

УДК:539.141;537.868

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ТИТАНА АНАТАЗНОЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ХЛОРИДНЫМ МЕТОДОМ

Е.В. Картаев*, С.М. Аульченко, В.П. Лукашов, С.П. Вашенко, В.А. Емелькин

Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 4/1 *E-mail: kartayev@mail.ru

Аннотация

Проведено экспериментальное исследование синтеза наноразмерных частиц диоксида титана (диоксид титана, TiO_2) из газовой фазы тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в плазмохимическом реакторе. Проведен расчет формирования и роста частиц, формирования их агломератов при повторном действии и тушении зон. Проведенные эксперименты показывают, что с помощью этого метода можно получать ультрадисперсный порошок (со средним размером частиц менее 30 нм) обеспечивая необходимое содержание метастабильной кристаллической решетки – 80-87% анатаза (А). Содержание рутила (R) кристаллической решетки в порошке не превышает 15-20%. Экспериментальные данные находятся в удовлетворительном согласии с результатами одновременно проведенными численными вычислениями.

Ключевые слова: плазмохимический, диоксид титана, хлор, анатаз, синтез

Введение

В мире производится свыше 4.5 млн. т/год порошка диоксида титана, который широко применяется в различных отраслях промышленности. Существуют две основные модификации кристаллической решетки диоксида титана – метастабильный анатаз (А) и рутил (R). У стабильного рутила выше коэффициент преломления, он имеет более высокую плотность, чем анатаз, поэтому применяется в лакокрасочной промышленности, производстве изделий из пластика, при изготовлении керамики. Высокая фотокаталитическая активность наноразмерного порошка (до 100 нм) анатаза обусловила его широкое применение в энергетике, экологии и химической промышленности, например, в водоочистительных и воздухоочистительных сооружениях, в солнечных батареях и оптоволоконных резонаторах и многих других [1,2]. Все это вызывает большой интерес исследователей, поэтому в последнее десятилетие опубликовано большое число экспериментальных работ по синтезу порошков диоксида титана с требуемыми физико-химическими свойствами.

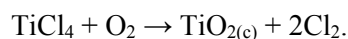
➤ В качестве объекта исследования выбран процесс синтеза ультрадисперсного диоксида титана (TiO_2) путем конверсии тетрахлорида титана ($TiCl_4$) в плазмохимическом реакторе. Его основным преимуществом является высокая производительность по конечному

продукту, поскольку процесс синтеза происходит в газовой фазе, где отсутствуют ограничения на скорости реакций, имеющие место при медленной диффузии в случае гетерофазных реакций [2]. Кроме того, для газофазного синтеза диоксида титана имеется определенная экспериментальная информация, в частности, данные по равновесному составу компонентов в результате химических реакций.

➤ Целью данной работы являлось создание пилотной плазмохимической установки синтеза тонкодисперсного порошка диоксида титана анатазной кристаллической модификации. В рамках этой задачи в данной работе проведено численное моделирование образования и роста частиц диоксида титана в совмещенной реакционной/закалочной зоне плазмохимического реактора, изучено влияние закалочной струи на размер частиц, а также влияние ряда параметров физико-математической модели на особенности синтеза порошка.

Методика проведения экспериментов

Наиболее перспективный и высокопроизводительный хлоридный способ синтеза порошкообразного диоксида титана заключается в окислении тетрахлорида титана в плазме на основе обобщенной реакции:



В диапазоне температур 1000-1500 К скорость реакции максимальна, характерное время ее протекания составляет 10^{-2} – 10^{-3} с, считая, что смешение реагентов происходит мгновенно.

С целью реализации способа, включающего в себя одновременный синтез частиц диоксида титана и их закалку, создана пилотная плазмохимическая установка на основе плазмотрона с межэлектродной вставкой (МЭВ) [3] и реактора проточного типа. Реактор состоит из зоны подачи реагента $TiCl_4$, рабочей зоны и

зоны закалки. Схема установки показана на рис. 1.

Расход азотной плазмы на выходном срезе сопла МЭВ-плазмотрона во всех запусках – 1 г/с. Расход $TiCl_4$ составлял примерно 2.8 г/с, что соответствует по стехиометрии расходу $O_2 \sim 0.46$ г/с. Закалочный воздух подавался с расходом 6 г/с (1.4 г/с кислорода) во всех экспериментах. Длина рабочей секции реактора с диффузором – 0.093 м, закалочной секции – 0.1 м).

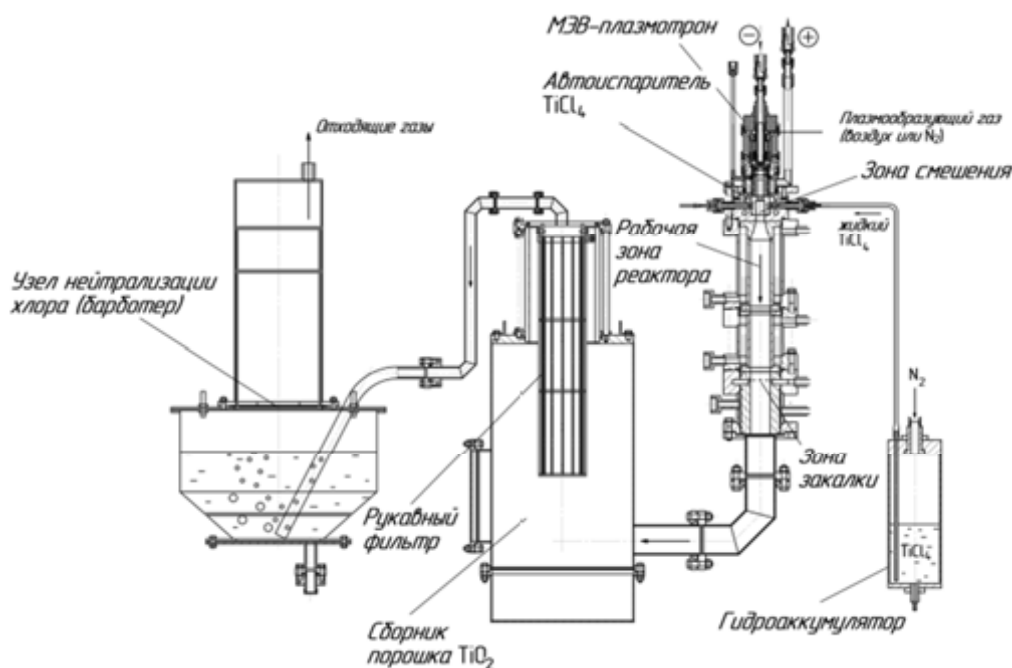


Рис. 1 – Схема установки для плазмохимического синтеза порошка диоксида титана хлоридным методом

Принцип работы установки заключается в следующем. Сырье – жидкий $TiCl_4$ – из гидроаккумулятора под давлением азота 4 атм. поступал в автоиспаритель. За счет конвективной теплоотдачи от плазменной струи в автоиспарителе поддерживается температура 450-600 К, здесь реагент $TiCl_4$ нагревается и полностью испаряется. Пары тетрахлорида титана $TiCl_4$ на входе в канал реактора (4 отверстия автоиспарителя) вдуваются радиально в азотную плазменную струю (4600-5700 К), истекающую из МЭВ-плазмотрона и эффективно смешиваются с ней в зоне смешения за счет высокой дальности паров. При этом способе происходит нагрев смеси $TiCl_4+N_2$ до температур 2800-4500 К без реакции в канале рабочей секции реактора. Соответствующая электрическая мощность МЭВ-плазмотрона – от 8.8 до 13.8 кВт. Ниже по потоку в области закалочной

секции нагретая смесь закаливается до температуры 500-800 К холодным воздухом. При этом $TiCl_4$ реагирует с O_2 (взятым в избытке) радиально вдуваемого через 8 отверстий в канал реактора холодного воздуха, происходит одновременное образование паров TiO_2 и их конденсация в условиях существенных градиентов температур. Данные условия способствуют образованию метастабильной кристаллической структуры анатаз (А) в сконденсированных частицах TiO_2 размером 10-50 нм.

Далее охлажденная струя с порошком поступает в сборник порошка, где продукт оседает на поверхности рукавного фильтра, а прошедший через фильтр хлор-газ поступает в узел нейтрализации. В данном узле барботажного типа нейтрализация проводится пропусканием пузырьков хлор-газа (предварительно прошедших через мелкие сита в растворе) че-

рез раствор щелочи. В результате реакции образуется раствор соли NaCl, а очищенный воздух поступает на вход системы вытяжной вентиляции.

Стенки плазмохимического реактора – водоохлаждаемые, за исключением секции автоиспарителя, где сам жидкий реагент $TiCl_4$ выступает в качестве охлаждающего агента. Диаметр канала реактора в зоне смещения – 0.014 м, за диффузором в рабочей зоне и в зоне закалки $D=0.032$ м.

В данной работе проводилась оценка эффективности смещения:

1) паров $TiCl_4$ с плазмообразующим газом в узле смещения реактора;

2) в зоне закалки струй закалочного газа с потоком, идущим из рабочей зоны реактора.

С этой целью использовали расчетную формулу для расчета параметра дальнобойности h/D струй газа, вдуваемых радиально через отверстия в канал реактора диаметром D в сносящем потоке газа из [4]. Величина h – глубина проникновения вдуваемой радиально струи в сносящий поток газа, при которой оба потока становятся сонаправленными.

При $h/D < 0.5$ радиально вдуваемые струи не добивают до оси канала в сносящем потоке, а при $h/D > 0.5$ реализуется режим сталкивающихся струй, при котором смещение радиально вдуваемых струй и сносящего потока наиболее эффективно. Характер течения потоков при этом турбулентный, сечение канала заполнено вдуваемыми струями наиболее равномерно.

Проведенные оценки показали, что с учетом геометрии реактора параметр дальнобойности струй паров реагента $TiCl_4$ в зоне смещения превышает 0.75, для закалочных струй $h/D > 1$. Таким образом, и в зоне смещения, и в зоне закалки реализован режим сталкивающихся струй.

Анализ фазового состава полученного порошка диоксида титана проводился с помощью рентгеновской дифрактометрии (прибор «HZG 4», K_α длина волны кобальтового излучения $\lambda = 1.787 \text{ \AA}$).

Содержание по массе какой-либо фазы определяется по относительной интенсивности при разных углах дифракции рентгеновских лучей на структурной решетке образца. Массовые доли d_{BET} соответственно анатаза A и рутила R рассчитываются исходя из отношения интенсивностей пиков – (110)-пика R и (101)-пика A :

$$f_A = 1 / (1 + 1.26 I_R / I_A); f_R = 1 - f_A$$

По дифракционным картинам определялся размер d_{XRD} зерен кристаллитов согласно формуле Шеррера:

$$d_{XRD} = 0.9 \lambda / (2 \Delta \theta) \cos(2\theta),$$

где $2\Delta\theta$ – полная ширина пика на уровне полумаксимумы, 2θ – угол дифракции Брэгга ($2\theta_A = 29.46^\circ$ (101) для A и 32.00° (110) для R).

Средний эффективный размер d_{BET} частиц определялся методом БЭТ адсорбции-десорбции (прибор «Сорби-М») в предположении монодисперсных однородных сферических частиц порошка:

$$d_{BET} = 6 / (S_{BET} \cdot \rho),$$

где S_{BET} – площадь удельной поверхности образца порошка, m^2/g ; ρ – плотность материала порошка (плотность кристаллических модификаций диоксида титана: рутила R – 4.23 г/см^3 , анатаза A – 4.05 г/см^3).

В предположении сферической формы кристаллитов и самих частиц, оценивают среднее число кристаллитов N_c в частице порошка (степень поликристалличности частиц):

$$N_c = d_{BET}^3 / d_{XRD}^3.$$

Внешний вид агломератов порошка, морфология и микроструктура частиц определялись с помощью методов СЭМ и ПЭМ (электронный просвечивающий микроскоп высокого разрешения «JEOL»).

Диагностика некоторых образцов порошка на наличие загрязняющей примеси хлора проводилась с помощью лазерного энергомасс-спектрометра «ЭМАЛ-2».

Параллельно с экспериментальным моделированием проводилось компьютерное моделирование образования, роста и коагуляции частиц диоксида титана в рабочей зоне плазмохимического реактора на основе квазигазодинамических уравнений, являющихся обобщением уравнений Навье-Стокса [5,6]. Моделирование плазмохимического синтеза частиц диоксида титана проводилось в расчетной области, форма и размер которой соответствуют геометрии реактора лабораторной установки.

Рассматривалось течение вязкой теплопроводной смеси газов и реакция окисления тетрахлорида титана с учетом механизмов за-

рождения, роста и коагуляции частиц TiO_2 , а также динамики их числа N в каждом сечении струи.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов представлены в таблице.

Таблица – Результаты анализа образцов порошков, собранных с фильтра

Эксперимент	S_{BET} , м ² /г	d_{BET} , нм	Фазовый состав, f_R/f_A	d_{XRD} , нм, (R/A)	N_c	Содержание Cl в образце, вес.%
1	32.1	46	20/80	36/28	3	-
2	29.2	51	13/87	-/21	14	-
3	28.3	52	12/88	-/21	15	-
4	43.3	34	19/81	-	-	1.0
5	28.4	52	11/89	-	-	-

Как видно из табл., во всех экспериментах синтезирован порошок диоксида титана с примерно 80-85% содержанием A . Поскольку реакция окисления TiCl_4 начинается в секции закалки одновременно с охлаждением, время протекания реакции мало, что приводит к меньшим размерам синтезированных частиц диоксида титана, задержанных на фильтре. Это заметно по ПЭМ-фотографиям порошка (рис. 2а,б) – он достаточно мелкий, размеры агломератов невелики. Из рис.2в видно, что среди крупных частиц диоксида титана часто встречаются ограниченные, причем для многих частиц видна кристаллическая решетка с постоянной, характерной для A (рис. 2г). Ограника частиц говорит о том, что осаждение паров диоксида титана частично идет минуя жидкую фазу, т.е. в системе «пересыщенный пар-кристалл».

Следует отметить, что загрязненность элементарным хлором порошка составляет порядка 1% (см. табл.), что существенно превышает технологически приемлемый уровень 20 ppm (0.02%), так что требуется дополнительная очистка продукта. Возможно, такой высокий уровень адсорбции хлора объясняется неполным протеканием реакции – выход по диоксиду титана составляет примерно $\frac{1}{4}$ от теоретического, т.е. часть TiCl_4 , оксихлоридов титана попадает в частицы порошка.

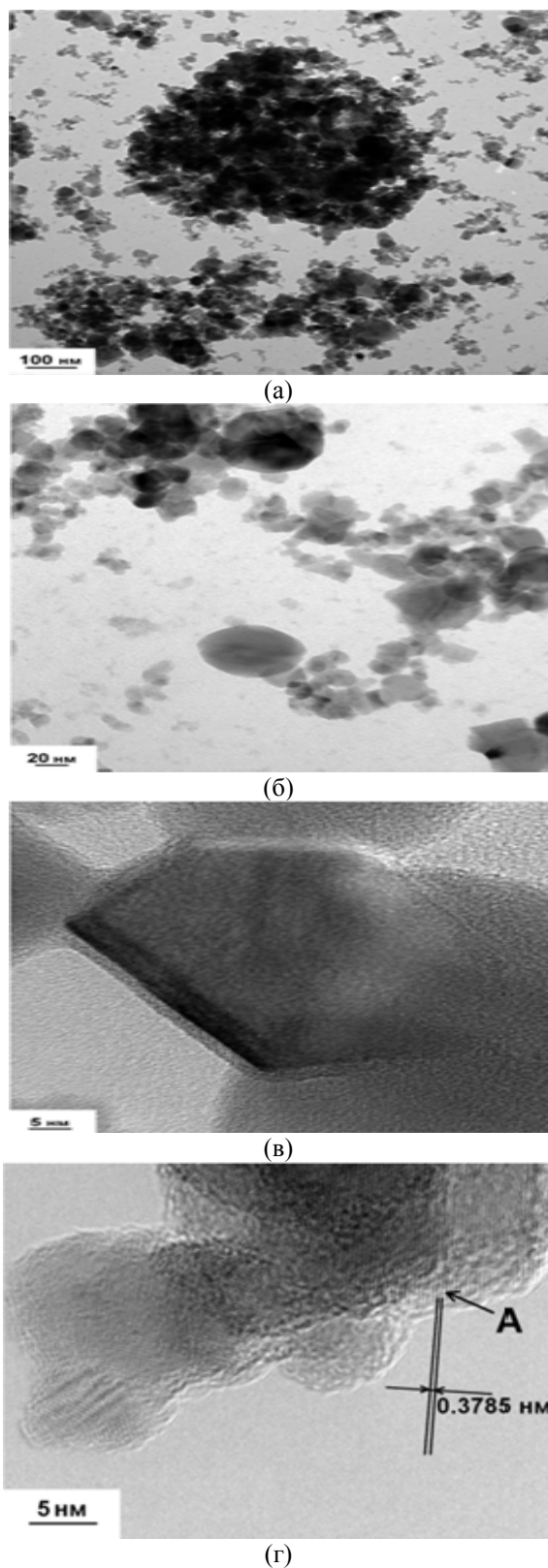
На рис. 4а представлена ПЭМ-микрофотография частично деагломерированного порошка, а на рис. 4б – распределение частиц порошка диоксида титана на основе

На рис. 2 показаны ПЭМ-фото образца порошка диоксида титана, собранного с фильтра после эксперимента 4. На рис. 3 показаны результаты РФА анализа порошка диоксида титана после 1-го и 3-го экспериментов.

обработки площади проекций изображений счетного числа частиц (показанных на рис.4а) с помощью программы ImageJ2x, а также кумулятивная кривая данного распределения. Видно, что доля счетного числа частиц размером менее 10 нм превышает 80%. Это не совсем корректно, поскольку программа дает несколько уменьшенные изображения частиц, кроме того, порошок деагломерирован лишь частично. Судя по фото на рис.4а, более 50% частиц имеют размеры от 5 до 20 нм.

Моделирование в условиях эксперимента 4 показало (рис. 5), что среднемассовый диаметр частиц диоксида титана на выходе из реактора равен 26 нм, но процесс роста еще не вышел на стационарный режим. В соответствующем реальном проведенном эксперименте размер частиц составил 34 нм. Точка быстрого роста числа частиц N указывает на место вдува закалочной струи в канал реактора. Рост числа частиц происходит за счет газофазной реакции и нуклеации частиц, а уменьшение – за счет их коагуляции.

Результаты серии экспериментов показывают, что при совмещении реакционной и закалочной зоны возможен плазмохимический синтез порошков диоксида титана (80-87% A , размер частиц не превышает 30 нм), видимо, по своим фотокаталитическим свойствам сопоставимым с порошками марки AEROXIDE P-25 (70-80% A , средний размер частиц 21 нм, чистота порошка >99.5%), производимым компанией “Evonik Industries AG” с помощью газопламенного синтеза.



а – общий вид с крупными агломератами; б – частицы в агломерате; в – крупная ограненная частица; г – частица анатаза (А) с постоянной решетки $a=3.785 \text{ \AA}$ (а) (б)

Рис.2 – ПЭМ-фото TiO_2 порошка, полученного после эксперимента #4

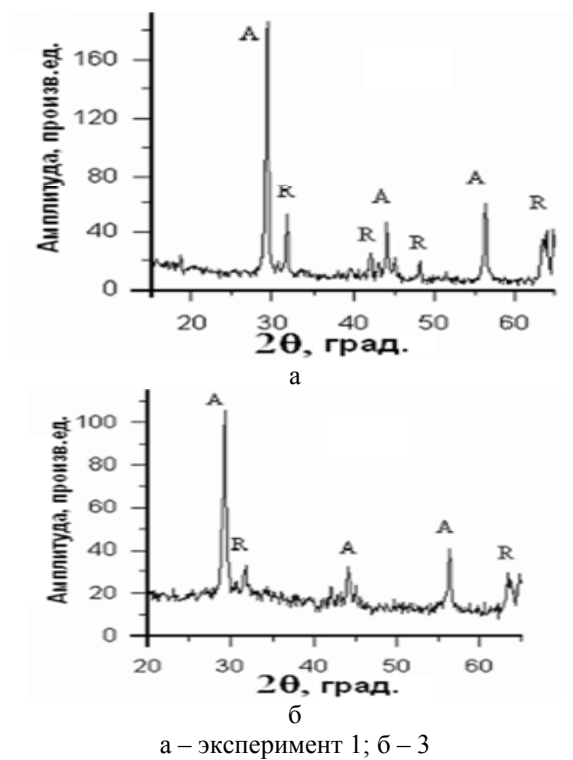
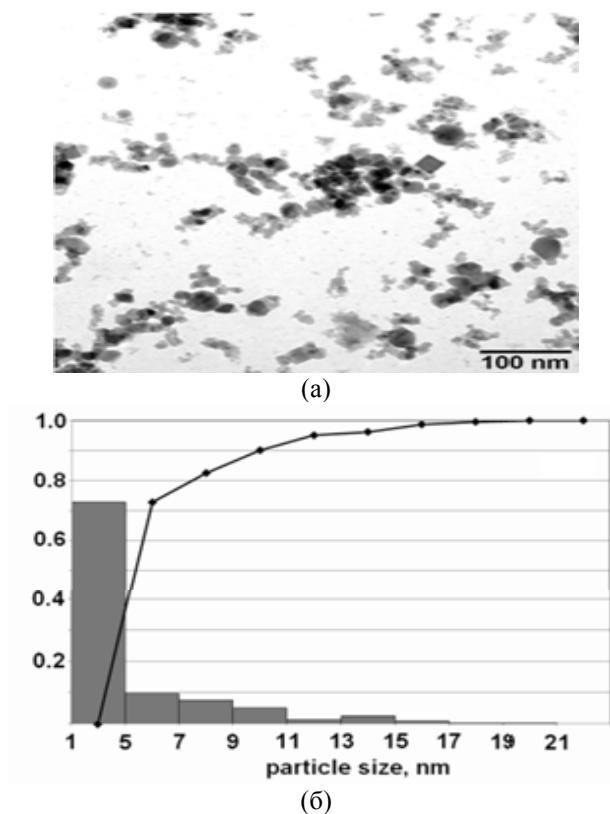


Рис.3 – Результаты РФА анализа порошка диоксида титана



а – ПЭМ-фото частично деагломерированного TiO_2 порошка, б – распределение счетного числа частиц по размеру и кумулятивная кривая – на основе анализа ПЭМ изображений (программа ImageJ2x)

Рис. 4 – Эксперимент 4

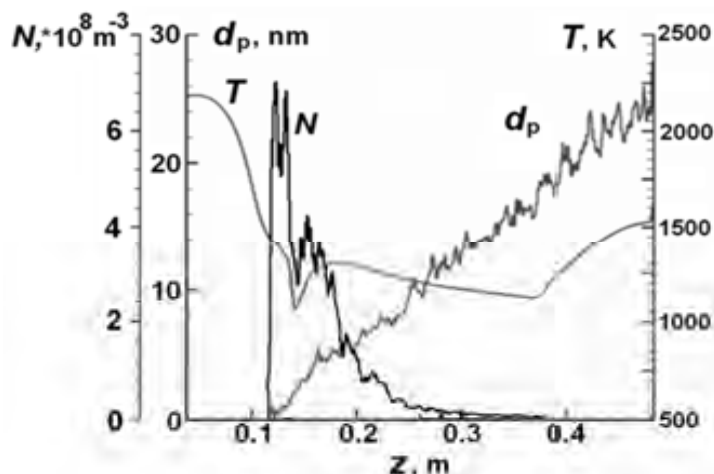


Рис.5 – Результаты моделирования распределения средневзвешенных по сечению реактора диаметра d_p частиц, среднemasовой температуры T газозвеси и числа частиц N вдоль оси канала реактора

Установка имеет следующие характеристики: энергозатраты на азотной плазме 4-8 кВт·ч/кг; производительность – 1,5 кг/ч с возможностью масштабирования. В ходе работы выявлены возможные пути качества синтезируемого продукта.

Представленные в работе способы получения порошков диоксида титана обладают хорошей управляемостью дисперсностью и фазовым составом продукта, высокой производительностью и энергоэффективностью. Основными проблемами получения TiO_2 из TiCl_4 в данной работе являются пока еще невысокий выход по конечному продукту (20-30% от теоретического), наличие в продукте некоторого количества брукита, а также высокая химическая активность, летучесть и склонность к гидролизу тетраоксида титана, что проявляется в появлении отложений в канале подачи реагента в реактор.

Загрязненность порошка элементарным хлором зависит от конечной температуры закалки – чем она ниже, тем больше хлора адсорбируется в порошок.

С другой стороны, увеличивая расход закалочного газа, можно существенно снизить объемную долю хлора в газозвеси и уменьшить его адсорбцию.

Исследование выполнено частично при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-08-00153 а.

Литература

1. Chen X, Mao S.S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications // Chemical Reviews. 2007. Vol. 107. P. 2891-2959.
2. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана, Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008.
3. Kuzmin V.I., Mikhilchenko A.A., Kovalev O.B., Kartaev E.V., Rudenskaya N.A. Technique of formation of an axisymmetric heterogeneous flow during thermal spraying of powder materials // Journal of Thermal Spray Technology. 2012. Vol. 21. P. 159-168.
4. Кталхерман М.Г., Емелькин В.А., Поздняков Б.А. Влияние геометрических и газодинамических параметров смесителя на качество смешения сталкивающихся радиальных струй с поперечным потоком // Инженерно-физический журнал. 2010. Т. 83. № 3. С. 509-517.
5. Аульченко С.М., Картаев Е.В., Ковалев О.Б. Моделирование образования наночастиц диоксида титана в проточном плазмохимическом реакторе // Наносистемы. 2011, Т. 2. №4. С. 113-119.
6. Aulchenko S.M. Modeling of the formation and growth of titanium dioxide particles in a flow-type plasmachemical reactor // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2012. Vol. 85. P. 37-41.

PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS OF THIN DISPERSION POWDER OF TITANIUM DIOXIDE OF ANATASE CRYSTALLINE MODIFICATION WITH THE CHLORIDE METHOD**E.V. Kartayev, S.M. Aulchenko, V.P. Lukashov, S.P. Vashchenko, V.A. Emelkin**Institute of Theoretical and Applied Mechanics behalf of S.A. Khristianovich SB RAS
630090, Novosibirsk, Institutskaya str. 4/1, *E-mail: kartayev@mail.ru**Abstract**

The experimental investigation of the gas-phase synthesis of the nanosized particles of titanium dioxide (titanium, TiO_2) from gaseous titanium tetrachloride (TiCl_4) in the plasmachemical flow reactor is carried out. The processes of formation and growth of particles, formation of their agglomerates in combined reaction and quenching zones are considered. The conducted experiments reveal that using this technique it is possible to produce ultrafine powder (with particle mean size less than 30 nm) providing required content of the metastable crystal lattice – 80-87% anatase (A). The content of rutile (R) crystal lattice in the powder doesn't exceed 15-20%. The experimental data are found to agree satisfactorily with the results of simultaneously performed numerical simulations.

Keywords: plasma-chemical, dioxide-titanium, chlorine, anatase, synthesis**ХЛОРИДТІ ӘДІСПЕН АНАТАЗДЫҚ КРИСТАЛДЫҚ МОДИФИКАЦИЯЛЫ ТИТАН ДИОКСИДІНІҢ ЖҰҚАДИСПЕРСТІ ҰНТАҚТЫҢ ПЛАЗМОХИМИЯЛЫҚ СИНТЕЗІ****Е.В. Картаев*, С.М. Аульченко, В.П. Лукашов, С.П. Вашченко, В.А. Емелькин**С.А. Христианович атындағы Теориялық және қолданбалы механика
630090, Новосибирск, Институтская көшесі, 4/1 *E-mail: kartayev@mail.ru**Аннотация**

Плазмохимиялық реакторда титан тетрахлоридінің (TiCl_4) газдық фазасынан титан диоксидінің (титан диоксиді, TiO_2) наноразмерлі бөлшектерін синтезінің тәжірибелік зерттеулері жүргізілді. Бөлшектердің түзілуі және өсуі, зонаның сөнуі және қайталану әрекеті кезінде олардың агрегаттары түзілуі жүргізілді. Жүргізілген тәжірибелер осы әдіспен анатаздың (А) 80-87% метатұрақты кристалдық торын құрауын қамтамасыз ететін ультрадисперсті ұнтақ (көлшектердің орташа размері 30 нм) алуға болатынын көрсетеді. Ұнтақтың кристалдық торында рутилдің (R) болуы 15-20% аспайды. Тәжірибелік мәндер біруақытта жүргізілген сандық есептеулер нәтижелерімен қанағаттанарлық келісімде екені байқалады.

Түйінді сөздер: плазмалық-химиялық, титан диоксиді, хлор, анатиз, синтез