

等离子体氯化氧化法钛白反应器 流场的数值模拟

赵国英 朱清文

(中国科学院力学研究所)

王崇嶽

(化工部第一设计院)

提要 本文提出了等离子体氯化氧化法钛白反应器流程的物理化学流体动力学模型,用 $k-\varepsilon$ 方程描述湍流运动,用 Partankar-spalding 发展的 SIMPLER 方法对控制方程求解,就三种情况即 a) 有化学反应,壁面绝热, b) 有化学反应,壁面温度 $T_w = 450\text{k}$, c) 无化学反应,壁面绝热,给出了反应器中的速度场,温度场和浓度分布,对钛白生产的物理化学过程作了数值模拟. 所得结果可作为有关工程设计的理论依据.

关键词 钛白反应器;反应器模型;反应器数值模拟;等离子体钛白.

一、引言

钛白粉具有优良的物理和光学性能,在现代工业中应用愈来愈广泛,如涂料、造纸、合成纤维、橡胶、塑料、搪瓷和石墨等工业部门都需要大量不同类型的钛白,由于经典的硫酸法不仅消耗大量的硫酸,而且产生相当多的废酸,造成污染,因此,气相氧化法生产钛白是目前的发展方向^[1,2]. 国外等离子体法制取钛白已进入到了工业规模,国内也取得了初步成功. 但是,对钛白装置中的气体流动,反应进行深度, TiO_2 结晶成核和生长过程及其粒度控制,晶型转化,在理论上的认识有待于深化;同时,根据经验设计放大钛白装置,改进现有设备,仍存在着一定的盲目性,而反应器的设计放大或改进,往往又是生产流程成败的关键.

国内外对等离子体炬和反应器流场的数值模拟已取得了一定的进展^[3,4],在国外,主要集中在灯炬部分^[3,4],关于反应器部分,只有极少数人在相当简化的假设下作过一点工作^[2]. 赵国英和朱清文曾就等离子体 CVD Si_3N_4 反应器作过详细的数值模拟,计算包括灯炬和反应器的流场,得到了一些有意义的结果^[5,6,7]. 当时只考虑了层流,没有考虑化学反应和对形成微细粉末后的处理.

本文采用普遍使用的 $k-\varepsilon$ 方程描述反应器中的湍流运动,提出了钛白反应器的物理化学流体动力学模型. 由于灯炬对反应器内流动的影响只是在反应器入口的边界条件,我们分开来求解,本文是反应器部分,有关灯炬部分将另文发表.

本文于 1986 年 6 月 23 日收到,由吴承康编委推荐.

二、物理化学流体动力学模型

高频等离子体氯化氧化法制取钛白装置如图 1 所示。上面部分是灯炬, 由两同心石英管制成, 中 O_2 和边 O_2 从顶部沿径向或切向引入, 管外是工作线圈, 其中有高频电流通过, 因此在管内产生强交变磁场, 借感应欧姆加热维持等离子体的稳定放电, 把进入管内的氧提高到高温。由于电磁力作用形成的强迴流和湍流掺混使灯炬出口气温均匀。反应器与灯炬紧接, 在反应器锥体部分, $TiCl_4$ 和 $AlCl_3$ 从侧向喷入, 与高温氧气产生强烈的搅混和扩散, 反应生成 TiO_2 和 Al_2O_3 的微晶核, Al_2O_3 起着成核剂的作用。伴随它们向下游的运动, O_2 和 $TiCl_4$ 之间进一步发生反应, 不断向 TiO_2 晶核沉积, 并发生晶型转化, 从而得到金红石型钛白微细粉末。

为了便于分析, 对问题作如下的假设: 根据我们^[5,6,7]和 Boulos^[3]的分析计算, 尽管在灯炬入口有旋转进气, 旋转速度衰减很快, 可以认为进入反应器前, 旋转速度已基本消失, 流动呈二维轴对称形式; 鉴于流动的雷诺数高于 2300, 故为湍流; 认为反应为一步反应:



该反应尚未有可靠的速率常数可利用, 计算中难以考虑反应的非平衡性质。因为要研究 $TiCl_4$ 的转化率问题, 对反应的进行程度很感兴趣。我们假定组元混合过程中, 流场各处处于局部化学平衡态, 即为化学平衡流, 并且采用质量作用定律给出各组元浓度间的关系; 为避免引进许多经验的东西, 我们假定平衡常数不受湍流运动的影响; 最终的 TiO_2 粒子直径约 0.2μ , 在反应器锥体段形成的粒子晶核直径更小, 因此可以把流体作为一种气溶胶处理, 认为气体与粒子间没有相对的滑移运动; 再者, 流动是湍流, 成核后粒子极小, 可把 TiO_2 粒子看作一种气体组分, 它的宏观运动速度与其他组分相同, 但对压力 p 的贡献近似取作零。

下面给出这一模型的数学表述, 在图 1 所示出的柱坐标下, 采用 Navier-Stokes 方程描述流场:

连续方程

$$\frac{\partial}{\partial x}(r\rho u) + \frac{\partial}{\partial r}(r\rho v) = 0 \quad (2)$$

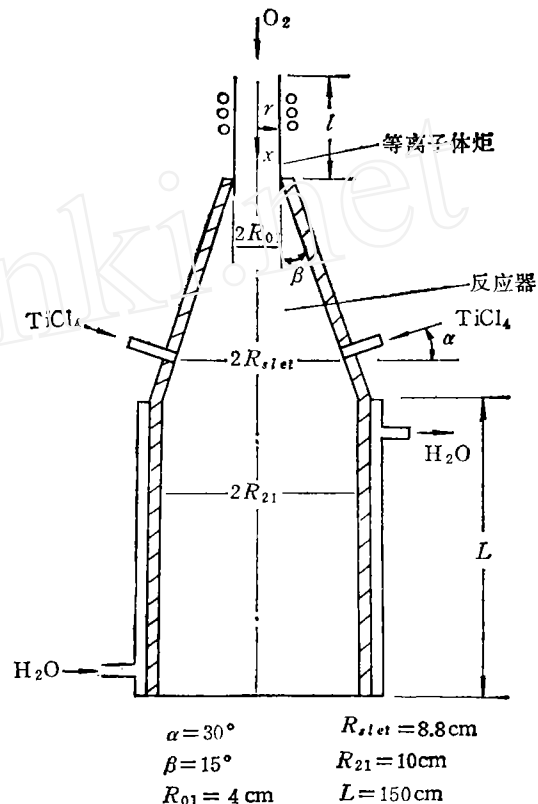


图 1 等离子氯化氧化法钛白装置示意图

动量方程(忽略 $\text{div}\mathbf{V}$)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} (r\rho u^2) + \frac{\partial}{\partial r} (r\rho uv) \right] \\ & = -\partial p/\partial x + \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[r\mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] + r \frac{\partial}{\partial x} \left(2\mu \frac{\partial u}{\partial x} \right) \right\} + \rho g \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} (r\rho uv) + \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v^2) \right] \\ & = -\partial p/\partial r + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(2\mu r \frac{\partial v}{\partial r} \right) - \frac{2\mu v}{r^2} + \frac{\partial}{\partial x} \left[\mu \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right] \end{aligned} \quad (4)$$

能量方程(忽略压力做功和耗散能)

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} (\rho urH) + \frac{\partial}{\partial r} (\rho vrH) \right] \\ & = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \frac{r\mu}{Pr_H} \left(\frac{\partial}{\partial r} H \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r\mu}{Pr_H} \frac{\partial H}{\partial x} \right) \right] + SH \end{aligned} \quad (5)$$

其中 u, v 分别为流体在 x 和 r 方向的速度, ρ 为流体密度, Pr_H 为 prandtl 数, $H = h + \frac{1}{2}(u^2 + v^2)$ 为总焓, h 为静焓, S_H 为能量方程源项, 只在靠近壁面处不为零, 以计及壁面与流体间的热传导, μ 为有效粘性系数, 且

$$\mu = \mu_l + \mu_t \quad (6)$$

μ_l 为气体层流粘性系数, μ_t 为湍流粘性系数, 它由 k (湍流脉动能)- ε (耗散能) 方程得到, k - ε 方程为:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} (r\rho uk) + \frac{\partial}{\partial r} (r\rho vk) \right] \\ & = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r\mu}{Pr_k} \frac{\partial k}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r\mu}{Pr_k} \frac{\partial k}{\partial x} \right) \right] + G_k - \rho\varepsilon \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} (r\rho u\varepsilon) + \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v\varepsilon) \right] \\ & = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r\mu}{Pr_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r\mu}{Pr_\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right) \right] + C_1 \frac{\varepsilon}{k} G_k - C_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \end{aligned} \quad (8)$$

式中 G_k 是 k 的生成项, 且为

$$G_k = \mu_t \left\{ 2 \left[\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial r} \right)^2 + \left(\frac{v}{r} \right)^2 \right] + \left(\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 \right\} \quad (9)$$

而,

$$\mu_t = C_\mu \rho k^2 / \varepsilon \quad (10)$$

有关的常数为 $C_\mu = 0.09$, $C_1 = 1.44$, $C_2 = 1.92$, $Pr_b = 1.0$, $Pr_\varepsilon = 1.3^{[8]}$.

组元守恒方程

$$\begin{aligned} & \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} (r\rho u C_i) + \frac{\partial}{\partial r} (r\rho v C_i) \right] \\ & = \frac{1}{r} \left\{ \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{r\mu}{Pr_c} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r\mu}{Pr_c} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \right\} + W_i \end{aligned} \quad (11)$$

式中 $Pr_c = 1$, W_i 为组元 C_i (质量百分比浓度) 的生成率, 引进如下的变换

$$K_k = \sum_{i=1}^4 \alpha_{ki} C_i \quad (12)$$

其中 α_{ki} 表示 i 组元中 k 元素所占的百分比, 于是我们可得到元素守恒方程

$$\frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} (r \rho u K_k) + \frac{\partial}{\partial r} (r \rho v K_k) \right] = \frac{1}{r} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{r \mu}{Pr_c} \frac{\partial K_k}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r \mu}{Pr_c} \frac{\partial K_k}{\partial r} \right) \right] \quad (13)$$

为了由 K_k 求出 C_i , 可利用 (12) 及质量作用定律

$$K_p = \frac{C_{Cl_2}^2}{C_{TiCl_4} C_{O_2}} \frac{M_{TiCl_4} \cdot M_{O_2}}{M_{Cl_2}^2} \quad (14)$$

这里我们还可补充上气态方程:

$$p = \rho RT / M'; \quad M' = \left(\sum_{i=1}^4 \frac{C_i}{M_i} \right)^{-1} \quad (15)$$

[$i = 1, 2, 3, 4$ 分别表示 $TiCl_4, O_2, Cl_2$ 和 TiO_2 (结晶)]

焓与温度的关系^[10]

$$\left. \begin{aligned} h &= \sum C_i h_i \\ h_i &= B_1 T + B_2 T^2 + B_3 T^{-1} + B_4 T^3 + B_6 + h_i^0 \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

式中 $K_p, B_1, B_2, B_3, B_4, B_6, h_i^0$ 见文献 [10]。以上我们有 $u, v, H, h, T, P, \rho, C_i, K_k, k, \varepsilon, \mu$ 等十七个未知数, 有 (2), (3), (4), (5), (6), (7), (8), (10), (12), (13), (14), (15), (16) 等十七个方程, 因而两者是相容的。

边界条件

1. 入口条件 ($x = 0$)

$$0 \leq r \leq R_{01}, \quad u = u_0 [(R_{01} - r) / R_{01}]^{1/2}, \quad u_0 = 89.8 \text{ 米/秒}$$

$$v = 0, \quad C_{O_2} = 1.0, \quad C_{TiCl_4} = 0, \quad T = 1700^\circ\text{C}, \quad \rho = 0.202 \text{ 千克/米}^3,$$

$$k = 0.05 u^2, \quad \varepsilon = 0.1 k^2$$

2. 对称轴 ($r = 0$)

$$v = 0, \quad \partial \phi / \partial r = 0, \quad (\phi = u, C_i, K_i, H, k, \varepsilon)$$

3. 出口条件 ($x = L_T$)

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial k}{\partial x} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial H}{\partial x} = \frac{\partial K_k}{\partial x} = 0$$

4. 壁面条件

本文对近壁面网点采用如下的壁面函数^[9]

ϕ	$\mu_{\text{壁}} / Pr_\phi$
法向速度	0
切向速度	$y^+ > 11.5, \frac{k \mu_i y^+}{\ln(E y^+)} \left(\frac{k}{E} = 9.0 \right)$ $y^+ \leq 11.5 \quad \mu_i$
k	0
ε	近壁面处取 $\varepsilon = C_\mu^{3/4} k^{3/2} / (K \delta)$
其他变量	$y^+ > 11.5 \quad \frac{\mu_i y^+}{Pr_\phi} \left\{ \frac{1}{K} \ln E y^+ + P \right\}$ $y^+ \leq 11.5 \quad \mu_i$

这里 $P = 9.0 \left(\frac{Pr}{Pr_H} - 1 \right) \left(\frac{Pr}{Pr_H} \right)^{-1/4}$, $y^+ = \frac{\rho k^{1/2} C \mu^{1/4} \delta}{\mu_i}$, δ 为近壁节点与壁面之距离。

另外,在反应器内壁上

$$u = v = 0, \partial K_i / \partial n = 0, \partial T / \partial n = \frac{k_c}{k_j W} (T - T_w)$$

这里 T_w 为外壁温, W 为壁面厚度, k_j , k_c 分别为流体和壁面固体的热传导系数,

5. 环缝 (宽度为 0.8 cm)

$$u = 12.7 \text{ 米/秒}, v = -22.0 \text{ 米/秒}, C_{\text{TiCl}_4} = 1.0$$

$$C_{\text{O}_2} = 0, \rho = 3.05 \text{ 千克/米}^3, T = 500^\circ\text{C},$$

$$k = 0.05 (u^2 + v^2), \varepsilon = 0.1 k^2.$$

三、数值方法

我们采用著名的 SIMPLER 方法求解上述九个联立的偏微分方程。该方法适用于椭圆型流体流动和热传导问题,它是 Partankar 和 spalding 发展的一种数值格式^[4],将控制方程写成守恒形式:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \nabla (\rho \phi \mathbf{V}) = \nabla \Gamma_\phi (\nabla \phi) + S_\phi \quad (17)$$

其中 ϕ 为应变变量, Γ_ϕ 和 S_ϕ 分别为扩散系数和源项,其次利用体积元积分构造数值格式得如下的代数方程:

$$(a_p - S_p) \phi_p = \sum_{i=E,W,N,S} a_i \phi_i + b_p \quad (18)$$

式中, a_i 包括了 (17) 中对流项和扩散项的贡献, S_p 和 b_p 为控制方程源项线性化后线性项的系数和常数项。系数 a_i 由指数格式得到。下标 P, E, W, N 和 S 的意义如图 2 所示。

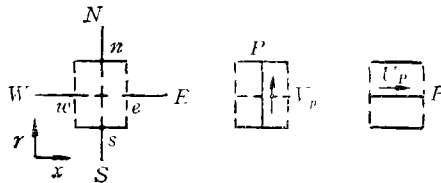


图 2 SIMPLER 方法的控制体、网格和网点

将上式应用于 (11—18) 并让 u, v 的网格各自都与 C_i, H, ε, k 的网格互相交错, 便得到这些变量各自的差分方程, 再由 u, v 的差分方程及连续方程 (2) 可得到压力方程和压力修正方程。

本问题流道形状复杂, 尤其是锥体段, 还有以一定角度入口的侧向进气, 困难相当明显, 首先, 我们的网格及控制体复盖了整个反应器, 侧向进气道及其固壁, 为保证叠代收敛, 网格很稠密: 80×30 , 为使固壁的速度为零, 把固壁外的粘性系数取的比气体的大亿万倍, 并把固壁外边界的速度取为零, 再令固壁网格点处的 S_p 等于一个人数 (10^{30}), 把 b_p 取作零; 对于元素守恒方程, 先把固壁处元素浓度初值取作零, 再令固壁网格点上扩散系数为零, 固壁外边界上取 $K_k = 0$ 。这些都与通常的方法不同。其次锥体段和侧向进气口

的网格与壁面不平行,其处理方法是采用一系列矩形阶梯来作近似,这些矩形阶梯附近的边界条件,采用文献[9]的方法加以处理。最后,反应器出口条件是整个流场收敛的关键所在,本文是把气流出口取在远下游,这里不再有回流区存在;每一步叠代后把邻近出口边界点的 u 值赋给边界点,并按总体质量守恒的原则修改边值,对元素也采用类似的作法。本计算中,松弛因子的取法是,考虑化学反应时取0.5,不考虑化学反应时取0.3,为检验收敛,采用 Boulos 提出的准则,定义残数:

$$R_{\phi}(n) = \text{Max} |\phi_{ii}^n - \phi_{ii}^{n-1}| / \text{Max} |\phi_{ii}''|$$

要求对于所有的变量中,都有 $R_n(\phi) \leq 0.3\%$ 。

四、结果与讨论

本文就三种情况作了计算。(A)考虑化学反应和两相流动,反应器柱形壁面绝热;(B)考虑化学反应及两相流动,反应器柱形壁面边界条件取 $T_w = 450\text{K}$;(C)不考虑化学反应和两相流动,反应器柱形壁面绝热。

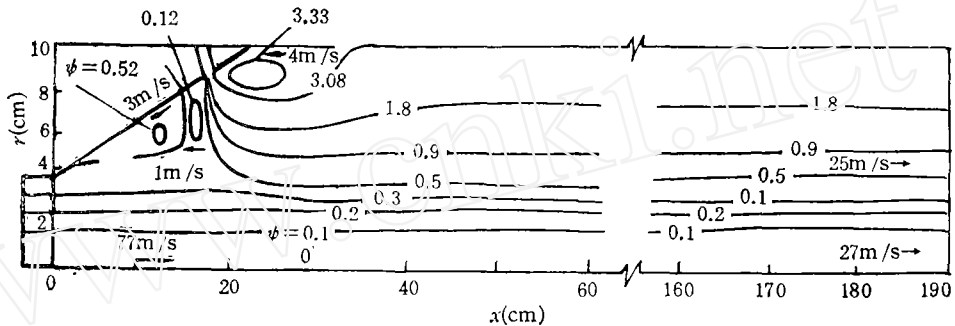


图3 情况A下,反应器流线图 ($h=0.8\text{cm}$)

图3示出了情况A的流场流线图。主气流进入反应器后在锥面上出现分离,形成一个大的回流区。为了使流动方向与侧向进气相协调,这个回流区下游出现了一个横向细长的涡环,接着是侧向进气的射流。再往下游靠反应器拐角处又出现一个回流区。这个回流区比一般的反应器流动中的回流区大,这是由于侧向进气的 TiCl_4 动量大,而且侧向进气下游存在一个拐角引起的。流线在反应器中心和这个回流区下游比较平直。

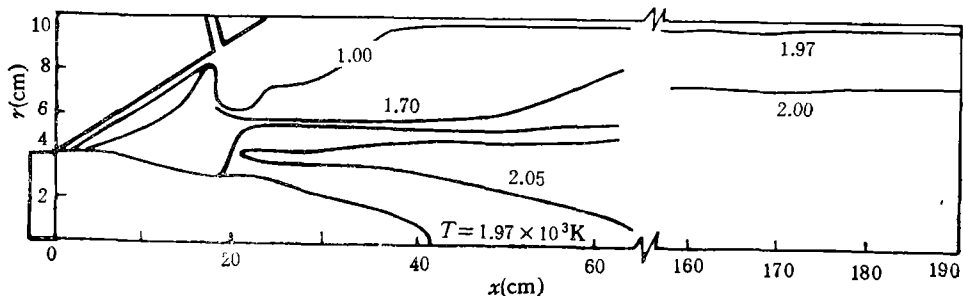


图4 情况A下,反应器流场温度分布

图4示出了A情况下流场的等温线,很明显,这种情况下的等温线很不规则,这是由

于流场中出现复杂的回流区和化学反应引起的。从该图不难看出,在反应区下游,由于化学反应放出的热量不能从壁面迅速传出,温度逐渐趋向于 2000K。这一温度对晶型转化是有利的,但对化学反应略为偏高。

图 5, 6, 7 分别示出了 A 情况下 TiCl_4 , O_2 , TiO_2 和 Cl_2 的等浓度线,图 8 示出了 TiO_2 产量沿 x 轴的变化,从反应进行深度来看,增加反应器的长度并不能使 TiO_2 产量有明显增加,在情况 A 下, TiCl_4 的转化率为 85%。

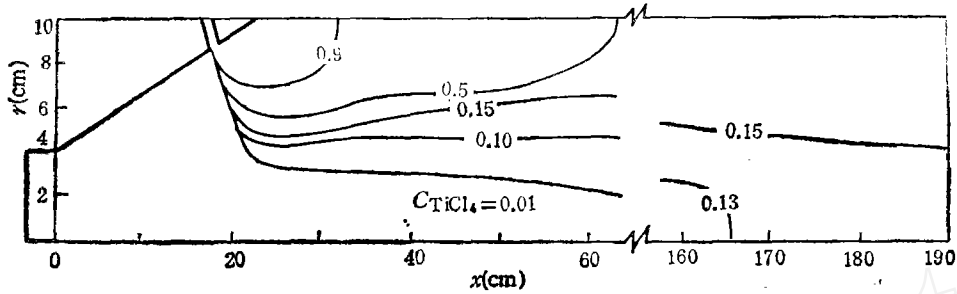


图 5 情况 A 下,反应器流场中浓度 C_{TiCl_4} 分布

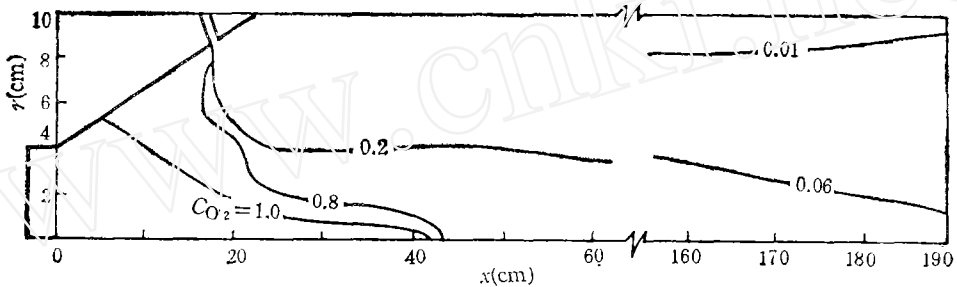


图 6 情况 A 下,反应器流场中浓度 C_{O_2}

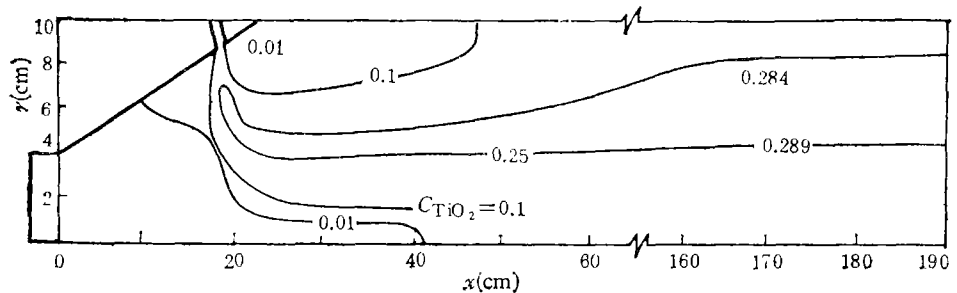


图 7 情况 A 下,反应器流场中浓度 C_{TiO_2} 分布 ($C_{\text{Cl}_2} = 1.77C_{\text{TiO}_2}$)

B 情况下的流线和等温线示于图 9 和图 10, 由于壁面热传导, 尽管流线和等温线与情况 A 的相类似, 但流线向流场中心有了移动; 从等温线可看出, 整个流场温度明显下降, 且越近壁面下降越大。从浓度的计算示出, TiO_2 的等浓度线向反应器锥体方向有了移动, 反应器出口温度约在 1750K 左右, TiCl_4 转化率提高到 95%。整个反应器传出的热量约为 5.86×10^9 焦耳/小时, 占反应放出热量的 44%。图 8 示出的热流曲线可作如下解

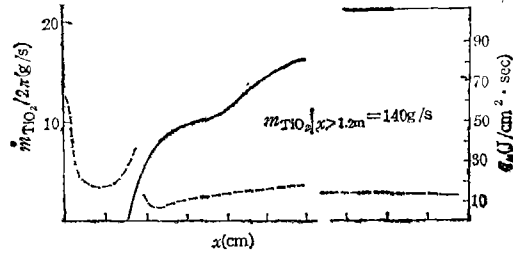


图 8 实线—情况 A 下, TiO_2 产量沿 x 方向的变化; 虚线---情况 B 下, 反应器侧壁热流分布

释: 锥面热流先下降后上升, 这与流动分离, 回流区的形成密切相关。在侧向喷射环后由于再次出现回流区, 壁面由于附近化学反应及传热过程而温升, 热流逐渐增加, 在再往下

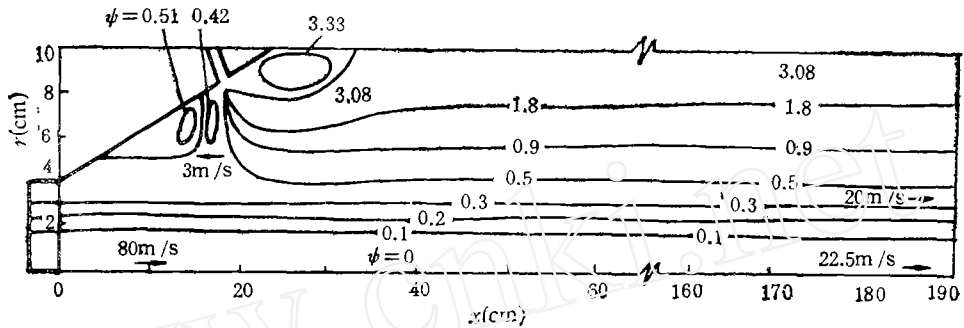


图 9 情况 B 下, 反应器流线图 ($h = 0.8\text{cm}$)

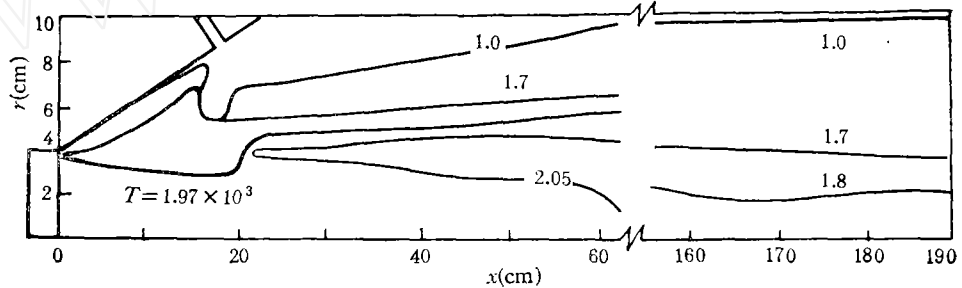


图 10 情况 B 下, 反应器流场温度分布

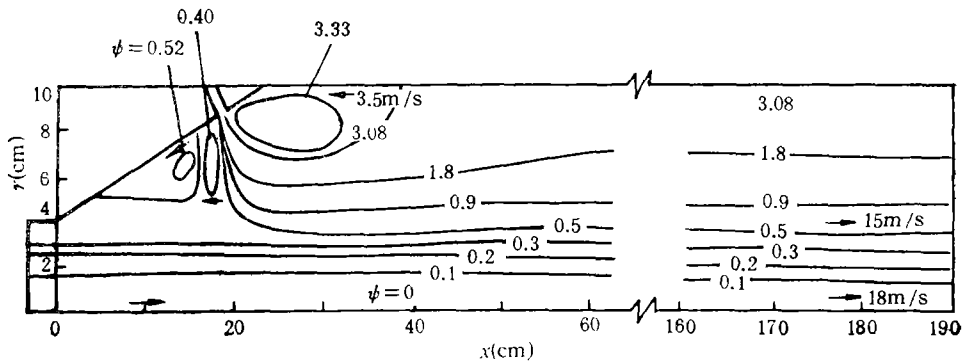


图 11 情况 C 下, 反应器流线图 ($h = 0.8\text{cm}$)

游的地方,热流达到一个基本稳定的值,这与流场内化学反应基本完成和复杂的传热传质过程有关。

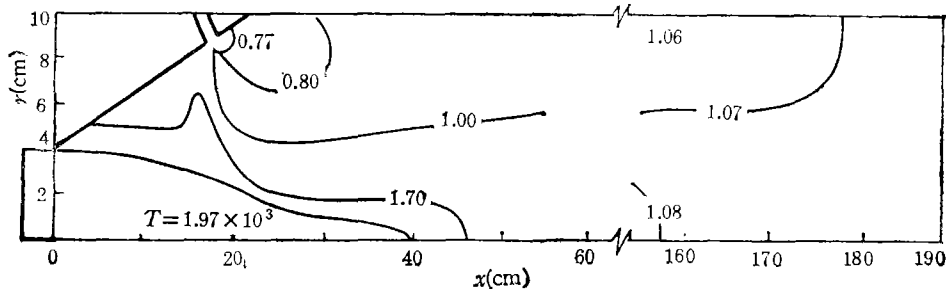


图 12 情况 C 下,反应器流场温度分布

情况 C 的计算结果(如图 11, 12 示),流场基本结构与情况 A 和 B 的相同,但锥面分离区增大了,第二个回流区有所减弱,而拐角处的回流区有所增大;另外,反应器下游流线有向中心区移动的趋势,流场下游速度也明显减小。由于没有考虑化学反应及两相流动,流场的非线性程度减弱了,其温度和浓度分布也是这样,都比 A 和 B 情况下规则多了。另外 TiCl_4 与 O_2 搅混均匀的位置与 A, B 中 TiO_2 产量不再有明显变化的位置很接近,它们离主流入口处约为 1.2 米。

我们还就环缝宽度,半锥角变化对流场的影响作了研究。计算表明,环缝宽度减小有利于组元间混合,能加快反应进程;当反应器锥角小于 7° 时,锥面分离及第二个涡旋全部消失。

本文结果是在无旋转进气,并对反应器入口速度及温度假设的基础上得到的,这有待于灯炬计算完成后再作改进。文中所用物性参数和其他的边界条件选择都有待于发展和实验结果,另外, TiO_2 晶粒的生成和成长,晶型转化过程,也有待进一步做研究工作。

致谢 本文得到胡道立先生帮助,佟振成,林绍椿和张建达等同志支持,作者们向他们谨致谢意。

参 考 文 献

- [1] Boulos, M. I., *Pure & Appl. Chem.*, **57**, 9 (1985), pp1321-52.
- [2] 朱清文,力学进展, **16**, 2(1986).
- [3] Boulos, M. I., *IEEE Tran. plasma Sci.* pS-4(1976) pp28-39, *Can. JChE*, **58**, (1980) pp367-75.
- [4] Yoshida, T. et al, *plasma Chem. & plasma processing* **1** (1981).
- [5] 赵国英,朱清文,全国第三届流体力学会议,1985,长沙.
- [6] 赵国英,朱清文,空气动力学学报,1986(待发表).
- [7] Zhao Guo Ying and Zhu Ching Wen, ICPST. Beijing, (1986).
- [8] Patankar, S. V. et al, *Numerical prediction of Flow, Heat Transfer, Turbulence And Combustion*, Pergamon press, (1983).
- [9] Khall, E. E., *Modelling of Furnaces and Combustors*, Abacts press. (1982), Cairo
- [10] 叶大伦,实用无机物热力学数据手册,科学出版社(1976).
- [11] Partankar; S. V., *Numerical Heat transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill (1980).
- [12] 原田俊哉等,日本金属学会志,45卷第11号,1981.
- [13] 朱清文,力学进展, **12**, 4 (1982).

NUMERICAL SIMULATION OF THE FLOW FIELD IN A TITANIUM DIOXIDE REACTOR BY THE METHOD OF CHLORIDIZING AND OXIDIZING

Zhao Guoying Zhu Chingwen

(Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences)

Wang Chongyun

(China Tianjin Chemical Engineering Corp.)

Abstract A chemico-physical and fluid dynamic model is formulated for the numerical simulation of the process in a titanium dioxide reactor by the method of chloridizing and oxidizing. Turbulence, species diffusion, chemical reaction, two phase flow are considered in the model. The governing equations are solved by using the algorithm of SIMPLED which was devised by Patankar and Spalding. The flow temperature and concentration fields are obtained which give us a clear picture of chemico-physical and fluid dynamic process in the reactor. We performed a careful investigation on the effect of wall heat transfer and chemical reaction on the flow. The result of the paper can be used as a theoretical guide by the engineers in their design of such reactors.

Key words: titanium dioxide reactor, the model of a reactor, numerical simulation of a reactor, plasma titanium dioxide.