. J., Chu, C. F., Guilloit, P. P., & Ng, K. M. (1991). A generalized Blake-Kozeny equation for multisized spherical particles. *AIChE Journal*, 37(10), 1583-1588.
- Maier, R. S., Kroll, D. M., Davis, H. T., & Bernard, R. S. (1999). Simulation of flow in bidisperse sphere packings. *Journal of colloid and interface science*, 217(2), 341-347.
- Maier, R. S., Kroll, D. M., Kutsovsky, Y. E., Davis, H. T., & Bernard, R. S. (1998). Simulation of flow through bead packs using the lattice Boltzmann method. *Physics of Fluids*, 10(1), 60-74.

- O'Toole, P. I., & Hudson, T. S. (2011). New high-density packings of similarly sized binary spheres. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(39), 19037-19040.
- Petrini, L., & Migliavacca, F. (2011). Biomedical applications of shape memory alloys. *Journal of Metallurgy*, 2011.
- Pittman, E. D. (1992). Relationship of porosity and permeability to various parameters derived from mercury injection-capillary pressure curves for sandstone (1). *AAPG bulletin*, 76(2), 191-198.
- Premnath, K. N., Pattison, M. J., & Banerjee, S. (2013). An investigation of the lattice Boltzmann method for large eddy simulation of complex turbulent separated flow. *Journal of Fluids Engineering*, 135(5), 051401.
- Psilogios, J., Kainourgiakis, M. E., Yiotis, A. G., Papaioannou, A. T., & Stubos, A. K. (2007). A lattice Boltzmann study of non-Newtonian flow in digitally reconstructed porous domains. *Transport in Porous media*, 70(2), 279-292.
- Scheven, U. M. (2018). Dispersivity of Bidisperse Packings of Spheres and Evidence for Distinct Random Structures. *Physical review letters*, 120(20), 208006.
- Taylor, G. I. (1953). Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 219(1137), 186-203.
- Taylor, G. I. (1954). Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 225(1163), 473-477.
- Thies-Weesie, D. M., & Philipse, A. P. (1994). Liquid permeation of bidisperse colloidal hard-sphere packings and the Kozeny-Carman scaling relation. *Journal of colloid and interface science*, 162(2), 470-480.
- Torquato, S., Truskett, T. M., & Debenedetti, P. G. (2000). Is random close packing of spheres well defined?. *Physical review letters*, 84(10), 2064.
- van der Hoef, M. A., Beetstra, R., & Kuipers, J. A. M. (2005). Lattice-Boltzmann simulations of low-Reynolds-number flow past mono- and bidisperse arrays of spheres: results for the permeability and drag force. *Journal of fluid mechanics*, 528, 233-254.
- Visscher, W. M., & Bolsterli, M. (1972). Random packing of equal and unequal spheres in two and three dimensions. *Nature*, 239(5374), 504.
- Wyllie, M. R. J., & Gregory, A. R. (1955). Fluid flow through unconsolidated porous aggregates. *Industrial & Engineering Chemistry*, 47(7), 1379-1388.

Ziel, R., Haus, A., & Tulke, A. (2008). Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, TEM and computer image analysis. *Journal of membrane science*, 323(2), 241-246.

Άλλες Πηγές

Bao, Yuanxun & Meskas, Justin. (2014). Lattice Boltzmann Method for Fluid Simulations, Report

Viggen, Erlend Magnus. (2014). The lattice Boltzmann method: Fundamentals and acoustics, PhD Thesis

Μ.Ε. Καινουργιάκης, Προσωπική Επικοινωνία

Τσιαμπάος Γ (1984), Μηχανική Περιγραφή Αέριου Πετρώματος, Σεμινάριο Βραχομηχανικής, ΤΕΕ

chem.libretexts.org

davechessgames.blogspot.com

periodni.com

princeton.edu/~maelabs/

studyblue.com

visionlearning.com/en/library/Chemistry/1/Diffusion-I/216

wolfram.com

www2.stetson.edu/~efriedma/