

УДК 532.075.8

МОДЕЛИРОВАНИЕ УПРАВЛЕНИЯ РАЗМЕРАМИ И ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА, СИНТЕЗИРУЕМЫХ В ПРОТОЧНОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ

© 2020 г. С. М. Аульченко^а, *, Е. В. Картаев^а

^аИнститут теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск, Россия

*e-mail: aulchsm@mail.ru

Поступила в редакцию 16.11.2016 г.

После доработки 20.09.2019 г.

Принята к публикации 14.02.2020 г.

Проведено математическое и экспериментальное моделирование процесса синтеза в неравновесных условиях тонкодисперсного порошка диоксида титана анатазной кристаллической модификации при совмещении зон реакции и встречной закалки. Формирование частиц ультрадисперсных размеров происходит в областях с большими значениями конвективной производной температуры ($\sim 10^5$ К/с). Среднемассовый размер частиц составил: в расчетах 10–70 нм; в экспериментах 32–45 нм. Содержание анатаза в порошке: в расчетах 70–90%; в экспериментах ~83%. Предложенный способ позволяет управлять фазовым составом и размером частиц синтезируемого порошка диоксида титана, применяемого в качестве фотокатализаторов, в частности, при очистке сточных вод от органических отходов и воздуха от вредных примесей.

Ключевые слова: диоксид титана, плазмохимический реактор, математическое моделирование, эксперимент

DOI: 10.31857/S0040357120040028

ВВЕДЕНИЕ

Плазмохимия субмикронных порошковых материалов и покрытий является интенсивно развиваемым направлением. Хотя промышленное применение этого метода освоено достаточно давно, продолжают как теоретические, так и экспериментальные исследования механизмов нуклеации и роста частиц нанокристаллического диоксида титана в процессе их синтеза [1–3]. В меньшей степени изучены вопросы управления процессом синтеза. В [4, 5] представлены результаты математического моделирования процесса синтеза субмикронных частиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе для некоторых режимов его работы. Эти режимы отличаются величиной расхода и газовым составом плазмообразующей струи и струй реагентов. Различались также расход и местоположение закалочной струи. В [6, 7] для некоторых режимов представлены результаты экспериментальных и теоретических исследований синтеза субмикронных частиц диоксида титана, позволяющие сделать вывод об адекватности используемой физико-химической и математической моделей реальному процессу конверсии, происходящему в реакторе. Были выявлены параметры, влияющие на размер и фазовый состав частиц, которые можно использовать в качестве управляющих параметров.

В различных отраслях народного хозяйства широко применяется анатазная форма оксида титана. Она обладает высокими удельной площадью поверхности и адсорбционным объемом, что определяет применение анатаза для производства сорбентов, катализаторов и носителей катализаторов. Получение анатаза – сложная задача, которая в настоящее время решается с помощью многостадийных технологий осаждения гидратированного диоксида титана или гидролиза специально подготовленных и очищенных от примесей растворов сульфата титанила с последующей термообработкой.

Цель настоящей работы – проверка предположения, что использование азота в качестве плазмообразующей струи и совмещение зоны химической реакции и зоны закалки в реакторе будут способствовать формированию метастабильной анатазной кристаллической решетки с размером частиц порошка, не превышающим 30–50 нм, и увеличению выхода конечного продукта.

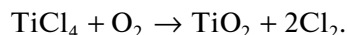
ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В рабочую зону проточного реактора втекает струя воздуха или азота с температурой T_1 и расходом Q_1 . Через первую боковую щель при температуре T_2 с расходом Q_2 подается тетрахлорид ти-

тана или смесь тетрахлорида титана и кислорода. В зоне смешения идет реакция с образованием сначала газофазной компоненты диоксида титана, затем частиц TiO_2 . Далее по мере движения частиц вдоль реактора происходит их рост за счет поверхностной реакции и коагуляции. Через вторую боковую щель подается закалочная струя воздуха при температуре T_3 с расходом Q_3 .

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Рассматривается 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 [8]:



Предполагается одножидкостный режим течения, которое моделируется с помощью системы квазигазодинамических уравнений. Эта система дополняется уравнениями неразрывности для компонент смеси и объемной концентрации твердой фазы, правые части которых содержат кинетические соотношения, описывающие изменение концентраций тетрахлорида титана и диоксида титана в газовой и твердой фазах за счет гомогенной и гетерогенной реакций и фазового перехода. Схема расчетной области, система уравнений и дополнительные соотношения приведены в [4–6]. Граничными условиями являются условия прилипания и отсутствие потока тепла. Для струй задаются расход и температура. 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.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

Параллельно с расчетами была проведена серия экспериментов на лабораторной плазмохимической установке по получению порошков диоксида титана высокой дисперсности и контролируемого фазового состава хлоридным методом. Схема установки и ее технические характеристики приведены в [6]. Сырье (жидкий $TiCl_4$) из гидроаккумулятора под давлением азота 4 атм поступало в автоиспаритель, где за счет конвективной теплоотдачи от плазменной струи поддерживалась температура 450–600 К, в этом случае реагент $TiCl_4$ нагревается и полностью выкипает. Пары тетрахлорида титана на входе в канал реактора с высокой дальностью вдуваются радиально в плазменную струю, истекающую из МЭВ-плазмотрона, и эффективно смешиваются с ней. В нижней части

реактора происходит разбавление высокотемпературной смеси противоточным холодным воздухом. При этом происходит образование и одновременная конденсация паров TiO_2 , образование зародышей частиц TiO_2 , их рост, коагуляция и начальная агломерация. Далее охлажденная струя с порошком поступает в сборник порошка, где продукт (агрегаты и агломераты частиц) оседает на поверхности рукавного фильтра, а прошедший через фильтр хлор поступает в узел нейтрализации. При использовании предварительного смешения реагентов предполагается барботаж осушенного кислорода (с превышением по стехиометрии) через жидкий тетрахлорид титана и инъекция смеси через водоохлаждаемый узел подачи в реактор, смешение с газом-теплоносителем, полное прохождение реакции в смеси реагентов с последующей быстрой встречной закалкой полученного порошка воздухом.

Анализ фазового состава полученного порошка диоксида титана проводился с помощью рентгеновской дифрактометрии. Содержание по массе какой-либо фазы определялось по относительной интенсивности при разных углах дифракции рентгеновских лучей на структурной решетке образца. Массовые доли анатаза A и рутила R рассчитывались исходя из отношения интенсивностей пиков – (110)-пика R и (101)-пика A . По дифракционным картинам определялся размер зерен кристаллитов согласно формуле Шеррера. Средний эффективный размер частиц определялся методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) адсорбции–десорбции (прибор “Сорби-М”) в предположении монодисперсных однородных сферических частиц порошка:

$$d_B = 6/(S_B \rho_p),$$

где S_B – площадь удельной поверхности образца порошка, ρ_p – плотность материала порошка (плотность кристаллических модификаций диоксида титана: рутила – 4,23 г/см³, анатаза – 4,05 г/см³). Внешний вид агломератов порошка, морфология и микроструктура частиц определялись с помощью методов СЭМ и ПЭМ (электронный просвечивающий микроскоп высокого разрешения JEM-2200FS (компания Jeol)). Диагностика образцов порошка на наличие загрязняющей примеси общего (элементного) хлора проводилась с помощью лазерного энергомасс-спектрометра “ЭМАЛ-2”.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Расчеты проведены для следующих режимов работы установки.

Режим № 1. $T_1 = 2000$ К, Q_1 (азот) = 1 г/с, $T_2 = 490$ К, Q_2 ($TiCl_4$) = 1.87 г/с, $T_3 = 300$ К, $Q_3 = 36$ г/с.

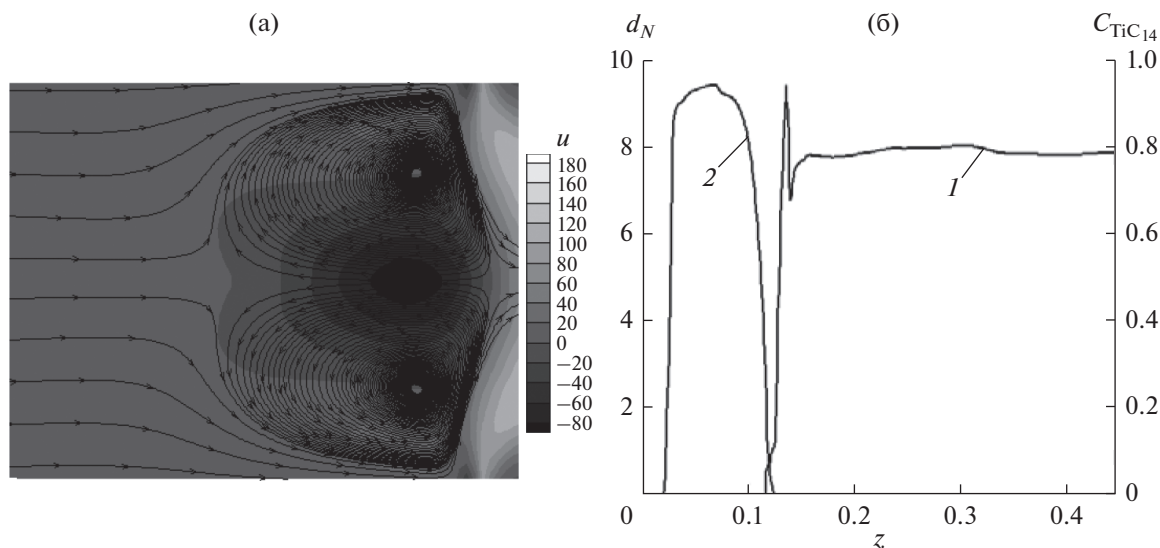


Рис. 1. Структура потока и параметры частиц для режима № 1: (а) – линии тока и поле горизонтальной составляющей вектора скорости потока в окрестности вдува закалочной струи; (б) – распределение вдоль реактора: 1 – диаметр, средневзвешенный по числу частиц, 2 – средняя по сечению массовая доля $TiCl_4$.

Режим № 2. $T_1 = 2000$ К, Q_1 (воздух) = 1 г/с, $T_2 = 490$ К, Q_2 ($TiCl_4$) = 1.87 г/с, $T_3 = 300$ К, $Q_3 = 36$ г/с.

Режим № 3. $T_1 = 2000$ К, Q_1 (азот) = 1 г/с, $T_2 = 490$ К, Q_2 (33% $TiCl_4$ и 67% O_2) = 1.87 г/с, $T_3 = 300$ К, $Q_3 = 36$ г/с.

Соотношение напоров сносящего потока и закалочных струй таково, что формируется противопоточная струя [9] (см. рис. 1а) и значительно сужается область, в которой происходит реакция (кривые 1, 2 на рис. 1б). Кроме того, увеличение расхода закалочной струи приводит к росту скорости ниже по потоку. Например, при расходе закалочной струи $Q_3 = 12$ г/с средняя скорость в выходном сечении реактора 90 м/с, а для режима № 1 – 123 м/с. Эти факторы приводят к тому, что значения d_N и d_m для режима № 1 практически совпадают (поэтому распределение d_m на рис. 2 не приведено) и время, в течение которого происходит коагуляция, настолько мало, что рост частиц ниже зоны закалки практически не происходит.

При использовании в качестве плазмообразующей струи воздуха (режим № 2) описанные выше этапы образования и роста частиц, а также структура течения качественно сохраняются. Отличие состоит в том, что область реакции увеличивается, начинаясь в канале в окрестности вдува струй тетрахлорида титана, и процесс коагуляции приводит к существенному большему размерам частиц на выходе из реактора (см. рис. 2).

Режим № 3 с использованием вдува смеси реагентов в азотную струю с точки зрения размеров частиц является промежуточными (рис. 3). Принципиальная разница заключается в том, что в этом варианте фазовый состав (отношение ру-

тильной фазы к анатазной) ~90/10. Для режима № 1 содержание анатаза ~90%, для режима № 2 ~70%. В этих вариантах структура течения такова, что формирование частиц в основном происходит в областях с большим значением конвективной производной температуры ~ 10^5 и при быстрой закалке формируются решетки анатазной модификации. В серии экспериментов содержание анатаза в порошке ~83%.

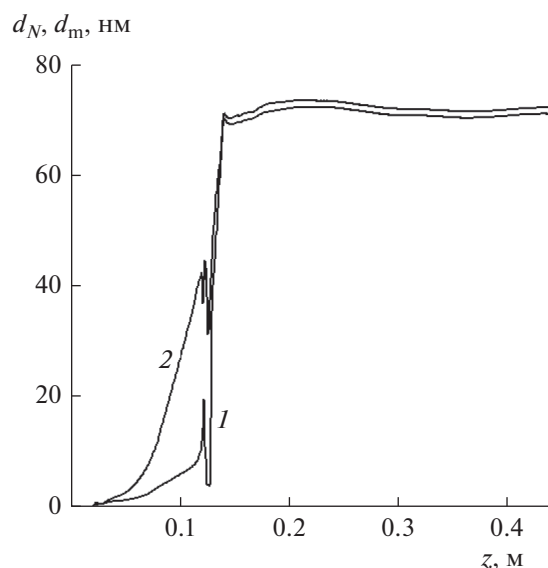


Рис. 2. Распределение вдоль реактора диаметров частиц для режима № 2: 1 – средневзвешенных по числу частиц, 2 – средневзвешенных по массе частиц.

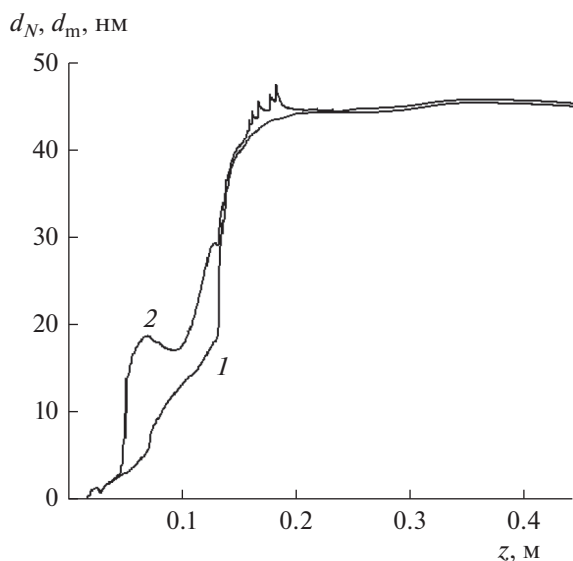


Рис. 3. Распределение вдоль реактора диаметров частиц режима № 3: 1 – средневзвешенных по числу частиц, 2 – средневзвешенных по массе частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная работа является продолжением исследований влияния режимных параметров плазмохимической установки на газодинамическую структуру течения в реакторе, определяющую размер и фазовый состав синтезируемых частиц. Показано, что варьируя эти параметры можно получать порошки с требуемыми характеристиками. Впервые теоретически и экспериментально на базе существующей лабораторной установки реализован способ плазмохимического синтеза в неравновесных условиях тонкодисперсного порошка диоксида титана анатазной кристаллической модификации при совмещении зон реакции и встречной закалки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-08-00153а).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

d_0	начальный диаметр частиц, нм
d_m	средний по массе диаметр частиц, нм
d_N	средний по числу частиц диаметр частиц, нм
d_{β}	средний эффективный размер частиц, нм
Q_1	расход струи воздуха из плазмотрона, г/с
Q_2	расход струи $TiCl_4$, г/с
Q_3	расход закалочной струи, г/с

S_{β}	площадь удельной поверхности образца порошка, m^2/g
T_1	температура плазмообразующей струи, К
T_2	температура струи $TiCl_4$ ($TiCl_4 + O_2$), К
T_3	температура закалочной струи, К
ρ_p	плотность материала порошка, g/cm^3
ρ	

ИНДЕКСЫ

ρ	частицы
--------	---------

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen X., Mao S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications // Chem. Rev. 2007. V. 107. № 7. P. 2891.
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.
3. Kolesnikov A., Kekana J. Nanopowders Production in the Plasmachemical Reactor: Modelling and Simulation // Int. J. Chem. React. Eng. 2011. V. 9. Article A83.
4. Aul'chenko S.M. Controlling the process of titanium dioxide nanoparticle growth in a continuous-flow plasma-chemical reactor // J. Eng. Phys. Thermophys. 2013. V. 86. № 5. P. 1027. [Аульченко С.М. Управление процессом роста наночастиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе // Инж.-физ. ж. 2013. Т. 86. № 5. С. 967.]
5. Aul'chenko S.M., Kartaev E.V. Control of the synthesis of submicron titanium dioxide particles in a continuous plasma-chemical reactor // J. Eng. Phys. Thermophys. 2015. V. 88. № 6. P. 1459. [Аульченко С.М., Картаев Е.В. Управление процессом синтеза субмикронных частиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе // Инж.-физ. ж. 2015. Т. 88. № 6. С. 1409.]
6. Kartaev E.V., Lukashov V.P., Vashenko S.P., Aulchenko S.M., Kovalev O.B., Sergachev D.V. Experimental Study of the Synthesis of the Ultrafine Titania Powder in Plasmachemical Flow-type Reactor // Int. J. Chem. React. Eng. 2014. V. 12. № 1. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2014-0001>
7. Картаев Е.В., Лукашов В.П., Ващенко С.П., Аульченко С.М., Ковалев О.Б., Сергачев Д.В. Плазмохимический синтез тонкодисперсного порошка диоксида титана хлоридным методом // Физ. хим. обраб. матер. 2015. № 1. С. 62.
8. Spicer P., Chaoul O., Tsantilis S., Pratsinis S. Titania formation by $TiCl_4$ gas phase oxidation, surface growth and coagulation // J. Aerosol Sci. 2002. V. 33. P. 17.
9. Kartaev E.V., Emelkin V.A., Ktalkherman M.G., Aulchenko S.M., Vashenko S.P., Kuzmin V.I. Formation of counter flow jet resulting from impingement of multiple jets radially injected in a crossflow // Exp. Therm. Fluid Sci. 2015. V. 68. P. 310.