



دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهشهر

# همایش ملی تحقیقات نوین در زمینه مهندسی شیمی

شماره: ۷۵ / ۷۵۰ پ

۱۳۸۹ آذرماه ۱۰ و ۱۱

تاریخ: ۱۳۸۹/۰۹/۱۰

دو هوالحکیم

گواهی می شود مقاله با عنوان: **مدلسازی تولید و دانه بندی ذرات نانو سیلیس به روش چگالش گاز در سیکلون**

نگارش شده توسط: **فاطمه کلخو - محمدتقی حامد موسویان**



مورد پذیرش کمیته علمی کنفرانس جهت ارائه و چاپ در مجموعه مقالات  
دوین همایش ملی تحقیقات نوین در زمینه مهندسی شیمی قرار گرفت.

کمیته برگزاری از شرکت و ارائه این مقاله توسط نویسنده محترم تشکر و قدردانی  
نموده، توفیق روز افزون ایشان را در راه اعتلای علمی میهن عزیزمان ایران  
آرزومند است.

بیشترن مولتی  
معاون پژوهشی

سید علی علوی فاضل  
دبیر علمی کنفرانس

حمید کاظمی اسفند  
دبیر اجرایی کنفرانس



# مدلسازی تولید و دانه بندی ذرات نانو سیلیس به روش چگالش گاز در سیکلون

فاطمه گلخو<sup>۱\*</sup>، محمد تقی حامد موسویان<sup>۲</sup>

\* ۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، [f\\_golkhou@yahoo.com](mailto:f_golkhou@yahoo.com)

۲ دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، [hmosavian@gmail.com](mailto:hmosavian@gmail.com)

## چکیده:

نانو سیلیس ماده اولیه مهم صنایع مختلفی مانند سیمان و بتن است. در این مقاله از روش چگالش گاز برای تولید ذرات نانو سیلیس استفاده شده است. در این روش بخار سیلیس به همراه نیتروژن در دمای بالا با گاز نیتروژن سرد برخورد کرده و سریعاً تبدیل به ذرات جامد میشود. شبیه سازی این فرایند با فرض عدم تجمع و شکست ذرات، توسط نرم افزار فلوئنت و با حل مدل موازنه تعداد انجام شده است. مدل موازنه تعداد قالب ریاضی مناسبی برای حل فرایند کریستالیزاسیون همراه با هسته زایی، رشد، شکست و یا تجمع ذرات است. نرخ هسته زایی و رشد ذرات به ترتیب  $5.7 \times 10^5 / m^3 s$  و  $10^{-11} m/s$  در نظر گرفته شده است. اندازه ذرات جامد بستگی مستقیم به نرخ رشد ذرات در شرایط آزمایش دارد و با افزایش نرخ رشد افزایش می یابد. مقادیر پیش بینی شده توسط نرم افزار فلوئنت با حل مدل موازنه تعداد از روش مربع سازی مستقیم، بیانگر تولید ذرات نانو سیلیس با ابعاد زیر  $0.1$ ،  $0.01$  نانومتر در سیکلون است.

کلمات کلیدی: روش چگالش گاز، معادله موازنه تعداد، نانو سیلیس، سیکلون

## Modeling of production and granulation of silica nano-particles in the cyclone via gas condensation method

F. Golkhou<sup>1\*</sup>, M. T. Hamed Mosavian<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

<sup>2</sup> Chemical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

### Abstract:

Nano-silica is important material for different industries such as cement and concrete. In this paper we use gas condensation method to produce nano-silica particles. In this method, silica vapor and hot nitrogen were mixed with cold nitrogen gas and treated quickly to be converted into solid particles. Simulation of this process with assuming no accumulation and breakage of particles has been done by solution population balance model in fluent software. The population balance model is a suitable format for solving crystallization process with nucleation, growth, and breakage of particles. Birth and growth rate of particles are assumed as  $5.7 \times 10^5 / m^3 s$  and  $10^{-11} m/s$  respectively. The size of solid particle depends directly on growth rate under experimental conditions and with increasing growth rate increases. Values predicted by the fluent, indicate production of nano-silica particles with dimensions below 0.01 nm in the cyclone.

**Key words:** gas condensation method, population model, nano silica, cyclone

## ۱- مقدمه:

سیلیس یا اکسید سیلیسیم فراوان‌ترین ترکیب اکسیدی موجود در پوسته زمین است که در صنایع مختلفی چون شیشه سازی، چینی سازی، تولید فروسیلیس، سرامیک سازی، تولید آجر ماسه آهکی، ریخته گری، تولید سیلیکات سدیم، تولید دیگر مواد سیلیسی، به عنوان نیمه هادی در صنعت الکترونیک و تولید پشم شیشه کاربرد دارد<sup>{۱}</sup>. سیلیس یکی از مهمترین بخش های بتن است و اهمیت زیادی در چسبندگی، مقاومت و کارایی بتن دارد. به همین دلیل کیفیت و خواص محصول تولید شده بستگی زیادی به نوع و اندازه ذرات سیلیکا دارد. بر همین اساس کاربرد ذرات نانو سیلیس سبب افزایش مقاومت فشاری، خمشی و کششی بتن، افزایش مقاومت بتن در برابر فرسایش، کاهش قابل توجه نفوذپذیری بتن و ... میشود. برای تولید پودرهای نانومتری سیلیس با توزیع اندازه دانه مشخص، از روش چگالش گاز خنثی با تبخیر حرارتی<sup>۱</sup> استفاده شده است. این روش در اصل توسط گنکوئیست و بورمن<sup>۲</sup> در سال ۱۹۷۶ مطرح و در سال ۱۹۸۱ توسط گلیتر<sup>۳</sup> توسعه یافت<sup>{۲}</sup>. در این روش بخار فلز به همراه گاز نیتروژن در دمای بالا از یک ورودی و گاز نیتروژن سرد از ورودی دیگر به داخل سیکلون هدایت می شوند و در اثر نیروی چرخشی داخل سیکلون با هم برخورد و در نهایت سریعاً سرد شده و ذرات نانومتری کوارتز ایجاد می شود. روش سنتز از فاز گازی مدام در حال توسعه، تغییر و تحول می‌باشد. مزایای ذاتی این روش شامل کنترل دقیق اندازه، شکل، درجه بلوری بودن و ترکیب شیمیایی پودر حاصل و خلوص بالای محصول نهایی است. این روش مبتنی بر تشکیل خوشه های کوچکی از اتمهاست و از مترام شدن این خوشه ها نانو پودر تولید میشود. تراکم خوشه ها زمانی که بخار فوق اشباع شود و در داخل آن خوشه های اتمی تشکیل شده باشند، رخ میدهد<sup>{۳}</sup>.

در این مقاله از مدل موازنه تعداد در نرم افزار فلوئنت برای شبیه سازی فرایند تولید نانو سیلیس استفاده شده است. مدل موازنه تعداد چارچوب ریاضی مناسبی برای سیستم های ذره‌ای است که فرآیندهای هسته زایی، رشد، شکست و یا تجمع ذرات، و همچنین پراکندگی یک فاز در دیگر فازها را در بر می‌گیرد و در حال حاضر طیف وسیعی از کاربردها، مانند پلیمریزاسیون، تبلور، برج های حبابی، راکتور ذره ای، فرایندهای بیولوژیکی، تخمیر و یا کشت سلولی را شامل می‌شود<sup>{۴-۶}</sup>.

## ۲- تئوری

قانون بقاء تعداد و به عبارتی معادله موازنه تعداد در مختصات اندازه ( طول به عنوان نماینده قطر ذره) به صورت زیر نوشته می شود<sup>{۷-۸}</sup>:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum \frac{\dot{V}_i n}{V} = 0 \quad (1)$$

$n$  تابع دانسیته عددی،  $V$  تعداد ذرات در واحد حجم،  $dL$  فواصل اندازه کریستال،  $G$  نرخ رشد کریستال تنها،  $B(L)$  نرخ تولید و  $D(L)$  نرخ مرگ کریستال می‌باشند. در طی سالهای اخیر، مقالات مختلفی مبنی بر حل معادلات توازن

<sup>1</sup> Inert Gas Condensation

<sup>2</sup> David Bourell and Kamalakar Rajurkar

<sup>3</sup> Gleiter

تعداد برای رشد ذرات {۹}، تکامل ذرات {۱۰-۱۲} تجمع و ساییش ذرات {۱۳} ارائه شده است. برای حل معادله بقاء تعداد به روش مربع سازی، آمین مومنت دانسیته تعداد به صورت تعریف شده است:

$$m_j(t) = \int_0^{\infty} L^j n^0(L, t) dL \quad (2)$$

طبق رابطه فوق، مومنت صفر بیانگر تعداد کریستالها در واحد جرم حلال، مومنت یک طول کل تمام کریستالها که کنار هم قرار گرفته اند، دومین و سومین مومنت نشان دهنده سطح و حجم کریستالها در واحد جرم حلال می باشند. هنگامی که هدف از مطالعه، پیش بینی تکامل توزیع اندازه ذرات تولید شده توسط واکنش شیمیایی و یا فرآیندهای فیزیکی مؤثر بر اندازه آنها باشد، روش پیشنهادی، حل معادلات انتقال مومنت های توزیع اندازه ذرات با کاربرد فرمول مربع سازی مستقیم می باشد. تخمین توزیع اندازه ذرات<sup>۴</sup> مطابق رابطه ۳ می باشد {۱۴-۱۵}:

$$\tilde{n}(\xi; x, t) \approx \sum_{\alpha=1}^N w_{\alpha}(x, t) \prod_{i=1}^M \delta[\xi_i - \xi_{i\alpha}(x, t)] \quad (3)$$

که در آن  $w_{\alpha}(x, t)$  بیانگر وزن و  $\xi_{i\alpha}(x, t)$  بعد افقی تخمین مربعی،  $M$  تعداد مختصات داخلی و  $\delta$  تابع دلتای دیراک می باشند. هنگامی که همانند حالت تشکیل ذره سیلیس، ذرات در داخل دامنه محاسباتی ایجاد شوند، نرخ هسته زایی  $J(x, t)$  باید محاسبه شود. مدل های سینتیکی متعددی در مراجع مربوطه آمده شده و عبارت نرخ هسته زایی همگن که بهترین توافق با داده های آزمایشی را بدهد مطابق زیر است: {۱۶}

$$J = \Gamma \left( \frac{P}{KT} \right)^2 \Omega \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} e^{-\frac{4\pi\sigma(r^*)^3}{3KT}} \quad (4)$$

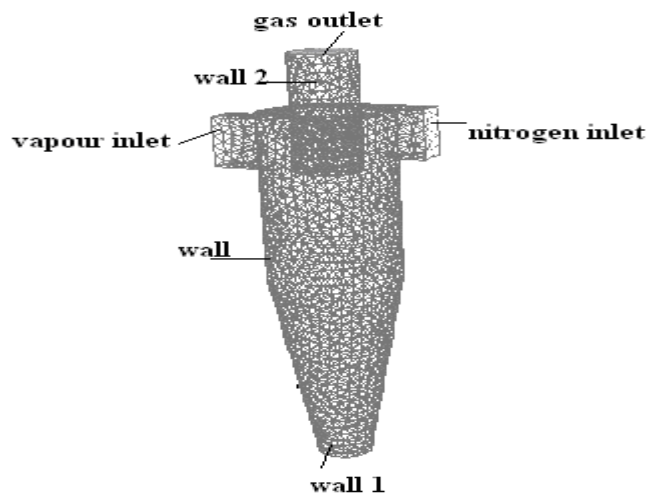
$$r^* = \frac{2\sigma\Omega}{KT \ln \left( \frac{P}{P_{\infty}(T)} \right)} \quad (5)$$

در روابط فوق  $r^*$  شعاع بحرانی ذره،  $\Omega$  حجم یک ملکول تنها،  $\sigma$  تنش سطحی قطرات کوچک مایع،  $m$  جرم ملکول تنها،  $k$  ثابت بولتزمن و  $P_{\infty}(T)$  فشار اشباع فیلم مسطح است. نرخ هسته زایی ذرات سیلیس طی فرایند کریستالیزاسیون فاز جامد با سرد کردن بخار داغ ورودی مطابق داده های حاصل از مراجع برابر  $5.7 \times 10^6 \frac{1}{cm^2 s}$  و نرخ رشد ذرات سیلیس برابر  $10^{11} \frac{m}{s}$  در نظر گرفته شده است {۱۷}:

<sup>4</sup> PSD

### ۳- مدلسازی

در شکل یک، مش سه بعدی سیکلون با ۸۶۷۳۲ سلول تراهدرال نشان داده شده است. نواحی مرزی تعریف شده در فلوئنت روی شکل نشان داده شده است. معادلات بقای جرم، ممتهم، انرژی، تنش رینولدز و نرخ اتلاف برای آنالیز حجم محدود با کاربرد روش آپویند مرتبه اول<sup>۵</sup> حل شده اند.



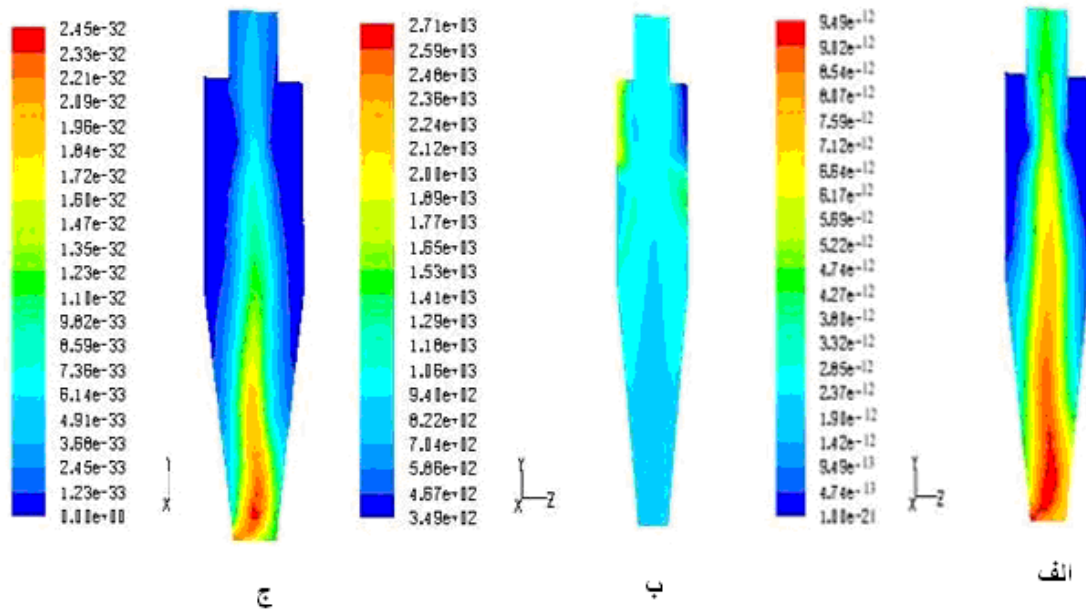
شکل ۱- مش سه بعدی تراهدرال سیکلون

روش مربع سازی مستقیم برای حل معادله موازنه تعداد و روش RNG از مدل  $k\epsilon$  برای حل معادله ویسکوزیته در فلوئنت به کار رفته است. ۰،۱ مول بخار سیلیس در دمای ۲۵۰۰ کلوین و فشار اتمسفری به همراه ۰،۹ مول گاز نیتروژن با سرعت  $20\text{m/s}$  وارد سیکلون شده و با ۲ مول گاز نیتروژن در دمای ۳۵۶ کلوین از ورودی ۲ سیکلون، برخورد کرده و سریعاً سرد شده و تشکیل کریستالهای نانو سیلیس را می دهد. نتایج پیش بینی شده توسط نرم افزار نیز بیانگر همین روند است.

### ۳- نتایج

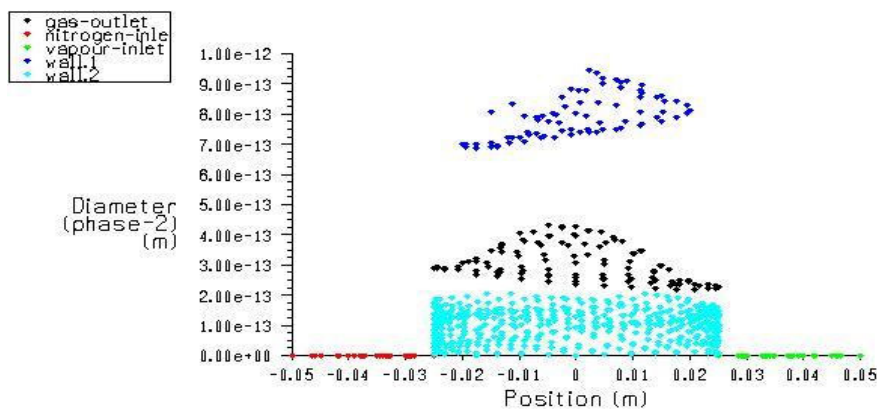
همانطور که بیان شد از مدل موازنه تعداد برای نشان دادن فرایند کریستالیزاسیون استفاده شده است. نتایج با فرض عدم تجمع ذرات، بیانگر تطابق اندازه ذرات در دو حالت با شکست و بدون شکست ذرات در کریستالیزاسیون می باشد. همچنین تشکیل ذرات نانو سیلیس در سیکلون طی شرایط موجود را نشان میدهد. شکل ۲ اندازه ذرات تشکیل شده در فاز جامد، تغییرات دما و جزء حجمی فاز جامد تشکیل شده در نواحی مختلف سیکلون را نشان میدهد. همان طور که در نرم افزار فلوئنت پیش بینی شده است، جزء حجمی فاز جامد در ناحیه پایین سیکلون به حداکثر مقدار خود رسیده است، همچنین بردارهای دما در سیکلون نشان دهنده سرد شدن دمای مخلوط تا حدود ۹۰۰ درجه کلوین و در نهایت خروج گاز تحت همین دما است. وجود یک ناحیه ساکن حرارتی با دمای حدود ۱۴۰۰ درجه کلوین در نقطه زیرین ورودی گاز نیتروژن سرد در سیکلون بیانگر وجود گرادیان دما در این نقاط است.

<sup>5</sup> first-order upwind scheme



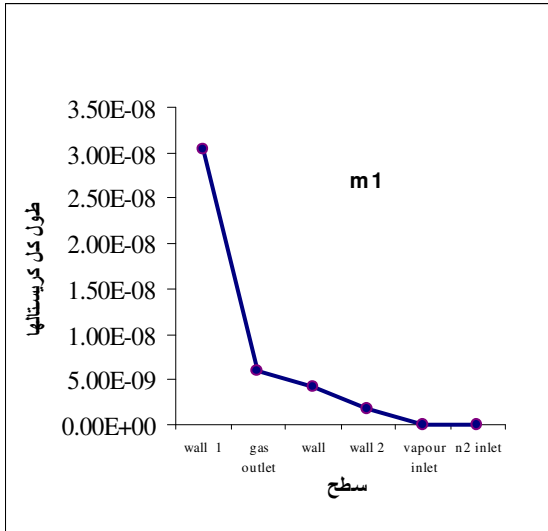
شکل ۲- الف- تغییرات قطر ذرات فاز جامد، ب- تغییرات دمای کل مخلوط، ج- تغییرات جزء حجمی فاز جامد تشکیل شده در سیکلون

شکل ۲- الف- همچنین ارتباط اندازه ذرات تولید شده در فاز جامد با دمای مخلوط را نشان می دهد و بیانگر تولید ذرات بزرگتر گوگرد در نواحی پایین سیکلون می باشد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود ذرات کوچکتر بر اثر نیروی گریز از مرکز سیکلون به سمت دیواره پرتاب شده اند. شکل ۳ توزیع اندازه کریستالها را بر حسب مکان در سیکلون نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود، ذرات درشت تر در خروجی پایین سیکلون مشاهده می شوند.

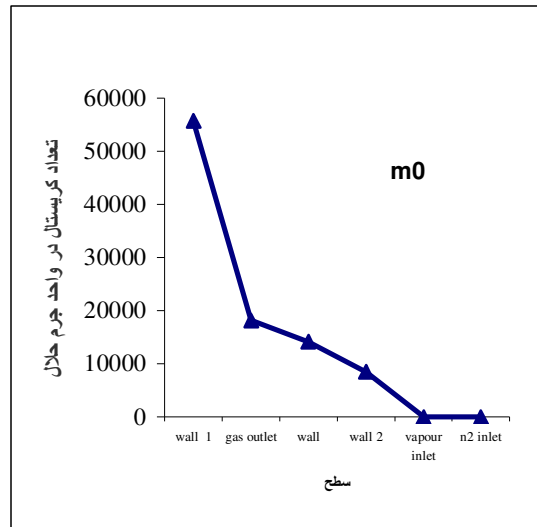


شکل ۳- توزیع اندازه کریستالها را بر حسب مکان در سیکلون

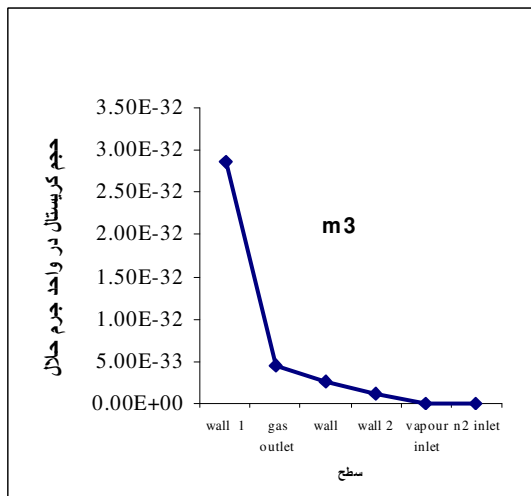
مقادیر نرم افزار برای مومنت های ۰-۳ روی سطوح wall<sup>۱</sup>، wall<sup>۲</sup>، wall<sup>۳</sup>، vapour inlet، nitrogen inlet، outlet در نمودارهای شکل ۴ نشان داده شده اند.



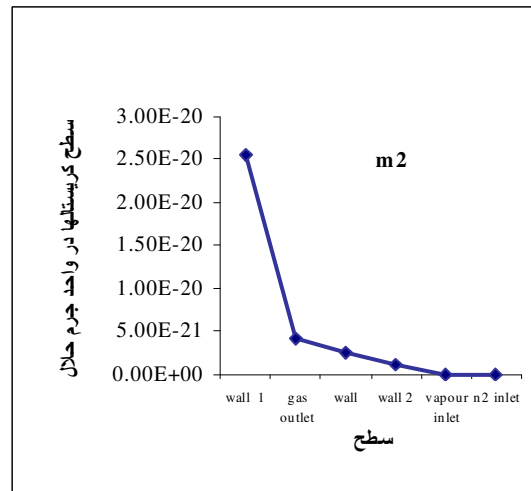
ب



الف



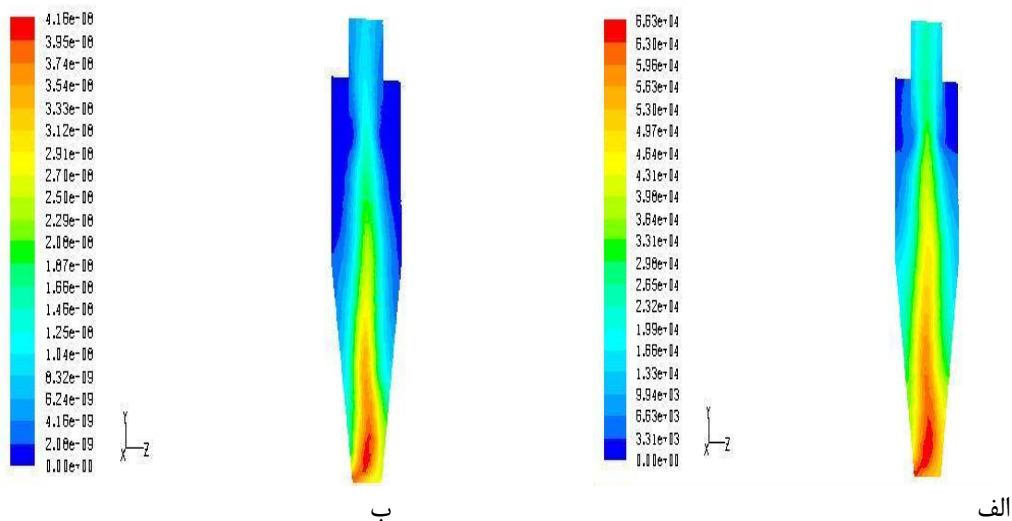
د



ج

شکل ۴- الف مومنت صفر روی سطوح سیکلون، ب- مومنت یک روی سطوح سیکلون، ج- مومنت دو روی سطوح سیکلون، د- مومنت ۳ روی سطوح سیکلون

همانطور که در نمودارها دیده می شود، تعداد کریستالها در خروجی پایینی سیکلون بیشتر و در ورودی های سیکلون به صفر میرسد. تجمع کریستالها در خروجی پایین سیکلون سبب میشود که طول کل آنها در این سطح به حداکثر مقدار خود برسد. همچنین تمامی نمودارهای فوق روند نزولی دارند که نشان دهنده وجود بیشینه تعداد، حجم، سطح کریستال در واحد جرم حلال در خروجی پایین سیکلون، مقادیر میانی در دیواره و مینیموم این مقادیر در ورودی ها است. شکل ۵ تغییرات مومنت ۰ و ۱ را در نواحی مختلف سیکلون نشان میدهد:



شکل ۵- الف- تغییرات مومنت صفر ب- تغییرات مومنت یک در نواحی مختلف سیکلون

نتایج شکل ۵ تطابق خوبی با نمودارهای شکل ۴ دارند و همگی بیانگر تجمع کریستالهای درشت تر در خروجی پایینی سیکلون هستند. همچنین مشاهده میشود که مقادیر مومنتها به ترتیب از مومنت ۰ تا مومنت ۳ کاهش قابل ملاحظه ای یافته است. مقادیر پیش بینی شده نرم افزار برای مومنت های ۵-۰ روی حجم سیال در جدول ۲ بیان شده اند:

جدول ۲- مقادیر مختلف مومنت های حجمی در سیکلون	
مومنت	مقادیر مومنت ها در واحد حجم ( مومنت سیال)
۰	18979
۱	6.76E-09
۲	4.87E-21
۳	5.19E-33
۴	7.27E-45
۵	1.26E-56

نتایج جدول نشان دهنده تشکیل ۱۸۹۷۹،۲۵۷ تعداد کریستال در واحد حجم سیکلون است.

### نتیجه گیری و جمع بندی

در این مقاله از روش چگالش گاز برای سنتز ذرات نانو سیلیس در سیکلون استفاده شده است. شبیه سازی فرایند کریستالیزاسیون با استفاده از نرم افزار فلونت و با حل مدل توازن تعداد از روش مربع سازی مستقیم انجام شده است. نتایج پیش بینی شده توسط نرم افزار نشان دهنده تولید ذرات سیلیس در ابعاد ۰،۰۱ نانومتر را در سیکلون است.



## مراجع:

- [1] رحیمی افسون، متین مهران. «دوم». تکنولوژی سرامیک‌های ظریف. چاپ اول، شرکت صنایع خاک چینی ایران، ۱۳۶۸.
- [2] D. Bourell and K. Rajurkar, “Micromanufacturing”, Chapter3, 2004
- [3] J. Dutta, H.Hofmann, “Nanomaterials”, SFIT, 2003.
- [4] Ramkrishna, D., & Mahoney, A. W. (2002). Population balance modeling. Promise for the future. *Chemical Engineering Science*, 57, 595–606.
- [5] Randolph, A. D., & Larson, M. A. (1988). Theory of particulate processes (2nd ed.). San Diego, CA: Academic Press.
- [6] Mersmann, A. (2001). Crystallization technology handbook (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.
- [7] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Crystal Growth 243 (2002) 204– 213.
- [8] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Chemical Physics 115 (2001) 6699–6706.
- [9] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Chemical Physics 117 (2002) 6607–6614.
- [10] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Chemical Physics 117 (2002) 8042–8050.
- [11] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Colloid & Interfacial Science 261 (2003) 423–433.
- [12] McGraw, R., 1997. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science & Technology* 27, 255–265.
- [13] Gordon, R.G., 1968. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics* 9, 655.
- [14] Gordon, R.G., 1968. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics* 9, 655.
- [15] Marchisio, D.L., Fox, R.O., 2005. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. *Journal of Aerosol Science* 36 (1), 43–73.
- [16] Koo. A., Brooks. G.A., Nagle. M., 2008. Nucleation and Growth of Mg condensate during supersonic gas quenching. *Journal of Crystal Growth*, 310, 2659-2667.
- [17] SwaNsOn E., Relation of nucleation and crystal-growth rate to the development of granitic textures, 1997, *American Mineralogist*, Volume 62, 966-978



## دومین همایش ملی تحقیقات نوین در مهندسی شیمی

۲۰ و ۲۱ اردیبه ماه ۱۳۸۹ - دانشگاه آزاد اسلامی واحد ماهنسر

### مدلسازی تولید و دانه بندی ذرات نانو سیلیس به روش چگالش گاز در سیکلون

فاطمه گلخو<sup>۱\*</sup>، محمد تقی حامد موسویان<sup>۲</sup>

<sup>۱\*</sup> دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

[f.golkhou@yahoo.com](mailto:f.golkhou@yahoo.com)

<sup>۲</sup> دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد

[hmosavin@gmail.com](mailto:hmosavin@gmail.com)

#### چکیده:

نانو سیلیس ماده اولیه مهم صنایع مختلفی مانند سیمان و بتن است. در این مقاله از روش چگالش گاز برای تولید ذرات نانو سیلیس استفاده شده است. در این روش بخار سیلیس به همراه نیتروژن در دمای بالا یا گاز نیتروژن سرد برخورد کرده و سرعاً تبدیل به ذرات جامد می شود. شبیه سازی این فرایند با فرض عدم تجمع و شکست ذرات، توسط نرم افزار فلوئنت با حل مدل موازنه تعداد انجام شده است. معادله موازنه تعداد قالب ریاضی مناسبی برای حل فرایند کریستالیزاسیون همراه با هسته زایی بر شد، شکست و یا تجمع ذرات است. نرخ هسته زایی و رشد ذرات به ترتیب  $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$  و  $10^{-10} \text{ m/s}$  در نظر گرفته شده است. اندازه ذرات جامد بستگی مستقیم به نرخ رشد ذرات در شرایط آزمایش دارد و با افزایش نرخ رشد افزایش می یابد. مقادیر بیش بینی شده توسط نرم افزار فلوئنت با حل مدل موازنه تعداد از روش مربع سازی مستقیم، بیانگر تولید ذرات نانو سیلیس با ابعاد زیر  $0.1 \mu\text{m}$  در سیکلون است.

کلمات کلیدی: روش چگالش گاز، معادله موازنه تعداد، نانو سیلیس، سیکلون

# مدلسازی تولید و دانه بندی ذرات نانو سیلیس به روش چگالش گاز در سیکلون

فاطمه گلخو<sup>۱\*</sup>، محمد تقی حامد موسویان<sup>۲</sup>

\* ۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، [f\\_golkhou@yahoo.com](mailto:f_golkhou@yahoo.com)

۲ دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، [hmosavian@gmail.com](mailto:hmosavian@gmail.com)

## چکیده:

نانو سیلیس ماده اولیه مهم صنایع مختلفی مانند سیمان و بتن است. در این مقاله از روش چگالش گاز برای تولید ذرات نانو سیلیس استفاده شده است. در این روش بخار سیلیس به همراه نیتروژن در دمای بالا با گاز نیتروژن سرد برخورد کرده و سریعاً تبدیل به ذرات جامد میشود. شبیه سازی این فرایند با فرض عدم تجمع و شکست ذرات، توسط نرم افزار فلوئنت و با حل مدل موازنه تعداد انجام شده است. مدل موازنه تعداد قالب ریاضی مناسبی برای حل فرایند کریستالیزاسیون همراه با هسته زایی، رشد، شکست و یا تجمع ذرات است. نرخ هسته زایی و رشد ذرات به ترتیب  $5.7 \times 10^5 / m^3 s$  و  $10^{-11} m/s$  در نظر گرفته شده است. اندازه ذرات جامد بستگی مستقیم به نرخ رشد ذرات در شرایط آزمایش دارد و با افزایش نرخ رشد افزایش می یابد. مقادیر پیش بینی شده توسط نرم افزار فلوئنت با حل مدل موازنه تعداد از روش مربع سازی مستقیم، بیانگر تولید ذرات نانو سیلیس با ابعاد زیر  $0.1 \mu m$  نانومتر در سیکلون است.

کلمات کلیدی: روش چگالش گاز، معادله موازنه تعداد، نانو سیلیس، سیکلون

## Modeling of production and granulation of silica nano-particles in the cyclone via gas condensation method

F. Golkhou<sup>1\*</sup>, M. T. Hamed Mosavian<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Chemical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

<sup>2</sup> Chemical Engineering Department, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad, Iran

### Abstract:

Nano-silica is important material for different industries such as cement and concrete. In this paper we use gas condensation method to produce nano-silica particles. In this method, silica vapor and hot nitrogen were mixed with cold nitrogen gas and treated quickly to be converted into solid particles. Simulation of this process with assuming no accumulation and breakage of particles has been done by solution population balance model in fluent software. The population balance model is a suitable format for solving crystallization process with nucleation, growth, and breakage of particles. Birth and growth rate of particles are assumed as  $5.7 \times 10^5 / m^3 s$  and  $10^{-11} m/s$  respectively. The size of solid particle depends directly on growth rate under experimental conditions and with increasing growth rate increases. Values predicted by the fluent, indicate production of nano-silica particles with dimensions below 0.01  $\mu m$  in the cyclone.

**Key words:** gas condensation method, population model, nano silica, cyclone

## ۱- مقدمه:

سیلیس یا اکسید سیلیسیم فراوان‌ترین ترکیب اکسیدی موجود در پوسته زمین است که در صنایع مختلفی چون شیشه سازی، چینی سازی، تولید فروسیلیس، سرامیک سازی، تولید آجر ماسه آهکی، ریخته گری، تولید سیلیکات سدیم، تولید دیگر مواد سیلیسی، به عنوان نیمه هادی در صنعت الکترونیک و تولید پشم شیشه کاربرد دارد<sup>{۱}</sup>. سیلیس یکی از مهمترین بخش های بتن است و اهمیت زیادی در چسبندگی، مقاومت و کارایی بتن دارد. به همین دلیل کیفیت و خواص محصول تولید شده بستگی زیادی به نوع و اندازه ذرات سیلیکا دارد. بر همین اساس کاربرد ذرات نانو سیلیس سبب افزایش مقاومت فشاری، خمشی و کششی بتن، افزایش مقاومت بتن در برابر فرسایش، کاهش قابل توجه نفوذپذیری بتن و ... میشود. برای تولید پودرهای نانومتری سیلیس با توزیع اندازه دانه مشخص، از روش چگالش گاز خنثی با تبخیر حرارتی<sup>۱</sup> استفاده شده است. این روش در اصل توسط گنکوئیست و بورمن<sup>۲</sup> در سال ۱۹۷۶ مطرح و در سال 1981 توسط گلیتر<sup>۳</sup> توسعه یافت<sup>{۲}</sup>. در این روش بخار فلز به همراه گاز نیتروژن در دمای بالا از یک ورودی و گاز نیتروژن سرد از ورودی دیگر به داخل سیکلون هدایت می شوند و در اثر نیروی چرخشی داخل سیکلون با هم برخورد و در نهایت سریعاً سرد شده و ذرات نانومتری کوارتز ایجاد می شود. روش سنتز از فاز گازی مدام در حال توسعه، تغییر و تحول می‌باشد. مزایای ذاتی این روش شامل کنترل دقیق اندازه، شکل، درجه بلوری بودن و ترکیب شیمیایی پودر حاصل و خلوص بالای محصول نهایی است. این روش مبتنی بر تشکیل خوشه های کوچکی از اتمهاست و از مترام شدن این خوشه ها نانو پودر تولید میشود. تراکم خوشه ها زمانی که بخار فوق اشباع شود و در داخل آن خوشه های اتمی تشکیل شده باشند، رخ میدهد<sup>{۳}</sup>.

در این مقاله از مدل موازنه تعداد در نرم افزار فلوئنت برای شبیه سازی فرایند تولید نانو سیلیس استفاده شده است. مدل موازنه تعداد چارچوب ریاضی مناسبی برای سیستم های ذره‌ای است که فرآیندهای هسته زایی، رشد، شکست و یا تجمع ذرات، و همچنین پراکندگی یک فاز در دیگر فازها را در بر می‌گیرد و در حال حاضر طیف وسیعی از کاربردها، مانند پلیمریزاسیون، تبلور، برج های حبابی، راکتور ذره ای، فرایندهای بیولوژیکی، تخمیر و یا کشت سلولی را شامل می‌شود<sup>{۴-۶}</sup>.

## ۲- تئوری

قانون بقاء تعداد و به عبارتی معادله موازنه تعداد در مختصات اندازه ( طول به عنوان نماینده قطر ذره) به صورت زیر نوشته می شود<sup>{۷-۸}</sup>:

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial(Gn)}{\partial L} + n \frac{\partial V}{V \partial t} + D(L) - B(L) + \sum \frac{\dot{V}_i n}{V} = 0 \quad (1)$$

$n$  تابع دانسیته عددی،  $V$  تعداد ذرات در واحد حجم،  $dL$  فواصل اندازه کریستال،  $G$  نرخ رشد کریستال تنها،  $B(L)$  نرخ تولید و  $D(L)$  نرخ مرگ کریستال می‌باشند. در طی سالهای اخیر، مقالات مختلفی مبنی بر حل معادلات توازن

<sup>1</sup> Inert Gas Condensation

<sup>2</sup> David Bourell and Kamalakar Rajurkar

<sup>3</sup> Gleiter

تعداد برای رشد ذرات {۹}، تکامل ذرات {۱۰-۱۲} تجمع و ساییش ذرات {۱۳} ارائه شده است. برای حل معادله بقاء تعداد به روش مربع سازی، آمین مومنت دانسیته تعداد به صورت تعریف شده است:

$$m_j(t) = \int_0^{\infty} L^j n^0(L, t) dL \quad (2)$$

طبق رابطه فوق، مومنت صفر بیانگر تعداد کریستالها در واحد جرم حلال، مومنت یک طول کل تمام کریستالها که کنار هم قرار گرفته اند، دومین و سومین مومنت نشان دهنده سطح و حجم کریستالها در واحد جرم حلال می باشند. هنگامی که هدف از مطالعه، پیش بینی تکامل توزیع اندازه ذرات تولید شده توسط واکنش شیمیایی و یا فرآیندهای فیزیکی مؤثر بر اندازه آنها باشد، روش پیشنهادی، حل معادلات انتقال مومنت های توزیع اندازه ذرات با کاربرد فرمول مربع سازی مستقیم می باشد. تخمین توزیع اندازه ذرات<sup>۴</sup> مطابق رابطه ۳ می باشد {۱۴-۱۵}:

$$\tilde{n}(\xi; x, t) \approx \sum_{\alpha=1}^N w_{\alpha}(x, t) \prod_{i=1}^M \delta[\xi_i - \xi_{i\alpha}(x, t)] \quad (3)$$

که در آن  $w_{\alpha}(x, t)$  بیانگر وزن و  $\xi_{i\alpha}(x, t)$  بعد افقی تخمین مربعی،  $M$  تعداد مختصات داخلی و  $\delta$  تابع دلتای دیراک می باشند. هنگامی که همانند حالت تشکیل ذره سیلیس، ذرات در داخل دامنه محاسباتی ایجاد شوند، نرخ هسته زایی  $J(x, t)$  باید محاسبه شود. مدل های سینتیکی متعددی در مراجع مربوطه آمده شده و عبارت نرخ هسته زایی همگن که بهترین توافق با داده های آزمایشی را بدهد مطابق زیر است: {۱۶}

$$J = \Gamma \left( \frac{P}{KT} \right)^2 \Omega \sqrt{\frac{2\sigma}{\pi m}} e^{-\frac{4\pi\sigma(r^*)^3}{3KT}} \quad (4)$$

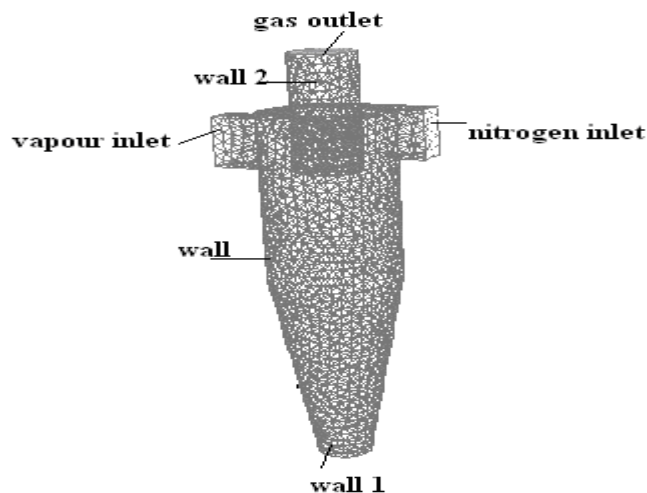
$$r^* = \frac{2\sigma\Omega}{KT \ln \left( \frac{P}{P_{\infty}(T)} \right)} \quad (5)$$

در روابط فوق  $r^*$  شعاع بحرانی ذره،  $\Omega$  حجم یک ملکول تنها،  $\sigma$  تنش سطحی قطرات کوچک مایع،  $m$  جرم ملکول تنها،  $k$  ثابت بولتزمن و  $P_{\infty}(T)$  فشار اشباع فیلم مسطح است. نرخ هسته زایی ذرات سیلیس طی فرایند کریستالیزاسیون فاز جامد با سرد کردن بخار داغ ورودی مطابق داده های حاصل از مراجع برابر  $5.7 \times 10^6 \frac{1}{cm^2 s}$  و نرخ رشد ذرات سیلیس برابر  $10^{11} \frac{m}{s}$  در نظر گرفته شده است {۱۷}:

<sup>4</sup> PSD

### ۳- مدلسازی

در شکل یک، مش سه بعدی سیکلون با ۸۶۷۳۲ سلول تراهدرال نشان داده شده است. نواحی مرزی تعریف شده در فلوئنت روی شکل نشان داده شده است. معادلات بقای جرم، ممتهم، انرژی، تنش رینولدز و نرخ اتلاف برای آنالیز حجم محدود با کاربرد روش آپویند مرتبه اول<sup>۵</sup> حل شده اند.



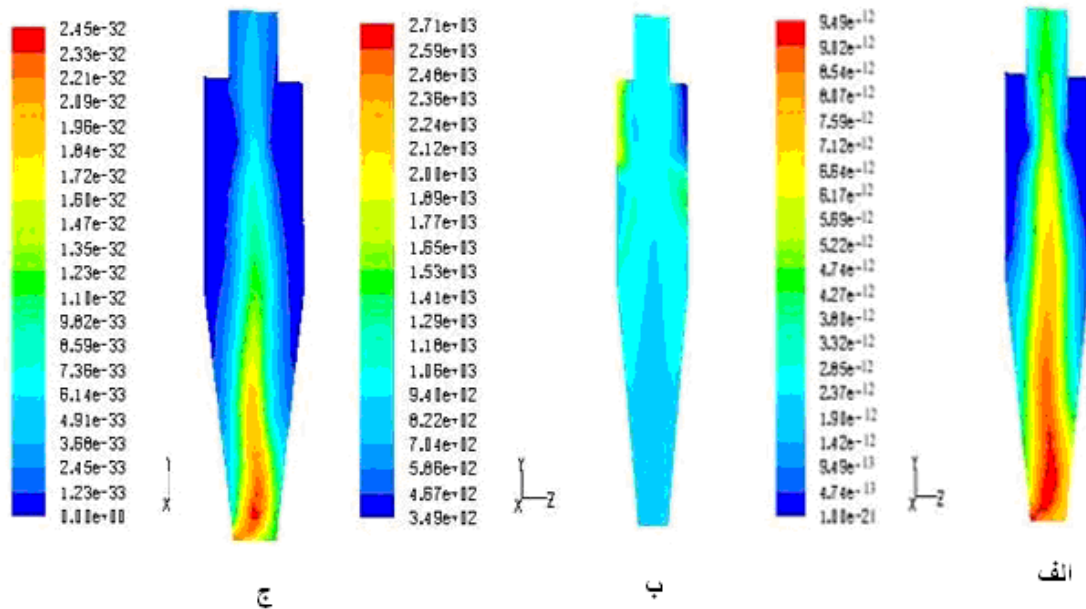
شکل ۱- مش سه بعدی تراهدرال سیکلون

روش مربع سازی مستقیم برای حل معادله موازنه تعداد و روش RNG از مدل  $k\epsilon$  برای حل معادله ویسکوزیته در فلوئنت به کار رفته است. ۰٫۱ مول بخار سیلیس در دمای ۲۵۰۰ کلوین و فشار اتمسفری به همراه ۰٫۹ مول گاز نیتروژن با سرعت  $20\text{ m/s}$  وارد سیکلون شده و با ۲ مول گاز نیتروژن در دمای ۳۵۶ کلوین از ورودی ۲ سیکلون، برخورد کرده و سریعاً سرد شده و تشکیل کریستالهای نانو سیلیس را می دهد. نتایج پیش بینی شده توسط نرم افزار نیز بیانگر همین روند است.

### ۳- نتایج

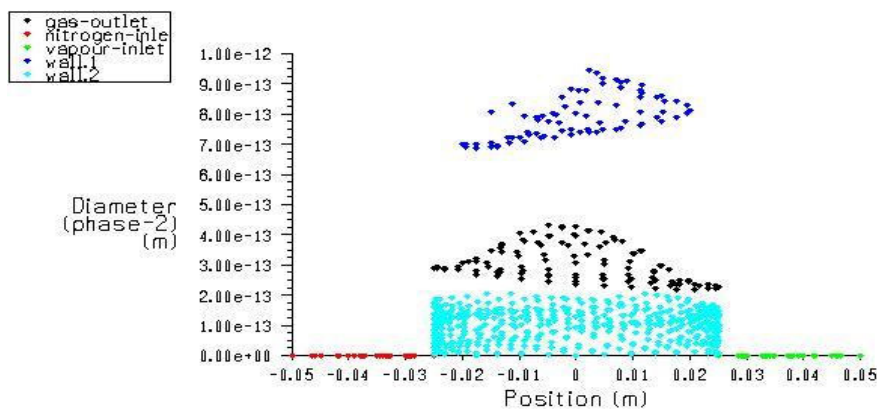
همانطور که بیان شد از مدل موازنه تعداد برای نشان دادن فرایند کریستالیزاسیون استفاده شده است. نتایج با فرض عدم تجمع ذرات، بیانگر تطابق اندازه ذرات در دو حالت با شکست و بدون شکست ذرات در کریستالیزاسیون می باشد. همچنین تشکیل ذرات نانو سیلیس در سیکلون طی شرایط موجود را نشان میدهد. شکل ۲ اندازه ذرات تشکیل شده در فاز جامد، تغییرات دما و جزء حجمی فاز جامد تشکیل شده در نواحی مختلف سیکلون را نشان میدهد. همان طور که در نرم افزار فلوئنت پیش بینی شده است، جزء حجمی فاز جامد در ناحیه پایین سیکلون به حداکثر مقدار خود رسیده است، همچنین بردارهای دما در سیکلون نشان دهنده سرد شدن دمای مخلوط تا حدود ۹۰۰ درجه کلوین و در نهایت خروج گاز تحت همین دما است. وجود یک ناحیه ساکن حرارتی با دمای حدود ۱۴۰۰ درجه کلوین در نقطه زیرین ورودی گاز نیتروژن سرد در سیکلون بیانگر وجود گرادیان دما در این نقاط است.

<sup>5</sup> first-order upwind scheme



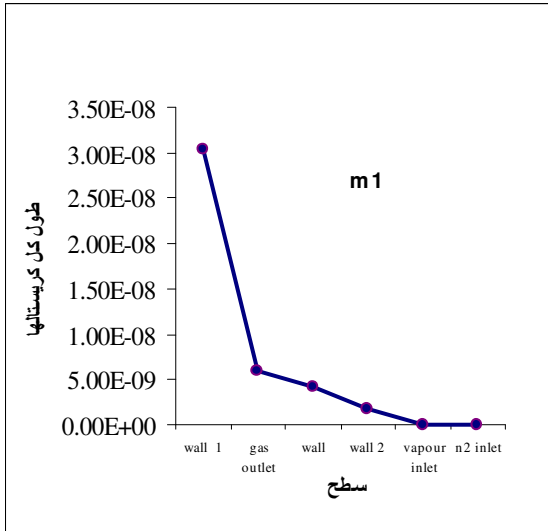
شکل ۲- الف- تغییرات قطر ذرات فاز جامد، ب- تغییرات دمای کل مخلوط، ج- تغییرات جزء حجمی فاز جامد تشکیل شده در سیکلون

شکل ۲- الف- همچنین ارتباط اندازه ذرات تولید شده در فاز جامد با دمای مخلوط را نشان می دهد و بیانگر تولید ذرات بزرگتر گوگرد در نواحی پایین سیکلون می باشد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می شود ذرات کوچکتر بر اثر نیروی گریز از مرکز سیکلون به سمت دیواره پرتاب شده اند. شکل ۳ توزیع اندازه کریستالها را بر حسب مکان در سیکلون نشان می دهد. همانطور که در شکل دیده می شود، ذرات درشت تر در خروجی پایین سیکلون مشاهده می شوند.

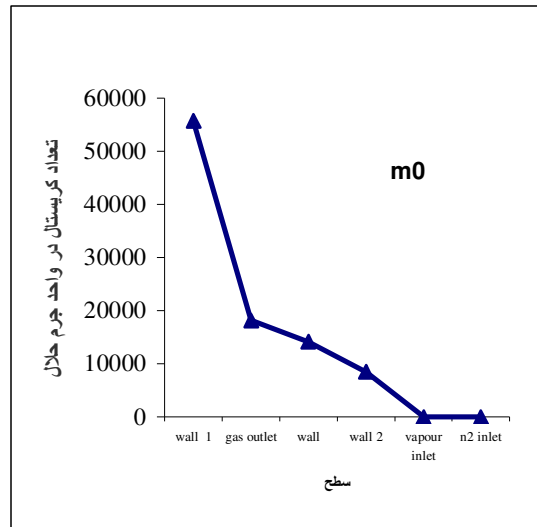


شکل ۳- توزیع اندازه کریستالها را بر حسب مکان در سیکلون

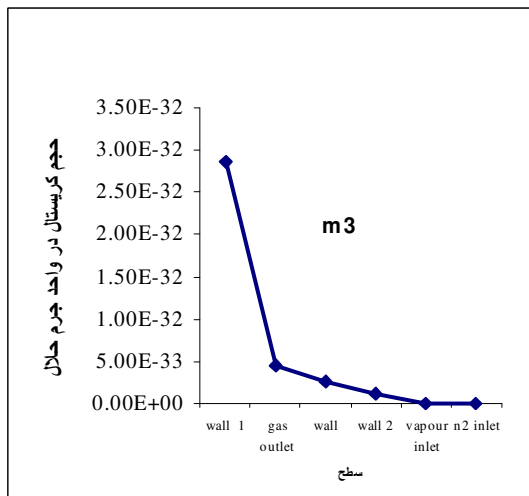
مقادیر نرم افزار برای مومنت های ۰-۳ روی سطوح gas, vapor inlet, nitrogen inlet, wall ۱, wall ۲, wall outlet در نمودارهای شکل ۴ نشان داده شده اند.



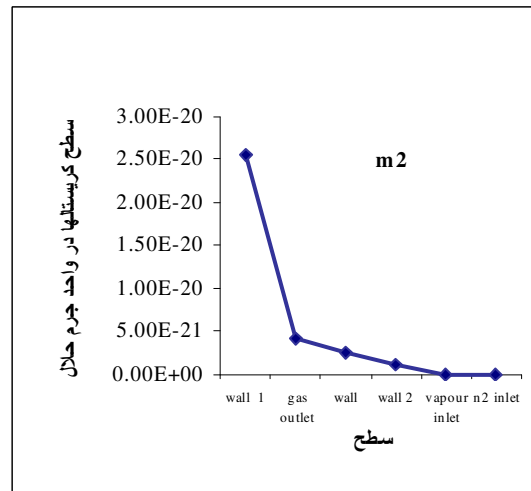
ب



الف



د

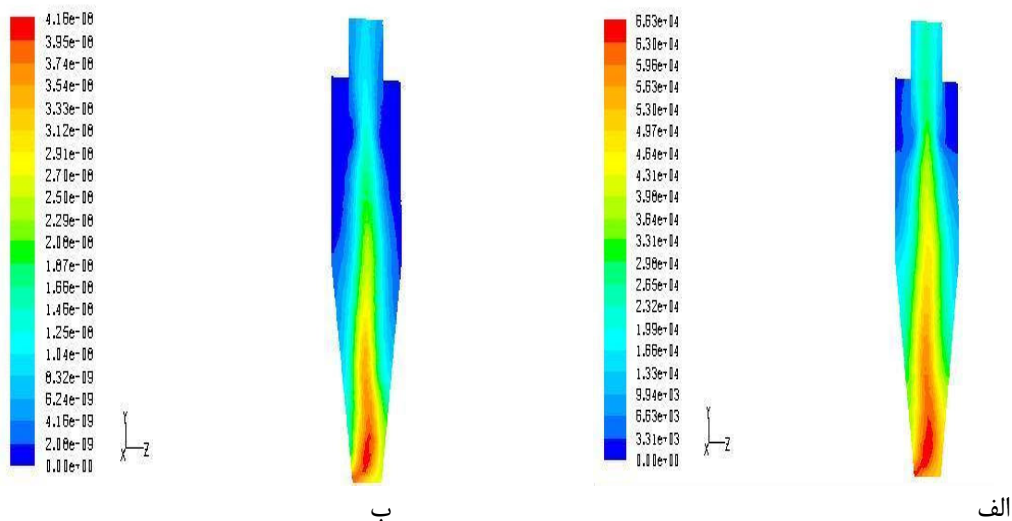


ج

شکل ۴- الف مومنت صفر روی سطوح سیکلون، ب- مومنت یک روی سطوح سیکلون، ج- مومنت دو روی سطوح سیکلون، د- مومنت ۳ روی سطوح سیکلون

همانطور که در نمودارها دیده می شود، تعداد کریستالها در خروجی پایینی سیکلون بیشتر و در ورودی های سیکلون به صفر میرسد. تجمع کریستالها در خروجی پایین سیکلون سبب میشود که طول کل آنها در این سطح به حداکثر مقدار خود برسد. همچنین تمامی نمودارهای فوق روند نزولی دارند که نشان دهنده وجود بیشینه تعداد، حجم، سطح کریستال در واحد جرم حلال در خروجی پایین سیکلون، مقادیر میانی در دیواره و مینیموم این مقادیر در ورودی ها است. شکل ۵ تغییرات مومنت ۰ و ۱ را در نواحی مختلف سیکلون نشان میدهد:





شکل ۵- الف- تغییرات مومنت صفر ب- تغییرات مومنت یک در نواحی مختلف سیکلون

نتایج شکل ۵ تطابق خوبی با نمودارهای شکل ۴ دارند و همگی بیانگر تجمع کریستالهای درشت تر در خروجی پایینی سیکلون هستند. همچنین مشاهده میشود که مقادیر مومنتها به ترتیب از مومنت ۰ تا مومنت ۳ کاهش قابل ملاحظه ای یافته است. مقادیر پیش بینی شده نرم افزار برای مومنت های ۵-۰ روی حجم سیال در جدول ۲ بیان شده اند:

جدول ۲- مقادیر مختلف مومنت های حجمی در سیکلون	
مومنت	مقادیر مومنت ها در واحد حجم ( مومنت سیال)
۰	18979
۱	6.76E-09
۲	4.87E-21
۳	5.19E-33
۴	7.27E-45
۵	1.26E-56

نتایج جدول نشان دهنده تشکیل ۱۸۹۷۹،۲۵۷ تعداد کریستال در واحد حجم سیکلون است.

### نتیجه گیری و جمع بندی

در این مقاله از روش چگالش گاز برای سنتز ذرات نانو سیلیس در سیکلون استفاده شده است. شبیه سازی فرایند کریستالیزاسیون با استفاده از نرم افزار فلونت و با حل مدل توازن تعداد از روش مربع سازی مستقیم انجام شده است. نتایج پیش بینی شده توسط نرم افزار نشان دهنده تولید ذرات سیلیس در ابعاد ۰،۰۱ نانو متر را در سیکلون است.

## مراجع:

[1] رحیمی افسون، متین مهران. «دوم». تکنولوژی سرامیک‌های ظریف. چاپ اول، شرکت صنایع خاک چینی ایران،

۱۳۶۸.

[2] D. Bourell and K. Rajurkar, “Micromanufacturing”, Chapter3, 2004

[3] J. Dutta, H.Hofmann, “Nanomaterials”, SFIT, 2003.

[4] Ramkrishna, D., & Mahoney, A. W. (2002). Population balance modeling. Promise for the future. *Chemical Engineering Science*, 57, 595–606.

[5] Randolph, A. D., & Larson, M. A. (1988). Theory of particulate processes (2nd ed.). San Diego, CA: Academic Press.

[6] Mersmann, A. (2001). Crystallization technology handbook (2nd ed.). New York: Marcel Dekker.

[7] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Crystal Growth 243 (2002) 204– 213.

[8] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Chemical Physics 115 (2001) 6699–6706.

[9] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Chemical Physics 117 (2002) 6607–6614.

[10] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Chemical Physics 117 (2002) 8042–8050.

[11] G. Madras, B.J. McCoy, Journal of Colloid & Interfacial Science 261 (2003) 423–433.

[12] McGraw, R., 1997. Description of aerosol dynamics by the quadrature method of moments. *Aerosol Science & Technology* 27, 255–265.

[13] Gordon, R.G., 1968. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics* 9, 655.

[14] Gordon, R.G., 1968. Error bounds in equilibrium statistical mechanics. *Journal of Mathematical Physics* 9, 655.

[15] Marchisio, D.L., Fox, R.O., 2005. Solution of population balance equations using the direct quadrature method of moments. *Journal of Aerosol Science* 36 (1), 43–73.

[16] Koo. A., Brooks. G.A., Nagle. M., 2008. Nucleation and Growth of Mg condensate during supersonic gas quenching. *Journal of Crystal Growth*, 310, 2659-2667.

[17] SwaNsOn E., Relation of nucleation and crystal-growth rate to the development of granitic textures, 1997, *American Mineralogist*, Volume 62, 966-978