

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

И.А. Жуков, С.С. Бондарчук, С.С. Титов

В работе представлена физико-математическая модель эволюции прекурсоров испаряющейся капле слабоконцентрированного раствора соли металла в потоке теплоносителя плазмохимического реактора. Модель предназначена для оценки морфологии частиц керамических порошков в зависимости от характеристик раствора и параметров высокотемпературного газообразного теплоносителя, определяющих его теплообмен с капельной средой.

Ключевые слова: физико-математическая модель, плазмохимия, диффузия, прекурсор.

Преимуществом и особенностью плазмохимических систем является высокая энергонапряженность теплового потока: температура плазменных теплоносителей достигает $\sim 10^4$ К, значения их энтальпии составляют $(1-2) \times 10^2$ ккал/моль [1], что обеспечивает большую удельную производительность оборудования. Благодаря этому, применение плазмохимического метода целесообразно для осуществления эндотермических процессов, например, получение наноксидов металлов из растворов солей. [2, 3]. В англоязычной литературе для данной технологии используется термин "струйный пиролиз" [4].

Аппаратная часть плазмохимического метода и технологии синтеза нанопорошков базируется на высокочастотном способе генерации теплоносителя, подаваемого в реакторную часть установки совместно с раствором прекурсора. Нанопорошки в данном способе синтезируются путем термохимического разложения жидких распыленных реагентов в высокотемпературном теплоносителе, а сам процесс проходит в цилиндрическом реакторе вертикального типа.

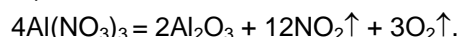
Одним из направлений повышения эффективности промышленных установок, позволяющим организовать оптимальный режим высокопроизводительного процесса получения широкого класса материалов с заданными свойствами, является применение развитого аппарата математического моделирования рабочих процессов в реакторе.

Разработка математического аппарата предполагает многофакторный анализ задачи расчета параметров течения многокомпонентной двухфазной химически реагирующей среды при детальном исследовании явлений теплообмена в капле распыленного реагента и при ее взаимодействии с несущей

газовой фазой. Многофакторная оптимизация по всему спектру рассматриваемых процессов является условием создания технологии контролируемого синтеза порошков.

Процесс плазмохимического синтеза является многостадийным и включает распыливание жидкого прекурсора с образованием полидисперсных капель в объеме реактора, движение капель в потоке газообразного теплоносителя, нагрев и испарение капель, сопровождающиеся диффузией и кристаллизацией соли металла в объеме капли, термолизом соли с образованием микропористой пленки при повышении температуры и ее спеканием в форме твердой частицы.

В частности, при использовании в качестве прекурсора водного раствора нонагидрата азотнокислой соли алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ процесс термолиза кристаллизованной в объеме капли соли начинается при ее нагревании свыше 135°C . При этом первоначально образуется основная соль $\text{Al}(\text{OH})_2\text{NO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, а при более высоких температурах (свыше 200°C) происходит ее разложение до аморфного оксида алюминия в соответствии с реакцией:



Анализ отдельных стадий плазмохимического синтеза показал [1-5], что формирование морфологии частиц порошка происходит на стадии испарения капли. Основным процессом, определяющим структуру продукта, является одновременно протекающие испарение растворителя с поверхности капли и диффундирование соли по направлению к центру капли. Соотношение скоростей данных процессов определяет не только размер образующейся вследствие выпаривания растворителя частицы солевого "остатка", но и

ее структуру – ореховообразную (с относительно пустым ядром) или сплошную, пустот не содержащую.

Для обеспечения управляемого режима работы плазмохимического реактора с целью получения частиц с заданными характеристиками необходимы физико-математические модели протекающих в нем процессов. Вместе с тем известные работы базируются на ряде серьезных упрощающих допущений при описании процессов внутри капли раствора [1–4], в частности, на приближении равной плотности растворителя и примеси. Указанное достаточно существенно снижает возможность прогнозирования характеристик синтезируемых порошков оксидов металлов и их морфологии (внутренней структуры). Предлагаемая в настоящей работе двухконтинумная модель эволюции капли прекурсора рассматривает диффузию примеси, плотность которой отличается от таковой растворителя.

В качестве основополагающего предположения принимается условие сохранения объема каждой из составляющих смеси в процессе ее движения, обусловленного распространением увеличением массовой доли соли на границе капли прекурсора вследствие испарения растворителя. Следствием этого принимаемого условия являются соотношения:

$$\frac{\rho^s}{\rho^{so}} + \frac{\rho^m}{\rho^{mo}} = 1, \quad (1)$$

где ρ^s, ρ^m – приведенные плотности (в смеси) соли и растворителя; ρ^{so}, ρ^{mo} – их истинные (отдельно взятые) плотности.

Из уравнений сохранения масс компонентов:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho^s}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \rho^s u^s) &= 0, \\ \frac{\partial \rho^m}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r}(r^2 \rho^m u^m) &= 0 \end{aligned}$$

с учетом соотношения (1) можно получить:

$$\frac{\partial}{\partial r}(\rho^s u^s + \rho^m u^m) = 0 \quad (2)$$

Здесь t – время, r – координата, направленная от центра капли, u^s, u^m – скорости движения компонентов смеси.

Предположим, что скорость движения соли для всего времени процесса определяется законом Фика через коэффициент диффузии D и градиент концентрации соли c :

$$u^s = D \frac{\partial c}{\partial r}.$$

Массовая доля c связана с приведенными плотностями смеси соотношением:

$$c = \rho^s / (\rho^s + \rho^m).$$

С учетом соотношения (2) для элементарного объема dV , ограниченного поверхностью S , законы сохранения масс компонентов смеси можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho^s dV + \int_S \rho^s u^s dS + \int_S \rho^s v dS &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho^m dV + \int_S \rho^m u^m dS + \int_S \rho^m v dS &= 0. \end{aligned}$$

$$u^s = D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad \rho^m u^m = \frac{\rho^{mo}}{\rho^{so}} \rho^s u^s$$

Конвективный перенос массы для перемещающейся со скоростью v поверхности S обусловлен уменьшением размера капли вследствие испарения растворителя.

Граничные условия формулируются исходя из физической картины процесса соотношениями:

$$u^s|_{r=0} = u^s|_{r=R} = 0; \quad u^m|_{r=0} = u^m|_{r=R} = 0;$$

На основной стадии процесса, когда под воздействием внешнего потока тепла происходит испарение растворителя, можно принять, что температура поверхности капли совпадает с температурой кипения T_{vap} при заданном давлении среды.

В рамках модели центрально-симметрической приведенной пленки [5, 6], радиус которой определяется условием квазистационарного теплообмена со средой, с учетом расхода тепла как на испарение, так и на перегрев пара до температуры теплоносителя T_e соотношение для текущей скорости v^* уменьшения радиуса капли можно сформулировать в виде:

$$v^* = -\frac{dR}{dt} = \frac{\lambda_g}{\rho^m R c_{vap}} \cdot Nu \cdot \ln(1 + B),$$

где $B = c_{vap} (T_e - T_{vap}) / H_{vap}$ – число Сполдинга; $Nu = 2 + 0.16 \sqrt[3]{Re_\Delta^2}$ – число Нуссельта; Re_Δ – число Рейнольдса относительного движения частиц в потоке газа; λ_g – коэффициент теплопроводности газа; c_{vap} – удельная теплоемкость паров; H_{vap} – теплота испарения.

Для решения приведенных уравнений может быть использована следующая разностная схема:

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА
ПОРШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

$$\frac{\bar{Q}_i^s \bar{V}_i - Q_i^s V_i}{\Delta t} = r_i^2 Q_{i-\frac{1}{2}}^s u_{i-\frac{1}{2}}^s - (r_i + \Delta r)^2 Q_{i+\frac{1}{2}}^s u_{i+\frac{1}{2}}^s + r_i^2 Q_{i-1}^s v_{i-\frac{1}{2}} - (r_i + \Delta r)^2 Q_i^s v_{i+\frac{1}{2}};$$

$$\frac{\bar{Q}_i^m \bar{V}_i - Q_i^m V_i}{\Delta t} = r_i^2 Q_{i-\frac{1}{2}}^m u_{i-\frac{1}{2}}^m - (r_i + \Delta r)^2 Q_{i+\frac{1}{2}}^m u_{i+\frac{1}{2}}^m + r_i^2 Q_{i-1}^m v_{i-\frac{1}{2}} - (r_i + \Delta r)^2 Q_i^m v_{i+\frac{1}{2}};$$

$$r_i = i\Delta r, V_i = (r_i^3 - r_{i-1}^3)/3, i = 0, 1, \dots, N; \Delta r = R/N;$$

$$v_{i-\frac{1}{2}} = (i-1) \frac{v^*}{N};$$

$$v_{i+\frac{1}{2}} = i \frac{v^*}{N}, i = 1, 2, \dots, N$$

$$u_{\frac{1}{2}}^s = 0, u_{i-\frac{1}{2}}^s = D \frac{c_i - c_{i-1}}{\Delta r}, i = 2, 3, \dots, N;$$

$$u_{i+\frac{1}{2}}^s = D \frac{c_{i+1} - c_i}{\Delta r}; i = 1, 2, \dots, N-1; u_{N+\frac{1}{2}}^s = 0;$$

$$Q_{i\pm\frac{1}{2}}^m u_{i\pm\frac{1}{2}}^m = \frac{Q^{m0}}{Q^{s0}} Q_{i\pm\frac{1}{2}}^s u_{i\pm\frac{1}{2}}^s, i = 1, 2, \dots, N.$$

Надчерк над переменными указывает их значение на последующем временном слое. На рисунке 1 представлен шаблон разностной схемы, где $f = (Q^s; Q^m; v; u^s; u^m)$.

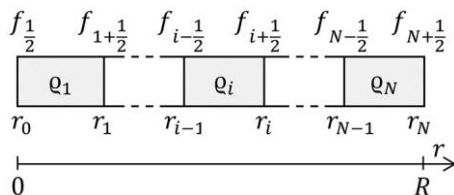


Рисунок 1 – Шаблон разностной схемы

Таким образом, в работе сформулирована двухконтинумная модель эволюции прекурсора при диффузии примеси в процессе движения испаряющейся капельной среды в контуре плазмохимического реактора. Для численной реализации модели предложена консервативная по массе разностная схема.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60031 мол_а_дк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сурис А. Л. Плазмохимические процессы и аппараты / А. Л. Сурис. – М. : Химия, 1989. – 304 с.

2. Vorozhtsov, S. A. The use of alumina and zirconia nanopowders for optimization of the Al-based light alloys / S. A. Vorozhtsov, V. V. Promakhov, D. G. Eskin, A. B. Vorozhtsov, I. A. Zhukov // TMS Annual Meeting 144, Connecting the Global Minerals, Metals, and Materials Community. – 2015. – P. 25–32.

3. Ларин, В. К. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано-) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения / В. К. Ларин, В. М. Кондаков, Е. Н. Мальный и др. // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2003. – № 5. – С. 59.

4. Gary L. Messing, Shi-Chang Zhang, Gopal V. Jayanthi. Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis // Journal of American Ceramic Society. – 1993. – Vol. 76, № 11. – P. 2707.

5. Bondarchuk, I. S. Analysis of the Influence of Modes of Plasmachemical Synthesis and Precursor Evaporation on Geometric Characteristics of Ceramic Powders Produced / I. S. Bondarchuk, I. A. Zhukov, B. V. Borisov // MATEC Web of Conferences. Les Ulis: 2015. Vol. 23: Heat and Mass Transfer in the Thermal Control System of Technical and Technological Energy Equipment. <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20152301046>.

6. Померанцев, В. В. Основы практической теории горения / В. В. Померанцев, К. М. Арефьев, Д. Б. Ахмедов и др. – М. : Энергия, 1986. – 312 с.

Жуков Илья Александрович, к.т.н., научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии высокоэнергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН); e-mail: gofra930@gmail.com.

Бондарчук Сергей Сергеевич, д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии высокоэнергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН).

Титов Сергей Сергеевич, к.т.н., ученый секретарь Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН); e-mail: titov.sergey.s@gmail.com; тел.: 8 (3854) 30-17-25.