

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОТОЧНОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

С. М. Аultzchenko, Е. В. Картаев, О. Б. Ковалев

Институт теоретической и прикладной механики им.С.А. Христиановича СО РАН

aultch@itam.nsc.ru

PACS 47.61.Jd

Проведено моделирование образования и роста частиц диоксида титана в рабочей зоне плазмохимического реактора. Изучено влияние гетерогенной реакции и процесса нуклеации на размер частиц. Проведены параметрические расчеты образования и роста частиц диоксида титана в зависимости от величины расхода и скорости вдува струи тетрахлорида титана.

**Ключевые слова:** наночастицы диоксида титана, плазмохимический реактор, односкоростная многокомпонентная среда, гомогенная и гетерогенная реакции, коагуляция.

### 1. Введение

В настоящее время новые разработки в металлургии титана, алюминия, кремния нацелены на удешевление процессов за счет прямого получения их порошков и сплавов, минуя стадию выплавки компактного металла [1]. Перспективным является плазмохимический способ восстановления металлов, преимуществом которого является то, что все процессы восстановления и синтеза сплавов и соединений происходят в газовой фазе, где отсутствуют ограничения на скорости реакций, связанные с медленной диффузией в случае реагентов в конденсированной фазе, что характерно для гетерофазных металлургических процессов. В общей постановке эта задача была рассмотрена в работе [2], где предложен механизм зарождения, роста и коагуляции частиц диоксида титана  $TiO_2$ . Однако в [2] не учитывается влияние газодинамики течения реагентов, степени их перемешивания на характер распределения частиц диоксида титана по размерам в различных сечениях реактора.

В [3] на основе разработанного в [4–6] алгоритма смоделировано взаимодействие реагирующих струй кислорода и тетрахлорида титана в зоне смешения плазмохимического реактора. Проведены параметрические расчеты процесса образования газофазной компоненты диоксида титана в зависимости от величины расхода и места вдува струи тетрахлорида титана. Исследованы газодинамические аспекты процессов инъекции и смешения компонент смеси. Получены качественные и количественные характеристики процесса образования газофазной компоненты  $TiO_2$ .

В данной работе на основе предложенных в [2, 7, 8] механизмов зарождения, роста и коагуляции частиц диоксида титана  $TiO_2$  с учетом влияния на эти процессы газодинамики течения реагентов проведено моделирование образования и роста частиц диоксида титана в реакторе, форма и размеры которого соответствуют реальной лабораторной установке.

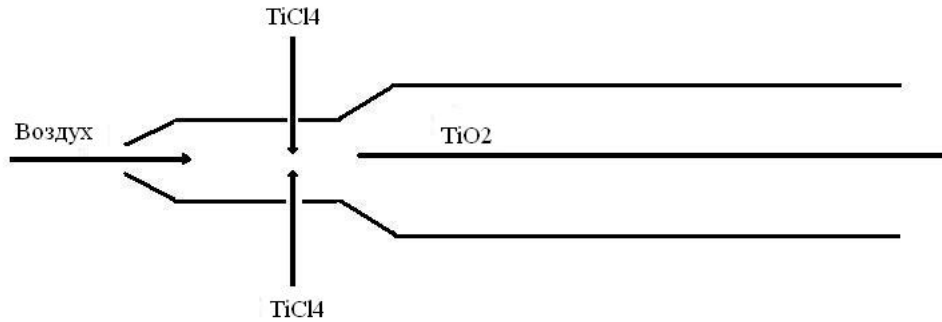
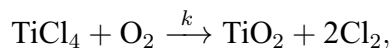


Рис. 1. Схема рабочей зоны проточного реактора

## 2. Постановка задачи

На рис. 1 показана схема рабочей зоны проточного реактора (реальное положение — вертикальное). Длина реактора 444 мм, диаметр 32 мм, длина канала 38 мм, диаметр 10 мм. Переход от канала к реактору осуществляется через конический участок длиной 33 мм и наклоном  $15^\circ$ . Боковая щель шириной  $h = 2$  мм расположена на стенке канала. Через канал в рабочую зону со скоростью  $u_1 = 100$  м/с втекает струя воздуха с температурой  $T_1 = 3100$  К. Расход струи воздуха  $Q_1 = 2.5$  г/с. Через боковую щель при температуре  $T_2 = 400$  К подается тетрахлорид титана. Скорость боковой струи и расход варьируются. В зоне смешения идет реакция с образованием сначала газофазной компоненты  $TiO_2$ , затем частиц  $TiO_2$ . Далее по мере движения частиц вдоль реактора происходит их рост за счет поверхностной реакции и коагуляции.

Моделируется течение вязкой теплопроводной смеси газов. Компоненты смеси —  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $TiCl_4$ ,  $TiO_2$ ,  $Cl_2$ . Две последние компоненты появляются в результате обобщенной химической реакции [4]:



протекающей при температуре  $T \geq 1000$  К.

Рассматривается одножидкостный режим течения, которое моделируется с помощью системы квазигазодинамических уравнений (КГД), обобщающей систему уравнений Навье—Стокса и отличающейся от нее дополнительными диссипативными слагаемыми с малым параметром  $\tau$  в качестве коэффициента [4]. С учетом внешних сил и источников тепла эта система имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_m &= 0 \\ \frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \operatorname{div} (\mathbf{j}_m \otimes \mathbf{u}) + \nabla p &= \rho \mathbf{F} + \operatorname{div} \mathbf{\Pi} \\ \frac{\partial (E)}{\partial t} + \operatorname{div} (\mathbf{j}_m H) + \operatorname{div} \mathbf{q} &= (\mathbf{j}_m \cdot \mathbf{F}) + \operatorname{div} (\mathbf{\Pi} \cdot \mathbf{u}) + Q \end{aligned} \quad (1)$$

Вектор плотности потока массы определен следующим соотношением:

$$\mathbf{j}_m = \rho \mathbf{u} - \tau [\operatorname{div} (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) + \nabla p - \rho \mathbf{F}].$$

здесь  $P$  — давление,  $\rho$  — плотность,  $\mathbf{u}$  — вектор скорости смеси,  $\mathbf{j}_m$  — вектор плотности потока массы,  $\mathbf{F}$  — вектор плотности массовой силы,  $\Pi$  — тензор вязких напряжений,  $E$  — полная энергия единицы объема;  $H$  — полная удельная энтальпия;  $Q$  — удельная теплота,  $\tau$  — параметр релаксации.

К этой системе добавляются уравнения неразрывности для компонент смеси:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_m^i = \sum_j J^{(ji)} \quad (2)$$

и объемной концентрации твердой фазы:

$$\frac{\partial c_p}{\partial t} + \operatorname{div} (c_p \mathbf{u}) = \sum_j J^{(jp)} \quad (3)$$

Здесь  $\rho_i$  — плотность  $i$ -й компоненты;  $c_p$  — объемная концентрация твердой фазы,  $\mathbf{j}_m^i$  — вектор плотности потока массы  $i$ -й компоненты,  $J^{(ji)}$  — интенсивность превращения массы  $j$ -й компоненты в  $i$ -ю в единице объема смеси;  $J^{(jp)}$  — интенсивность превращения массы  $j$ -й компоненты в твердую фазу в единице объема смеси. В правых частях уравнений (2)–(3) учтены следующие кинетические соотношения, описывающие изменение концентраций тетрахлорида титана, диоксида титана в газовой и твердой фазах за счет гомогенной, гетерогенной реакций и фазового перехода:

$$\begin{aligned} \frac{dC^1}{dt} &= -kC^1 = -(k_g + k_s A) C^1, \\ \frac{dC^2}{dt} &= k_g C^1 - k_p C^2, \\ \frac{dC^3}{dt} &= k_s C^1 A + k_p C^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $C^1$ ,  $C^2$ ,  $C^3$  — массовые концентрации тетрахлорида титана, диоксида титана в газовой фазе и диоксида титана в твердой фазе,  $k$  — скорость обобщенной реакции,  $k_g$  — скорость гомогенной реакции,  $k_s$  — скорость поверхностной реакции,  $k_p$  — скорость фазового перехода,  $A$  — относительная площадь частиц.

Дополнительные соотношения, замыкающие систему уравнений имеют вид:

$$p = \rho R_m T \frac{m_g}{1 - c_p}, \quad \alpha_i = \rho_i / \rho, \quad R_m = R_G \left( \sum_i \alpha_i / m_i \right),$$

где  $T$  — нормированная температура,  $R_m$  — удельная газовая постоянная смеси,  $R_G$  — удельная газовая постоянная,  $\alpha_i$  — массовая доля  $i$ -й компоненты,  $m_g$  — массовая доля газа,  $m_i$  — молекулярный вес  $i$ -й компоненты.

Если к соотношениям (1)–(4) добавить уравнение для числа частиц [4]

$$\frac{dN}{dt} = k_g C^1 N_{av} - \frac{\beta N^2}{2} \quad (5)$$

где  $N$  — число частиц в единице объема;  $N_{AV}$  — число Авогадро,  $\beta$  — параметр коагуляции, то, с учетом известного их начального радиуса  $R_0 = 0.2$  нм, можно рассчитать средний радиус частиц в элементарном объеме в произвольный момент времени. Величина начального радиуса соответствует объему мономера  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 3.32 \times 10^{-23}$  см<sup>3</sup>), указанному в [7].

Для решения краевой задачи поставлены следующие граничные условия. На стенках реактора — условия прилипания, отсутствие потока тепла и равенство нулю нормальной производной от давления (это дополнительное условие вызвано спецификой КГД-системы).

Для струй задаются расход и температура. Для вычисления значений давления, плотности и скорости на входных границах струй используются граничные условия, основанные на использовании инвариантов Римана для уравнений Эйлера.

При численном интегрировании уравнений (1)–(3) они записываются в цилиндрической системе координат (задача осесимметричная) и приводятся к безразмерному виду. В качестве основных размерных параметров задачи выбираются: радиус канала, скорость звука покоящегося при температуре 300 К в реакторе в начальный момент времени воздуха и его плотность.

Для численного решения системы уравнений используется явная по времени разностная схема. Производные по времени аппроксимируются разностями вперед с первым порядком точности. Пространственные производные аппроксимируются центральными разностями со вторым порядком точности.

### 3. Результаты расчетов

Проведены расчеты для двух вариантов значений параметров струи тетрахлорида титана: 1 –  $Q_2 = 1$  г/с,  $u_2 = 22$  м/с; 2 –  $Q_2 = 2$  г/с,  $u_2 = 44$  м/с с использованием двух моделей – с учетом коагуляции и без учета. Значения констант в уравнениях (4)–(5) согласно [4] были заданы следующие:

$$k = 8.26 \times 10^4 \exp\left(\frac{-10681}{T}\right), \quad k_s = 4.9 \times 10^3 \exp\left(\frac{-8993}{T}\right),$$

$$k_p = 1.2 \times 10^{10} \exp\left(\frac{-10681}{T}\right), \quad \beta = 7.7 \times 10^{-10}.$$

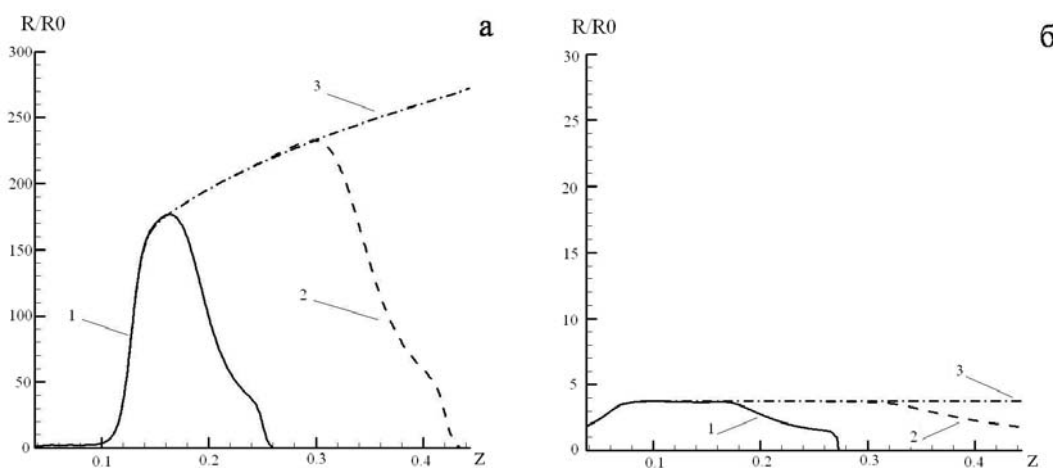


РИС. 2. Распределение вдоль реактора отношения средневзвешенного радиуса частиц начальному радиусу. а – модель с коагуляцией; б – модель без коагуляции.  $Q_2 = 1$  г/с,  $u_2 = 22$  м/с; 1 –  $t = 0.1$  с, 2 –  $t = 0.2$  с, 3 –  $t = 0.35$  с – стационарное решение.

На рис. 2, 3 приведены распределения вдоль реактора отношения средневзвешенного радиуса частиц  $R_k$  начальному радиусу  $R_0$ . Средневзвешенный радиус частиц определяется по формуле:  $R = \frac{1}{N_i} \sum_j R_j N_j$ , где  $N_i = \sum_j N_j$ ,  $R_j$  – радиус частиц в  $j$  – й расчетной

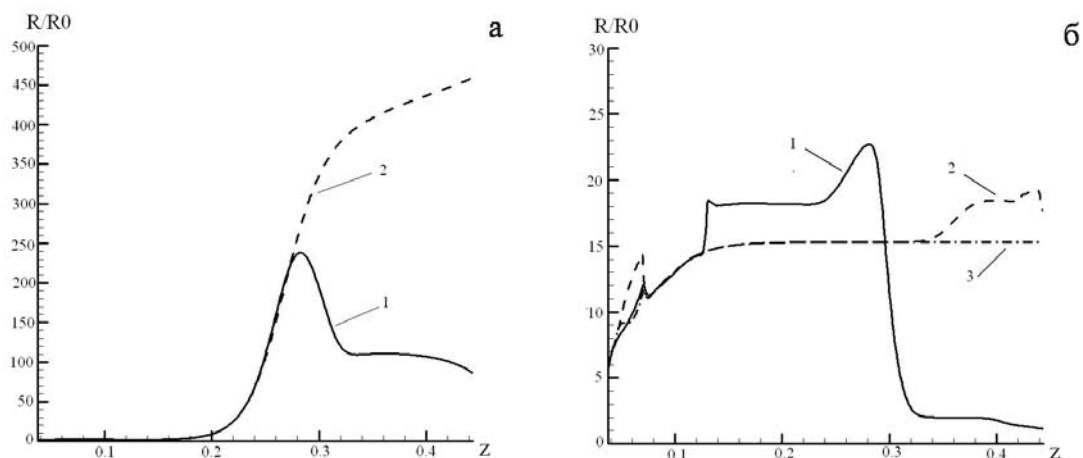


Рис. 3. Распределение вдоль реактора отношения средневзвешенного радиуса частиц начальному радиусу. а — модель с коагуляцией; б — модель без коагуляции.  $Q_2 = 2$  г/с,  $u_2 = 44$  м/с; для а: 1 —  $t = 0.1$  с, 2 —  $t = 0.25$  с — стационарное решение; для б: 1 —  $t = 0.1$  с, 2 —  $t = 0.2$  с, 3 —  $t = 0.3$  с — стационарное решение

ячейке  $i$  — го сечения,  $N_i$  — число частиц в  $i$  — м сечении;  $N_j$  — число частиц в  $j$  — й расчетной ячейке  $i$  — го сечения. Вариант «а» соответствует модели с коагуляцией, вариант «б» — без коагуляции. Видно, что увеличение размера частиц за счет коагуляции на порядок превышает их рост за счет только поверхностной реакции. Это происходит потому, что процесс коагуляции идет во всей области реактора, тогда как рост частиц за счет гетерогенной реакции происходит в ограниченной области, примыкающей к выходу из канала, в которой еще имеется не прореагировавший тетрагидрид титана. При фиксированной длине реактора и без учета зависимости параметра коагуляции от температуры размер частиц определяется расходом вводимого в реактор  $TiCl_4$ : радиус частиц меняется от 60 нм до 100 нм при увеличении расхода в два раза (ср. рис. 2а и рис. 3а). На этих же рисунках видно существование областей, в которых процессы образования частиц  $TiO_2$  и их рост за счет гетерогенной реакции сбалансированы, что приводит к примерно постоянному значению средневзвешенного радиуса (в начале этих областей есть небольшие участки роста, см. рис. 2б и рис. 3б). Протяженность этих областей, равная 0.1 для первого варианта входных параметров (рис. 2а) и 0.2 для второго варианта (рис. 3а), зависит от скорости потока и расхода  $TiCl_4$ . В первом варианте в сечении реактора  $z = 0.1$  скорость смеси на оси равна 14 м/с, а во втором соответственно 23 м/с, что связано с разными скоростями вдува струй  $TiCl_4$ . Массовые доли тетрагидрида титана в этом сечении равны  $5 \cdot 10^{-6}$  и  $6 \cdot 10^{-3}$ , что свидетельствует о продолжающемся процессе конверсии  $TiCl_4$  во втором варианте расчета. Переход к области роста размера частиц за счет коагуляции характеризуется прекращением зарождения мономеров  $TiO_2$  и, соответственно, уменьшением их доли при вычислении средневзвешенного радиуса. Время выхода на стационарный режим, при прочих равных условиях, зависит от параметров вдуваемой струи тетрагидрида титана.

На рис. 4 представлено распределение функции логарифма плотности числа частиц вдоль реактора для первого варианта параметров струи  $TiCl_4$ . Из сравнения рис. 4а и рис. 4б видно, что порядок числа частиц при учете процесса коагуляции уменьшается вдвое.

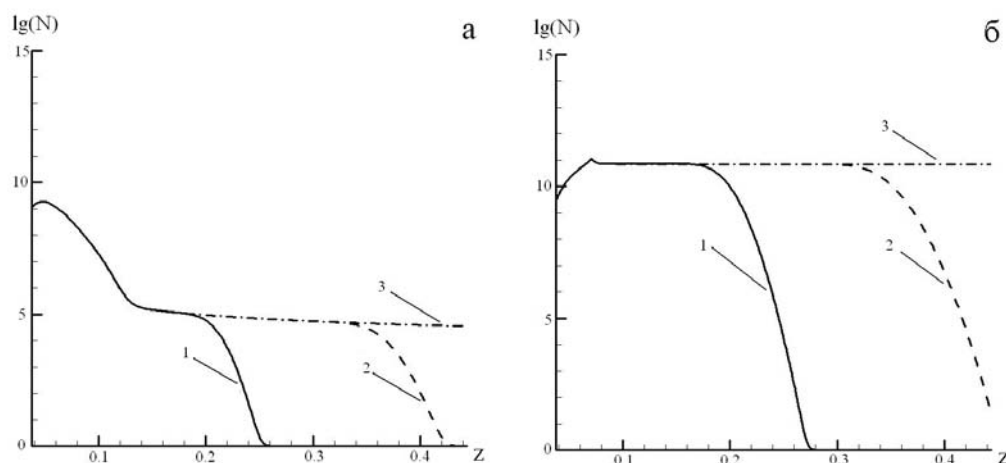


РИС. 4. Распределение вдоль реактора функции логарифм плотности числа частиц а — модель с коагуляцией; б — модель без коагуляции.  $Q_2 = 1$  г/с,  $u_2 = 22$  м/с; 1 —  $t = 0.1$  с, 2 —  $t = 0.2$  с, 3 —  $t = 0.35$  с — стационарное решение

Параллельно с расчетами, на лабораторной установке по отработке технологической схемы электродугового процесса производства диоксида титана конверсией тетрахлорида титана в кислородной плазме было проведено несколько пробных пусков. Были получены образцы порошка диоксида титана. Для оценки размеров полученных частиц применялся метод БЭТ, позволяющий определить удельную поверхность порошка диоксида титана на основе низкотемпературной адсорбции инертного газа. Масса образца порошка диоксида титана составила 0.188 г. Согласно анализу порошка с помощью прибора «Сорби-М» площадь удельной поверхности образца составила  $8.69$  м<sup>2</sup>/г, средний размер частиц (считая их сферическими) — 164 нм. В экспериментах расход тетрахлорида титана получился равным  $Q_2 = 3.42$  г/с, что превышало задаваемый в расчетах. Линейная экстраполяция полученных в расчетах данных о зависимости радиуса частиц от расхода  $TiCl_4$  дает размер частиц 160 нм. Это позволяет говорить, в первом приближении, об удовлетворительном соответствии предложенной модели расчета образования и роста частиц диоксида титана реальному процессу.

## Литература

- [1] Парфенов О. Г., Пашков Г. Л. Проблемы современной металлургии титана. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. — 279 с.
- [2] West R. H., Celnik M. S., Inderwildi O. R., Kraft M., Beran G. J. O., Green W. H. Toward a comprehensive model of the synthesis of  $TiO_2$  particles from  $TiCl_4$  // *Ind. Eng. Chem. Res.* — 2007. — V. 46, № 19. — P. 6147–6156.
- [3] Аульченко С. М. Моделирование процесса образования газовой компоненты  $TiO_2$  в рабочей зоне плазмохимического реактора // *Инженерно-физический журнал.* — 2011. — Т. 84, № 3. — С. 610-614.
- [4] Елизарова Т. Г. Квазигазодинамические уравнения и методы расчета вязких течений. — М.: Научный мир, 2007. — 352 с.
- [5] Aulchenko S. M., Kartayev E. V., Kovalev O. B. Modeling of vapor-phase  $TiO_2$  formation in working area of plasmachemical reactor // *International Conference on the Methods of Aerophysical. Research: Abstr. Pt. 1.* Novosibirsk, November 1-6, 2010.
- [6] Аульченко С. М., Картаев Е. В., Ковалев О. Б. Моделирование процесса образования газовой компоненты  $TiO_2$  в рабочей зоне плазмохимического реактора // Тезисы докладов II Всероссийского семинара «Фундаментальные основы МЭМС-и нанотехнологий», Новосибирск, 6-8 апреля 2010 г.

- [7] Spicer P., Chaoul O., Tsantilis S., Pratsinis S. Titania formation by  $\text{TiCl}_4$  gas phase oxidation, surface growth and coagulation // *J. Aerosol Science*. — 2002. — V. 33. — P. 17–34.
- [8] Аульченко С. М., Картаев Е. В., Ковалев О. Б. Моделирование процесса образования диоксида титана в рабочей зоне плазмохимического реактора // Тезисы докладов III Всероссийского семинара «Фундаментальные основы МЭМС- и нанотехнологий», Новосибирск, 25–27 мая 2011 г.