

一種產生高光觸媒活性的奈米 TiO₂ 微粒的新燃燒法

計畫類別： 個別型計畫 整合型計畫

計畫編號：NSC 94 - 2211 - E009 - 048 -

NSC 95 - 2218 - E009 - 198 -

NSC 96 - 2211 - E009 - 046 -

執行期間： 2007 年 8 月 1 日 至 2008 年 7 月 31 日

計畫主持人：蔡春進

共同主持人：

計畫參與人員：

成果報告類型(依經費核定清單規定繳交)： 精簡報告 完整報告

本成果報告包括以下應繳交之附件：

赴國外出差或研習心得報告一份

赴大陸地區出差或研習心得報告一份

出席國際學術會議心得報告及發表之論文各一份

國際合作研究計畫國外研究報告書一份

處理方式：除產學合作研究計畫、提升產業技術及人才培育研究計畫、
列管計畫及下列情形者外，得立即公開查詢

涉及專利或其他智慧財產權， 一年 二年後可公開查詢

執行單位：國立交通大學環境工程研究所

中 華 民 國 97 年 8 月 15 日

摘要

奈米二氧化鈦為廣泛使用之奈米粉體，製造奈米二氧化鈦的方法有許多，其中氣相合成技術為有潛力的製造二氧化鈦技術之一。

在本研究中，發展了一個鈦液滴在空氣氣流中燃燒之數值方法，本方法包含熱力學放熱模型並以計算流體力學軟體 STAR-CD 模擬流場、液氣界面之熱傳與質傳現象，以分層近似方法描述液氣界面之熱傳與質傳之邊界條件，並求取非穩態之流場、溫度場、濃度分佈。最後在氣相中求解 GDE 方程式(包含核凝、膠結與表面成長)以預測形成之二氧化鈦微粒之粒徑分佈。

結果顯示，氧氣被鈦液滴完全吸收，而氮氣溶解度受存在於液滴中氧的影響且有氮氣的釋放，內部環流對氮、氧原子在液滴內部的傳輸有重要的影響。液滴產生的 Ti_xO_y 蒸氣，由求取此系統中最小吉布斯自由能得知，蒸氣中存在最多的物種為 TiO_2 。此研究中計算了 TiO_2 蒸氣在空間中的分佈，發現二氧化鈦蒸氣過飽和區開始於約距離液滴表面大於 $17\mu m$ 之外的位置。微粒成長於燃燒初期主要以燒結、聚合現象為主，而後以膠結現象為主，二氧化鈦一次微粒之數目中間粒徑(CMD)介於 $8.80-22.84nm$ ，幾何標準偏差(GSD)介於 $1.49-1.52$ 間，模擬結果與實驗結果相符。

關鍵字：奈米微粒、二氧化鈦、環流、粉塵合成、燃燒、計算流體力學

Abstract

Nano-TiO₂ particles are one of the most widely used nanopowder. There are many methods for producing nano-TiO₂ particles, in which the gas-phase synthesis is one the most promising method.

In this thesis, a numerical method has been developed to simulate the combustion process of a single metal titanium droplet in the ambient air. This model consists of a thermodynamic heat release submodel, the STAR-CD CFD package was used to simulate the flow field, heat and mass transfer in both the gas and liquid phases. Furthermore, a multiple thin layer boundary description was used to consider the heat and mass transfer across the liquid-air phase boundary. The transient flow field, temperature field, species concentration distribution were solved. The formation of the TiO₂, including the nucleation, coagulation and surface growth, was simulated by solving the GDE equation.

Simulated results indicate that oxygen absorption by the Ti droplet is perfect but the solubility of nitrogen is affected by existing oxygen in the droplet. Besides, nitrogen will be released from the Ti droplet. Internal circulation plays an important role on the uniformity of O and N atoms in the droplet. By calculating the minimum Gibbs free energy in the Ti_xO_y system, TiO₂ is found to have the highest concentration in Ti_xO_y vapor. The concentration field of TiO₂ shows that TiO₂ supersaturation positions start from 17 μm behind the Ti droplet surface. In the initial stage of combustion, the major mechanisms of particle growth are sintering and coalescence, which coagulation is the major mechanism at a later period. The count median diameter of the primary particles of TiO₂ is found between 8.80-22.84 nm, and geometric standard deviation is between 1.49-1.52. The simulated results are in good agreement with the experimental data.

Keywords: Nanoparticles, TiO₂, circulation, synthesis, combustion, CFD.

目錄

摘要.....	I
Abstract.....	II
目錄.....	III
圖目錄.....	IV
表目錄.....	VI
符號說明.....	VII
第一章 前言.....	1
第二章 文獻回顧.....	3
2.1 圓形球體之流場與阻力.....	3
2.2 圓形球體之熱傳與質傳現象.....	4
2.3 鈦液滴在空氣中的燃燒行為.....	5
2.4 燃燒鈦液滴微粒生成機制探討.....	7
第三章 研究方法.....	21
3.1 問題基本假設.....	21
3.2 統御方程式.....	21
3.3 計算流體力學網格與數值方法.....	22
3.3.1 計算區域與網格.....	23
3.3.2 演算法與差分法.....	23
3.3.3 流場邊界條件.....	25
3.3.4 化學反應邊界條件及源與匯.....	26
3.4 初始條件.....	29
3.5 模式模擬結果的正確性測試.....	30
3.6 微粒成長方程式.....	31
第四章 結果與討論.....	42
4.1 模式正確性及網格數目測試結果.....	42
4.2 Ti_xO_y 蒸氣中化學物種之質量分率.....	43
4.3 鈦液滴的燃燒過程.....	43
4.4 二氧化鈦微粒成長過程.....	45
第五章 結論與建議.....	72
參考文獻.....	73

圖目錄

圖 1-1 燃燒法產生鈦液滴的示意圖[5].....	2
圖 2-1 $Re_p - C_d$ 關係圖[13].....	9
圖 2-2 鈦液滴內部環流示意圖	9
圖 2-3 水滴在油中沉降之環流現象 (沉降速度= 0.62 cm/s, 直徑 = 1.21 cm)[13]	10
圖 2-4 鈦液滴燃燒過程光釋放密度監測圖[6].....	10
圖 2-5 Ti-O 系統中溫度與氧原子數目分率之關係圖[20].....	11
圖 2-6 鈦液滴燃燒中氧及氮與燃燒時間的關係圖[9].....	12
圖 2-7 鈦液滴於燃燒時間 230ms 時，撞擊鋁箔快速降溫後的內部成份分析[9]	13
圖 2-8 鈦液滴燃燒之溫度與燃燒時間關係圖[9].....	14
圖 2-9 鈦液滴燃燒於 Ti-O 系統之晶相變化情形[9].....	15
圖 2-10 鈦液滴燃燒於 Ti-N 系統之晶相變化情形[9].....	16
圖 2-11 以 300 μ m 之鈦液滴與含 <20 μ m 鈦微粒之煙火混合物產生之二氧化鈦聚 集體一次微粒粒徑分佈.....	17
圖 2-12 在不同特徵時間下聚合與燒結之關係	18
圖 3-1 計算區域與流場邊界條件示意圖	35
圖 3-2 計算區網格	36
圖 3-3 某一格點之中心點 P 與鄰近格點中心點 N 示意圖[30]	37
圖 3-4 網格 P 與相鄰網格符號示意圖[30]	37
圖 3-5 化學反應邊界條件示意圖	38
圖 3-6 nodal-GDE 模式示意圖[26]	39
圖 3-7 本研究中模擬微粒成長之監測點示意圖	39
圖 4-1 網格數 417668 於穩態下所計算之 C_d 結果與經驗式之 $Re_p - C_d$ 關係圖 ...	47
圖 4-2 不同 Re_p 之流經圓形球體之流線圖 (a)實驗觀測圖[38] (b)模擬結果	48
圖 4-3 網格數 417668 與經驗式之 $Re_p - \overline{Nu}$ 關係圖	49
圖 4-4 Ti, TiO, TiO ₂ 三物種於 Ti _x O _y 蒸氣中不同溫度下之莫耳分率.....	50
圖 4-5 在鈦液滴表面上，氣相中 Ti _x O _y 蒸氣的 O 原子數目分率 Y_{gas} 與液相中 O 原 子數目分率 X_{liquid} 隨溫度之變化情形.....	51
圖 4-6 鈦液滴外部與內部流場流線圖	52

圖 4-7 燃燒過程鈦液滴平均溫度與時間的關係圖	53
圖 4-8 燃燒過程中之溫度分佈	54
圖 4-9 燃燒過程中鈦液滴內部之總氧原子及總原子數目分率與時間的關係圖	55
圖 4-10 燃燒過程中鈦液滴內部之總氧、氮原子與時間的關係圖	56
圖 4-11 燃燒過程中氧原子分率於鈦液滴內之分佈圖(未考慮環流影響).....	57
圖 4-12 燃燒過程中氮原子分率於鈦液滴內之分佈圖(未考慮環流影響).....	58
圖 4-13 燃燒過程中氧原子分率於鈦液滴內之分佈圖(考慮環流影響).....	59
圖 4-14 燃燒過程中氮原子分率於鈦液滴內之分佈圖(考慮環流影響).....	60
圖 4-15 在不同燃燒時間，通過鈦液滴的橫向中心線上之氧、氮原子分率分佈圖 (未考慮環流影響).....	61
圖 4-16 在不同燃燒時間，通過鈦液滴的橫向中心線上之氧、氮原子分率分佈圖 (考慮環流影響).....	62
圖 4-17 燃燒過程中二氧化鈦蒸氣於氣相之質量濃度分佈	63
圖 4-18 燃燒過程中 TiO ₂ 蒸氣過飽和區距離液滴表面與時間之關係圖	64
圖 4-19 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，核凝速率、溫度、二氧化鈦蒸氣 質量濃度及飽和比與鈦液滴表面正後方距離的關係圖	65
圖 4-20 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 17μm 之 煙流中，二氧化鈦蒸氣數目濃度、核凝速率、溫度及飽和比與成長時間 之關係圖	66
圖 4-21 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 17μm 之 煙流中，二氧化鈦一次微粒平均體積粒徑與時間之關係圖	67
圖 4-22 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 17μm 之 煙流中，最終二氧化鈦一次微粒粒徑分佈	68
圖 4-23 燃燒時間 0.15 秒時，初始位置在液滴正後方 17μm 之煙流中，溫度監測 與膠結、燒結特徵時間的關係圖	69
圖 4-24 鈦液滴在空氣中自由落下燃燒，二氧化鈦微粒產生過程示意圖	70

表目錄

表 2-1 鈦、鈦氧化物與鈦氮化物之特性[6].....	19
表 2-2 Ti-O 系統之熱力學性質.....	20
(a) 在不同溫度下之 Ti-O 二相系統中之熱力學性質[22].....	20
(b) Ti、TiO、TiO ₂ 之單位莫耳之標準吉布斯自由能.....	20
表 3-1 空氣之物理性質[34].....	40
表 3-2 鈦、氮及氧之物理參數.....	41
表 3-3 微粒成長方程式設定參數.....	41
表 4-1 不同網格密度於不同 Re_p 計算所得 C_d 與經驗式之比較.....	71
表 4-2 不同網格密度於不同 Re_p 計算所得 \overline{Nu} 與經驗式之比較.....	71
表 4-3 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 17 μ m 之煙流中，二氧化鈦一次微粒於高斯分佈中之數目中間粒徑與幾何標準偏差.....	71

符號說明

英文字母

A	m^2	面積
C	m^3	數目濃度
C_c		滑動修正因子
C_d		拖曳係數
C_j		對流項
C_p	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	定壓比熱
$\overline{C_p}$	$J\ mole^{-1}\ K^{-1}$	單位莫耳之定壓比熱
C_s	m^3	單體的飽和數目濃度
C_v	$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	定容比熱
CMD	m	數目中間粒徑
F_d	$kg\ m\ s^{-2}$	阻力
F_s	$kg\ m\ s^{-2}$	剪應力
F_P	$kg\ m\ s^{-2}$	形狀阻力
G	J	吉布斯自由能
\overline{G}	$J\ mole^{-1}$	單位莫耳之吉布斯自由能，化學勢
GSD		幾何標準偏差
H	J	焓
\overline{H}	$J\ mole^{-1}$	莫耳生成熱
J		面通量
Kn		Knudsen number
MW	$kg\ mole^{-1}$	分子量
N	$mole\ m^{-3}$	莫耳濃度
Nu		紐塞數
\overline{Nu}		平均紐塞數
M	$kg\ m^{-3}$	質量濃度
P	Pa	壓力
Pr		普蘭特數

\vec{S}	m^2	S 平面之法向量
\bar{S}	$\text{J mole}^{-1} \text{K}^{-1}$	單位莫耳之熵
S	J K^{-1}	熵
S_r		飽和比
Sh		雪屋爾數
T	K	溫度
T_s	K	液滴表面溫度
R	$\text{J K}^{-1} \text{mole}^{-1}$	理想氣體常數
Re_p		微粒雷諾數
U_∞	m s^{-1}	流體之自由流速
\vec{U}	m s^{-1}	速度向量
\vec{U}_r	m s^{-1}	相對速度向量
U_x	m s^{-1}	速度 x 方向分量
U_y	m s^{-1}	速度 y 方向分量
U_z	m s^{-1}	速度 z 方向分量
$U_{z,ts}$	m s^{-1}	終端沉降速度
V	m^3	體積
Y_{gas}		氣相中鈦液滴表面上之 Ti_xO_y 蒸氣的 O 原子數目分率
X_{liquid}		液相中鈦液滴表面上之 O 原子數目分率
\bar{c}_i	m s^{-1}	平均熱移動速度
d_p	m	鈦液滴直徑
\vec{d}_{PN}		P 網格至 N 網格之向量
e	J kg^{-1}	比內能
f_i		物種 i 之質量分率
g	m s^{-2}	重力加速度
h	$\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$	對流熱傳係數
\bar{h}	$\text{J m}^{-2} \text{K}^{-1}$	平均對流熱傳係數

k^*		臨界單體數目
k	$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$	熱傳導係數
k_c	m s^{-1}	質傳係數
k_b	J K^{-1}	波茲曼常數 = 1.38065×10^{-23}
m	kg	質量
n_s	m^2	S 平面之單位法向量
\dot{n}_{O_2}	mole s^{-1}	進入鈦液滴的氧氣分子莫耳流率
P	Pa	物種之蒸氣壓
q		等比級數係數
r^*	m	臨界半徑
$s_1 \quad s_2$		源或匯的係數
$s_{c,i}$	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	物種 i 之源或匯
s_e	$\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$	固體中之熱源
s_h	$\text{J m}^{-3} \text{s}^{-1}$	焓之源或匯
s_m	$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-2}$	動量之源或匯
s_u	$\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$	質量之源或匯
s_φ		物理量之源或匯
t	s	時間
t_b	s	燃燒時間
x		化學物種之莫耳分率

希臘字母

Φ	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	核凝速率
Γ	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	擴散係數
Γ_b		布朗擴散係數
Γ_i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	物種 i 之擴散係數
Γ_φ		物理量 φ 之擴散係數
Ψ		終端沉降速度之係數

α_{N_2}		氮氣的質傳擬合係數
β		膠結碰撞係數
β_{O_2}		氧氣的反應熱擬合係數
ε		膠結體積分配因子
χ		幾何因子
δ		特徵動量邊界層厚度
λ	m	平均自由路徑
μ	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	黏滯係數
μ_s	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	溫度 T_s 之流體黏滯係數
μ_∞	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	溫度 T_∞ 之流體黏滯係數
θ		無因次之表面張力
ρ	kg m^{-3}	密度
ρ_g	kg m^{-3}	流體密度
ρ_p	kg m^{-3}	微粒密度
ρ_{air}	kg m^{-3}	空氣密度
σ	Nm^{-1}	表面張力
φ		單位質量之物理量
ξ		核凝體積分配因子
ζ		二次插值因子

上標

0	標準狀態
<i>new</i>	當前時間步
<i>old</i>	前一時間步
*	臨界

下標

+	當前網格相鄰之右方第 1 個節點
---	------------------

$++$	當前網格相鄰之右方第 2 個節點
$-$	當前網格相鄰之左方第 1 個節點
g_1	分層近似之氣體第一層
g_2	分層近似之氣體第二層
l_1	分層近似之液體第一層
l_2	分層近似之液體第二層
N	相鄰 P 之網格
p	目前差分之網格
<i>vapor</i>	Ti _x O _y 蒸氣
<i>sat</i>	飽和

運算符號

∇	梯度
$\nabla \cdot$	散度
∂	偏微分
Δ	差值
Σ	加總

第一章 前言

奈米粉體因其特殊之表面及量子效應，近年來已被用於奈米技術的應用上，其中二氧化鈦為廣泛應用的奈米粉體之一。1972 年 Fujishima 發現在紫外光下照射二氧化鈦電極，可分解水產生氫氣與氧氣[1]，使得二氧化鈦開始受到世界的重視。近年來，許多學者致力於探討二氧化鈦的應用，期望利用其特殊之物理性質將之運用於日常生活中。

二氧化鈦為天然存在的白色晶體，分子量為 79.9 g/mol，其結晶可分為：金紅石(Rutile)、銳鈦礦(Anatase)、板鈦礦(Brookite)三種。以往二氧化鈦主要應用於白色顏料，目前也被廣泛運用於纖維、製紙、橡膠、冷凝器、塗料、化粧品、磁器原料、合成樹脂、食品添加物等工業與日用品用途。二氧化鈦暴露在紫外線照射時具有強氧化與還原能力，可將有機物產生之有害物質氧化分解，可作為光觸媒，具有抗菌、防霉及除臭的效果。因二氧化鈦具有高催化活性、物理與化學性質穩定、價格便宜等優點，是最常被使用之光催化劑[2]；奈米級之二氧化鈦被廣泛的應用於環境保護上，水體與空氣污染中有機物的去除非常有效[3]。

目前常見的二氧化鈦製備方法可分為物理方法(例如氣相冷凝法、物理粉碎法、機械球磨法等)或化學方法(氣相沈積法、沈澱法、水熱合成法、溶膠凝膠法、微乳液法、電化學法等)[2]。氣相合成技術為常見的合成技術之一，原理是將金屬由固相轉為氣相，當氣相中分子達到過飽和狀態時，發生核凝、膠結現象，漸漸成長為純金屬、陶瓷或複合材料之奈米粉體[4]。氣相合成技術中的燃燒法為有潛力製造奈米二氧化鈦技術之一，示意圖如圖 1-1 所示，其原理是將數微米級之鈦微粒放入煙火混合物(pyrotechnic mixture)中點火燃燒，燃燒過程中高溫之鈦液滴由燃燒表面飛出，在空氣中自由落下燃燒的鈦液滴表面會產生二氧化鈦蒸氣，經核凝、膠結與聚集現象，形成二氧化鈦奈米微粒[5]。

鈦液滴的燃燒過程，可以簡單之單金屬燃燒物理模型加以討論[5-9]，Molodetsky et al. [9]以燃燒鈦金屬微粒的實驗獲得液滴溫度及成份的數據，然而未有理論佐證，也無奈米二氧化鈦微粒生成的研究，可靠之理論模型可增進燃燒反應過程的了解，提高奈米粉體製造時品質控制的依據，並降低製程控制與設計之成本。因此本研究擬建立一鈦液滴在空氣中燃燒形成二氧化鈦奈米微粒的數值模型，以了解

- (1) 燃燒過程中週圍流場與溫度場的分佈；
- (2) 氣相中之氧化物種濃度分佈與液相中氧氣與氮氣濃度分佈；
- (3) 產生之二氧化鈦微粒的粒徑分佈。

以下各章節分別為文獻回顧(第二章)，理論公式與數值方法(第三章)，結果與討論(第四章)，最後為本論文的總結及提供未來的研究建議(第五章)。

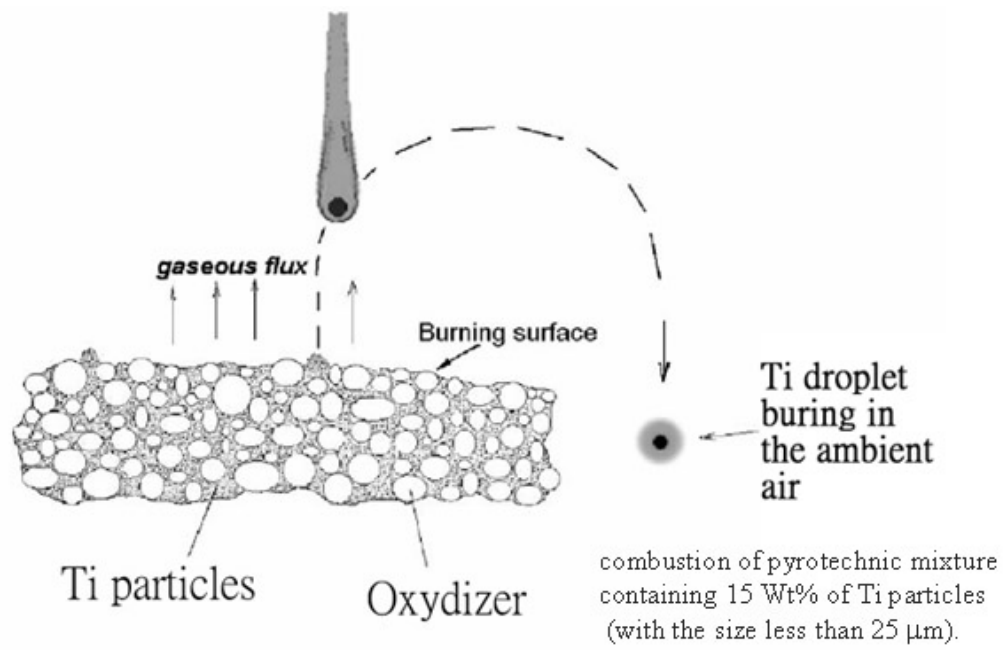


圖 1-1 燃燒法產生鈦液滴的示意圖[5]

第二章 文獻回顧

2.1 圓形球體之流場與阻力

流體流經球體或球體在空氣中之運動，在自然界中經常可見，例如粉塵、液滴或微粒運動等。微粒的運動行為經常以圓球體作假設，其流場特性與微粒雷諾數 Re_p 有關：

$$Re_p = \frac{\rho_g U_\infty d_p}{\mu} \quad (2.1.1)$$

其中 ρ_g 為流體密度， U_∞ 為流體之自由流速， d_p 為微粒粒徑， μ 為流體之黏滯係數。過去已有許多的學者針對不同 Re_p 區間的流場特性作過研究，當雷諾數於 $Re_p \leq 0.1$ 時稱為 Stokian 區間，此時因球體周圍之流速緩慢，可忽略慣性力的影響[10]，Navier-Stokes 方程式因此獲得簡化，進而可求得流場與球體所受之阻力之解析解。雷諾數於 $0.1 < Re_p \leq 1000$ 區間中稱為過渡區，當 $Re_p > 0.1$ 時，慣性力的影響快速增加，使流體之流線在球體前後不再對稱， Re_p 超過 24 後，球體後方開始有渦流的形成[10]，渦流呈對稱狀態[11]，雷諾數超過 210 時，球體尾流區流場開始產生不對稱的現象。當 Re_p 超過 270 時，球體尾流區發生渦流脫離並向下游逸散之週期性流動現象(vortex shedding)，此時穩態流場之假設已不再適用，當 $Re_p > 500$ 後渦流逸散與週期性流動的現象會消失[12]。超過雷諾數 1000 之圓球流場已不常見於一般普通的物體自然沉降現象，由於這已超出本研究所考慮之鈦液滴在空氣中運動可能範圍內，故不再詳細討論。

在 $Re_p \leq 1$ 的 Stokian 區間球體所受之阻力，可由 Stoke's law 計算求得，當球體之半徑與流體之自由平均路徑相近或是較它小時，需以 C_c 滑動修正因子加以校正，在此區間球體所受的阻力可表示為

$$F_d = \frac{3\pi\mu d_p U_\infty}{C_c}, Re_p \leq 1 \quad (2.1.2)$$

當 $Re_p > 1$ 時，Stoke's law 不再成立，通常利用實驗求得阻力的大小，所得的阻力可化為無因次的阻力係數 C_d ，如下式所示

$$C_d = \frac{F_d}{\left(\frac{1}{2}\rho_g U_\infty^2\right)\left(\frac{\pi}{4}d_p^2\right)} \quad (2.1.3)$$

到目前為止已有於不同雷諾數之阻力係數實驗結果被提出，如圖 2-1 所示。阻力係數在 Stokian 區間，可以 Stoke's law 與(2.1.3)式求得阻力係數理論值為

$$C_d = \frac{24}{Re_p}, Re_p \leq 1 \quad (2.1.4)$$

在雷諾數介於 1 至 500 之區間內，Clift et al. [13]歸納出一經驗式

$$C_d = \frac{24}{Re_p}(1+0.15Re_p^{0.687}), 1 < Re_p \leq 500 \quad (2.1.5)$$

此經驗式已被廣泛接受與應用。

關於液滴內部的流場，當液滴與其外部之流體有相對運動時，在液滴的表面會產生剪應力會對液滴內部產生擾動，造成液滴內部環流的產生，並可促進液滴內部、液滴與外部流體間的質傳現象。液滴的內部流場示意圖，如圖 2-2 所示，此外水滴在油中沉降時內部產生環流的實驗觀測圖如圖 2-3 所示。

2.2 圓形球體之熱傳與質傳現象

描述熱傳與質傳現象的重要參數分別為紐塞數(Nusselt number)與雪爾屋爾數(Sherwood number)。紐塞數為物體邊界在流體中之對流熱傳量與傳導熱傳量之比例，Whitaker et al. [14] 利用實驗數據擬合出多種類型流場，如球體、平板、管流等之紐塞數經驗式，其中球體流場的紐塞數經驗式，如下式所示

$$\overline{Nu} = 2 + (0.4Re_p^{0.5} + 0.06Re_p^{\frac{3}{2}}Pr^{0.4})\left(\frac{\mu_s}{\mu_\infty}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.2.1)$$

上式中 μ_s 為溫度 T_s 之流體黏滯係數， μ_∞ 為溫度 T_∞ 之流體黏滯係數，Pr 為普蘭特數 (Prandtl number)，適用範圍為 $0.71 < Pr < 380$ 、 $3.5 < Re_p < 7.6 \times 10^4$ 、 $1 < \mu_s / \mu_\infty < 3.2$ 。雖然此經驗式已被廣泛接受並且可適用相當大之範圍，然其預測值仍有相當之不確定性($\pm 30\%$)。另外，Beard and Pruppacher [15]曾提出可適用於空氣中以終端沉降之小水滴的蒸發現象之經驗式如下

$$\begin{cases} \overline{Nu} = 2 + 0.261(Re_p^{1/2} Pr^{1/3})^2, Re_p < 2.5 \\ \overline{Nu} = 1.56 + 0.161Re_p^{1/2} Pr^{1/3}, Re_p \geq 2.5 \end{cases} \quad (2.2.2)$$

以上公式的正確性，將於本論文之數值研究作驗證。

雪爾屋爾數為流體中某物種在物體上的質傳速度與擴散速度之比，當物體為球體時，雪爾屋爾數定義為

$$Sh = \frac{k_c d_p}{\Gamma} \quad (2.2.3)$$

其中 k_c 為質傳係數。Ranz and Marshall [16]與 Fossling [16] 整合實驗數據擬合而得之球體質傳經驗式表示如下

$$Sh = \begin{cases} 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}, & 2 \leq Re_p \leq 200, 0.6 \leq Sc \leq 2.7 \text{ (Ranz and Marshall, 1952)} \\ 2 + 0.552 Re_p^{1/2} Sc^{1/3}, & 2 \leq Re_p \leq 800, 0.6 \leq Sc \leq 2.7 \text{ (Fossling, 1938)} \end{cases} \quad (2.2.4)$$

其中 Sc 為 Schmidt number，為動黏滯係數與擴散係數之比，可表示成

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \Gamma} \quad (2.2.5)$$

2.3 鈦液滴在空氣中的燃燒行為

Gordon [17]研究許多金屬在空氣中燃燒現象，包含粒徑介於 44-420 μm 之鈦微粒。由實驗結果得知鈦液滴燃燒時間與粒徑關係式為 $t_b = 4.55 \times 10^3 d_p^{1.59}$ (t_b 為燃燒時間[ms]， d_p 為鈦液滴粒徑[mm])。由燃燒現象觀察得知，鈦易燃且有較長之燃燒時間，燃燒溫度低於鈦及其氧化物之沸點，在燃燒過程中會溶入大量的氧形成混合固體物，在燃燒初期鈦金屬比例較高，液滴會快速的吸收氮氣與氧氣，最終產物偏向於生成鈦氧化物，而存在於液滴中的氮氣會因為壓力超過液滴的內聚力使液滴破裂與爆炸，被釋放於液滴外。

Makino et al. [18]研究鈦液滴粒徑與氧氣對鈦微粒燃燒的影響，鈦液滴平均粒徑為 41-115 μm 於扁平火焰燃燒器中，自由掉落在甲烷/氧氣/空氣或甲烷/氧氣/氫氣混合氣體中燃燒，結果顯示由於鈦氧化物蒸發使鈦液滴的體積減小，鈦液滴粒徑變化的平方 $(d_{po} - d_p)^2$ 與燃燒時間成正比，總燃燒時間與溶入之氧的莫耳分率成反比，爆炸的時間與溶入的氧氣量或初始的微粒體積有關，爆炸大約發生於體積減少 30%之原始體積時，原因為突然釋放了蒸發的物種所致。

Shafirovich et al. [6] 以靜電平衡技術懸浮粒徑介於 20-125 μm 的鈦液滴於空氣中燃燒，研究結果顯示鈦液滴在不同粒徑下燃燒特性大致相同，燃燒過程之光釋放強度(light emission intensity)，如圖 2-4 所示，在燃燒初期發現有光釋放的波峰，之後維持一段穩定的燃燒，燃燒反應幾乎都發生在鈦液滴表面，接近燃燒結束時有爆炸現象發生。鈦液滴吸收氣相中之氧氣與氮氣，在液相形成的物種均勻分佈於鈦液滴內。鈦液滴粒徑大小在燃燒期間並無太大變化，鈦氧化物對鈦液滴低粒徑的影響如表 2-1 所示，假設 Ti 全部變為 TiO 粒徑增加最小(4%)，TiO₂ 為最大(17%)，粒徑改變並不顯著。總燃燒時間 t_b 與鈦液滴粒徑有關，於小粒徑 15-110 μm ， $t_b = 1.29 \times 10^3 D_p^{1.56}$ ，於大粒徑 15-280 μm ， $t_b = 3.14 \times 10^3 D_p^{1.85}$ (t_b 為燃燒時間[ms]， d_p 為鈦液滴粒徑[mm])，此結果可表示粒徑大於 100 μm 之鈦液滴在

空氣中燃燒，氧氣在氣相的擴散為影響燃燒時間之主要因素；對於小粒徑之鈦液滴燃燒時間，則主要受化學反應動力的影響。

鈦液滴在空氣中的燃燒現象與氧氣溶入液相鈦金屬產生鈦氧化物有密切的關連，關於此鈦氧之二相系統，Massalski et al. [19]之實驗數據顯示於不同溫度 Ti-O 系統下之晶相變化情形，而 Zwicker [20]以實驗量測在鈦液滴表面上氣相與液相中氧原子數目分率之關係如圖 2-5 所示，關係式可表示為

$$Y_{gas} = X_{liquid}^3 + X_{liquid} + 0.05 \quad (2.3.1)$$

上式中 Y_{gas} 為氣相中鈦液滴表面上 Ti_xO_y 蒸氣的 O 原子數目分率， X_{liquid} 為液相中鈦液滴表面上之 O 原子數目分率。關於氣相中的 Ti_xO_y 蒸氣與氧氣溶入液相鈦金屬的關係，Kazenas and Tsvetkov [21]以化學計量數據擬合出鈦液滴表面之 Ti_xO_y 蒸氣之總莫耳濃度如下

$$N_{Ti_xO_y,vapor} = \frac{4.267 \times 10^{12}}{T_s} \left(3X_{liquid} - \frac{69906}{T_s} \right) \quad (\text{mole/m}^3) \quad (2.3.2)$$

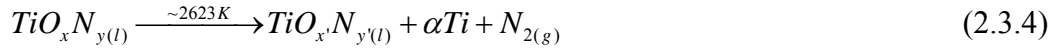
其中 T_s 為鈦液滴表面溫度[K]。上式可用於計算 Ti_xO_y 蒸氣總濃度，但化學物種如 Ti、TiO、TiO₂ 等之比率無法得知。以熱動力學模型求取 Ti_xO_y 蒸氣中吉布斯自由能(G , Gibbs free energy)之最小值是計算 Ti_xO_y 蒸氣中 Ti、TiO、TiO₂ 化學物種之莫耳分率的可行方法，其中吉布斯自由能為熱力學中的狀態函數，定義為

$$G = H - T \times S \quad (2.3.3)$$

上式中 H 為焓(enthalpy) [J]， S 為熵(entropy) [J/mole-k]。化學反應會趨向較小之吉布斯自由能的方向進行，當 $dG > 0$ 為正向的自發反應，反之則為反向的自發反應，而當 $dG = 0$ 為平衡狀態，當系統處在最小吉布斯自由能時，此系統為平衡狀態。Waldner and Eriksson [22; 23]以此方法計算在不同溫度下 Ti-O 系統達到化學平衡時各氧化物種的分率，晶相變化情形以及鈦液滴中氧的溶解度，並提供了 Ti-O 系統中之熱力學性質，如表 2-2 所示。

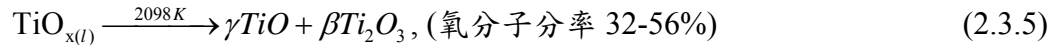
Molodetsky et al. [9]以微電弧技術產生粒徑介於 240-280 μm 的鈦融熔液滴，在空氣中自由落下並燃燒。在燃燒過程中，大量的氧氣與氮氣溶入鈦液滴中發生反應，於液滴中之氮及氧與時間之關係如圖 2-6 所示。在燃燒初期時，氮氣的溶入速度較氧氣快，在鈦液滴中屬於含氮量較高的狀態，但受溶入的氧氣影響，使氮氣溶解度減小，且氮氣會由液滴中釋放於空氣，故約 50ms 後會變為含氧量較高的狀態。於燃燒結束時，鈦液滴中之氧分子分率約為 38%，而氮分子分率到達最大值 20%後下降至 12%。鈦液滴於燃燒時間 230ms 時，撞擊鋁箔快速降溫後之內部的成份分析如圖 2-7 所示，結果顯示雖數據跳動的很厲害，但大約可看出氮、氧原子於鈦液滴中約呈均勻分佈。微粒之燃燒溫度以光學測溫技術量測如圖 2-8 所示，晶相間的變化如圖 2-9、圖 2-10 所示，發現燃燒溫度在燃燒初期稍微的下降後，上升至最高溫度約為 2700K，於燃燒結束前溫度約為 2075K。輻射光源強度驟增現象(radiation jump)在燃燒過程中共發生兩次，Dreizin [8]以相變化觀

點解釋此現象，第一次發生在 2575K 時，考慮於 Ti-N-O 三相系統，溫度約 2623K 時相變化過程可以下式描述

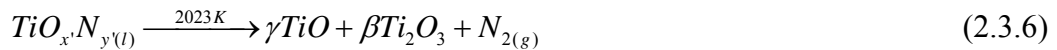


其中 $x' > x$ 、 $y' < y$ 表示此時液滴中含氧率較相變化前高，相變化產生的 αTi 沉澱是第一次的輻射光源強度驟增現象發生的原因，在此同時亦可觀測到氮氣釋放於液滴外。

第二次輻射光源強度驟增現象出現於接近燃燒反應終點，溫度約為 2075K，在此時會有爆炸的現象發生，在此溫度附近 Ti-O 系統會有相變化發生：



實驗中於爆炸前所量得之氧分子分率約為 38%，符合上列反應之條件，故第二次輻射光源強度驟增現象是因為相轉換為 γTiO 與 βTi_2O_3 所發生的。此外，在 2023K 時， $TiO_x N_{y(l)}$ 溶液相變化變為固體物種並伴隨著氮氣的釋放：



由於固體的形成與氮氣的釋放，導致變為液滴中形成許多的小空隙，當液滴表面有裂縫形成時， γTiO (或 αTi [9]) 的表面與氧氣接觸而反應放熱使得溫度上升，存在於空隙中的氣體因溫度上升而膨脹發生導致爆炸。

Dolganov et al. [24] 研究平均粒徑為 3.5-4 μm 之鈦微粒於高溫之 20% O_2 、80% Ar 混合氣體中燃燒，Ar 在燃燒前預先與 O_2 完全混合，再將微粒於氣流中點燃。微粒在燃燒過程中溫度由 3000K 降至 1800K，燃燒後殘留的鈦液滴與產物以 X 光繞射(XRD)、光學與電子顯微鏡觀察，燃燒後產生的微粒包含接近初始鈦微粒大小的微粒，晶相為二氧化鈦金紅石(rutile)結晶，以及奈米級(<0.1 μm)之二氧化鈦銳鈦礦(anatase)結晶，冷卻後殘留的鈦微粒混合物 TiO_x 為一種低價非 $Ti_n O_{2n-1}$ 化學計量的鈦氧化物。

Karasev et al. [5] 研究鋁與鈦液滴在空氣中燃燒所產之奈米微粒。實驗分為兩部分，第一部份將 300 μm 之鈦液滴從毛細管中射出，第二部分為鈦液滴由煙火混合物產生，煙火混合物包含 4-350 μm 之鈦金屬微粒，以照相技術量測產生之二氧化鈦微粒粒徑。結果顯示燃燒產生之微粒幾乎都為二氧化鈦，而二氧化鈦之一次微粒(primary particle)粒徑為 5-70 nm，如圖 2-11 所示，微粒粒徑為 0.1-10 μm 、碎形維度(fractal dimension)約為 1.55 之支鏈狀聚集體(聚集體鏈長約為數十至數百微米)，二氧化鈦微粒約為 60% anatase 與 40% rutile。經均相成核(homogeneous nucleation)模式推論，粒徑 300 μm 鈦液滴產生二氧化鈦之奈米微粒距離鈦液滴表面約 15 μm 。

2.4 燃燒鈦液滴微粒生成機制探討

影響微粒成長的機制包含核凝(nucleation)、膠結(coagulation)、燒結(sintering)、聚合(coalescence)與微粒表面成長(surface growth)等現象，描述此微粒成長之統御方程式稱為 GDE (general dynamic equation) [25]，由於 GDE 為非線性的偏微分方程式求解並不容易且需要花費大量的計算時間，故在計算上需要一些特殊的方法加以求解。Prakash et al. [26]以 nodal-GDE 方法將微粒分佈以等比級數座標離散為數個節點代替真實之粒徑分佈簡化求解 GDE，此模型中考慮核凝、膠結與表面成長的影響。此方法的優點為簡單且節省計算時間，又不失其準確性，本研究將以此方法計算二氧化鈦微粒的生長情形，其原理詳細描述於 3.6 節。

膠結與聚合現象對微粒的成長與型態有很大的影響，當兩個微粒碰撞後黏結在一起，形成新微粒的過程，稱為膠結。燒結(sintering)現象是因為兩微粒接觸後微粒間互相擴散，導致微粒結合的過程。聚合是由於表面熔融的微粒相接觸時，形成新的球體微粒的過程，而此過程因燒結而產生，聚合的速度與微粒的粒徑、溫度與材料有關。在微粒成長的過程中，微粒間的碰撞與燒結現象是同時發生的，但由於碰撞與燒結的影響程度不同，對微粒形成的形態也不盡相同，如圖 2-12 所示，而此現象主要受膠結特徵時間 t_c 與燒結特徵時間 t_s 所主宰。以二氧化鈦為例，其膠結特徵時間[27]為

$$t_c = \frac{2}{\beta C} \quad (\text{s}) \quad (2.4.1)$$

其中 C 為微粒之數目濃度 $[\#/m^3]$ ， β 為碰撞機率可表示為

$$\beta = 4\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/6} \left(\frac{12k_b T}{\rho_p}\right)^{1/2} \bar{V}^{-1/6} \quad (2.4.2)$$

上式中 k_b 為波茲曼常數， \bar{V} 為微粒之平均體積。由表面擴散模型而得之燒結特徵時間[28]為

$$t_s = 7.44 \times 10^{16} d_p^4 T \exp\left[-\frac{258(kJ/mol)}{RT}\right] \quad (\text{s}) \quad (2.4.3)$$

當 $t_c \gg t_s$ 時，微粒間燒結速度較慢，易形成微粒的聚集體。當 $t_c \ll t_s$ 時，由於燒結速度較快，當碰撞後會形成較大的圓形微粒。當 $t_c \approx t_s$ 時，則形成邊界不清楚的一次微粒(primary particle)聚集體[29]。

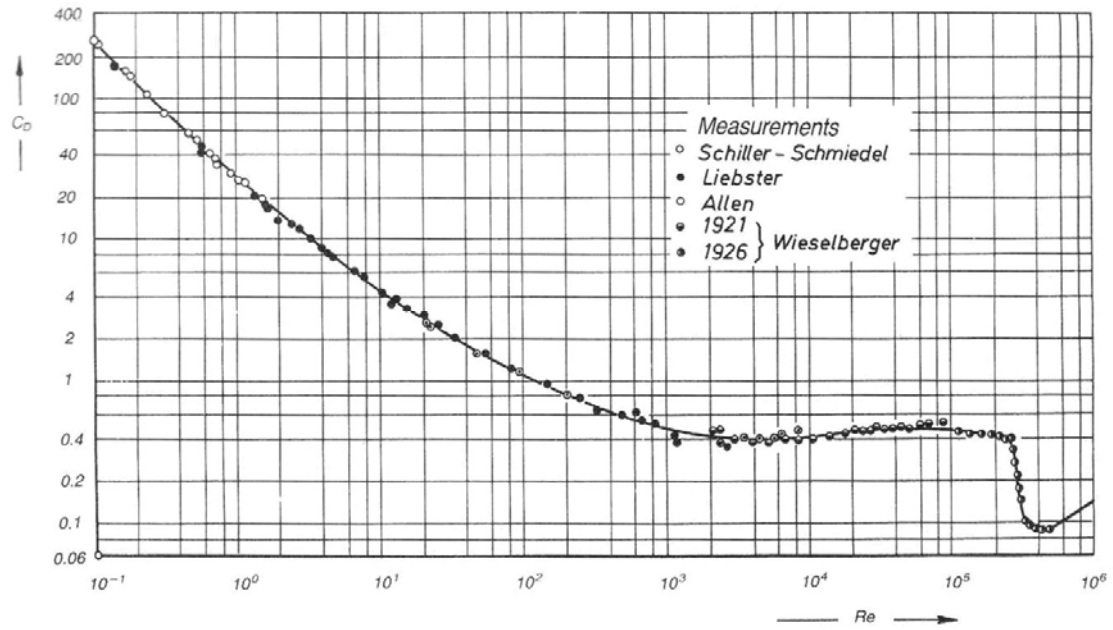


圖 2-1 $Re_p - C_d$ 關係圖[13]

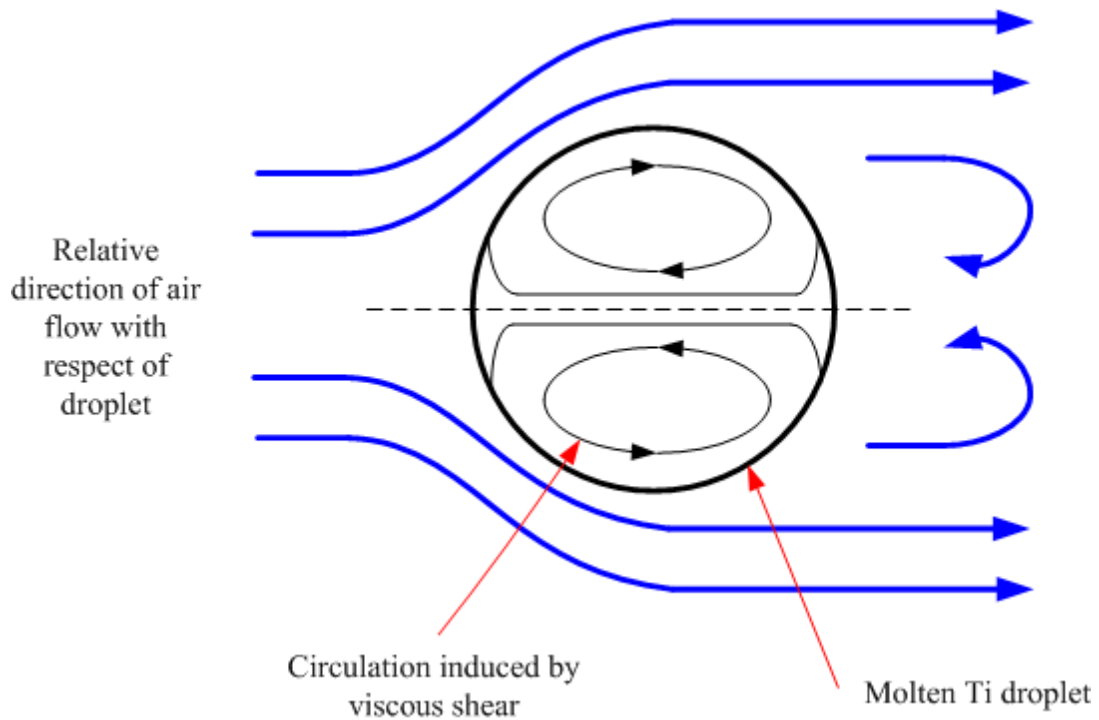


圖 2-2 鈦液滴內部環流示意圖

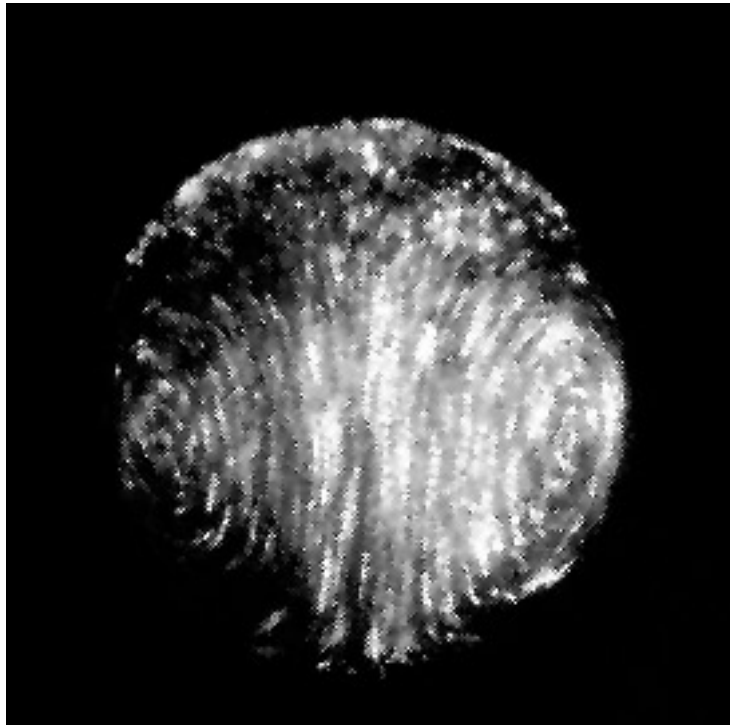


圖 2-3 水滴在油中沉降之環流現象 (沉降速度=0.62 cm/s, 直徑 = 1.21 cm)[13]

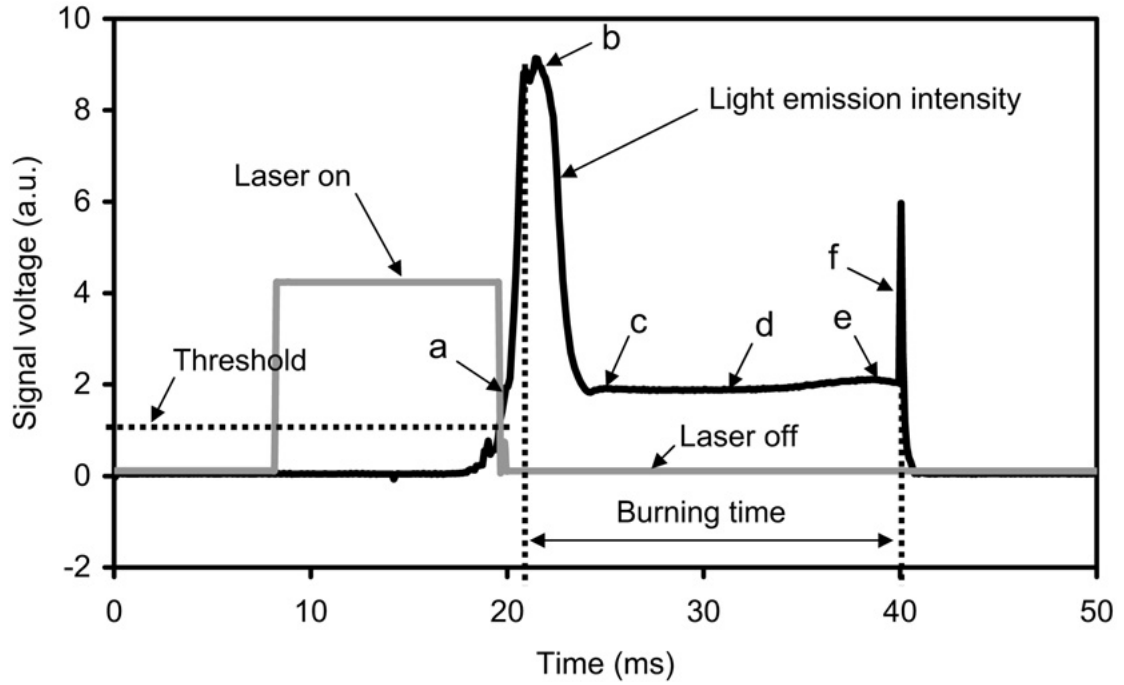


圖 2-4 鈦液滴燃燒過程光釋放密度監測圖[6]

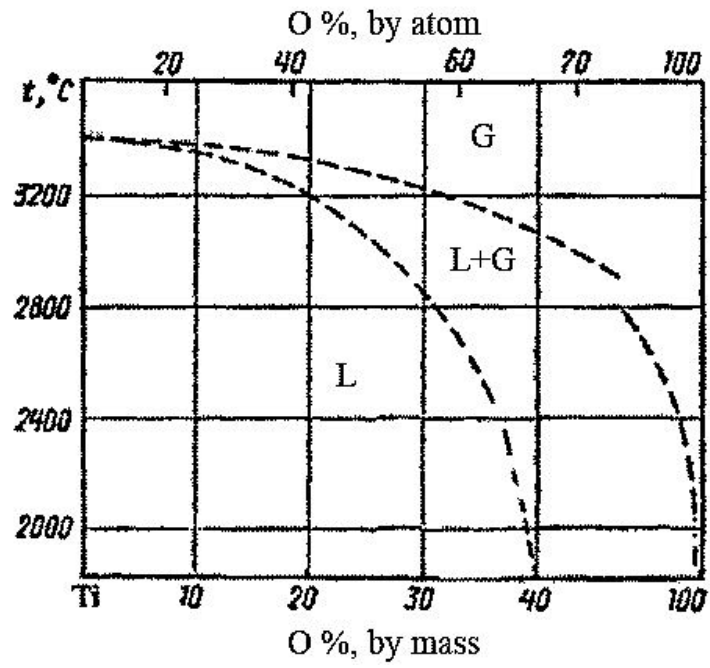


圖 2-5 Ti-O 系統中溫度與氧原子數目分率之關係圖[20]

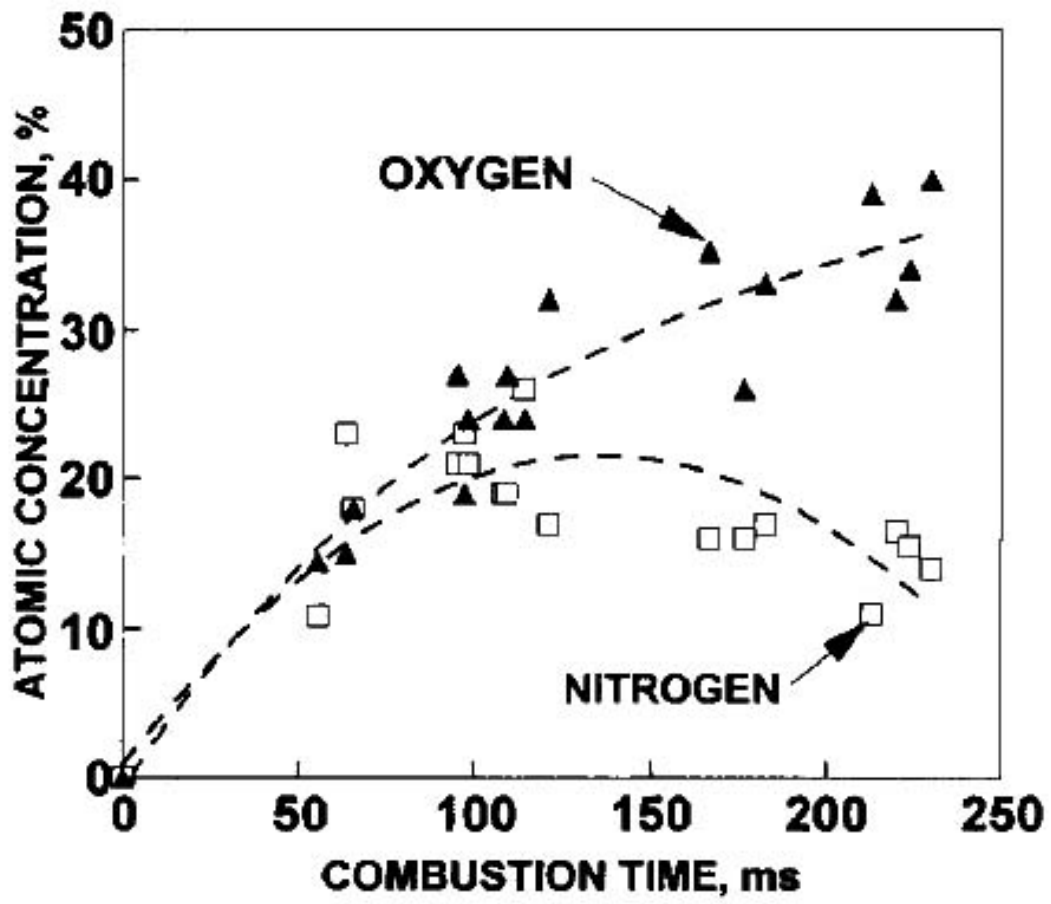


圖 2-6 鈦液滴燃燒中氧及氮與燃燒時間的關係圖[9]

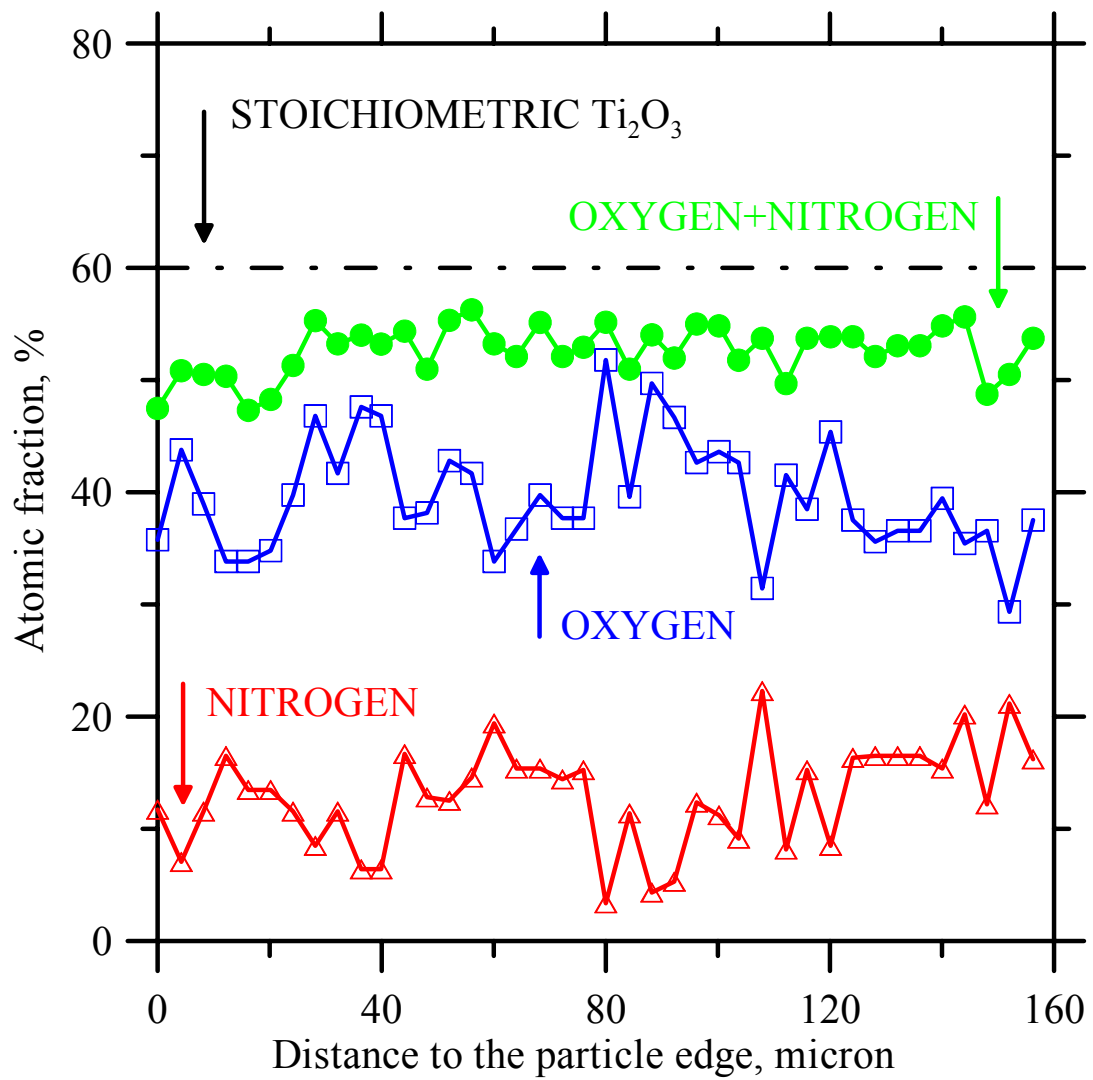


圖 2-7 鈦液滴於燃燒時間 230ms 時，撞擊鋁箔快速降溫後的內部成份分析[9]

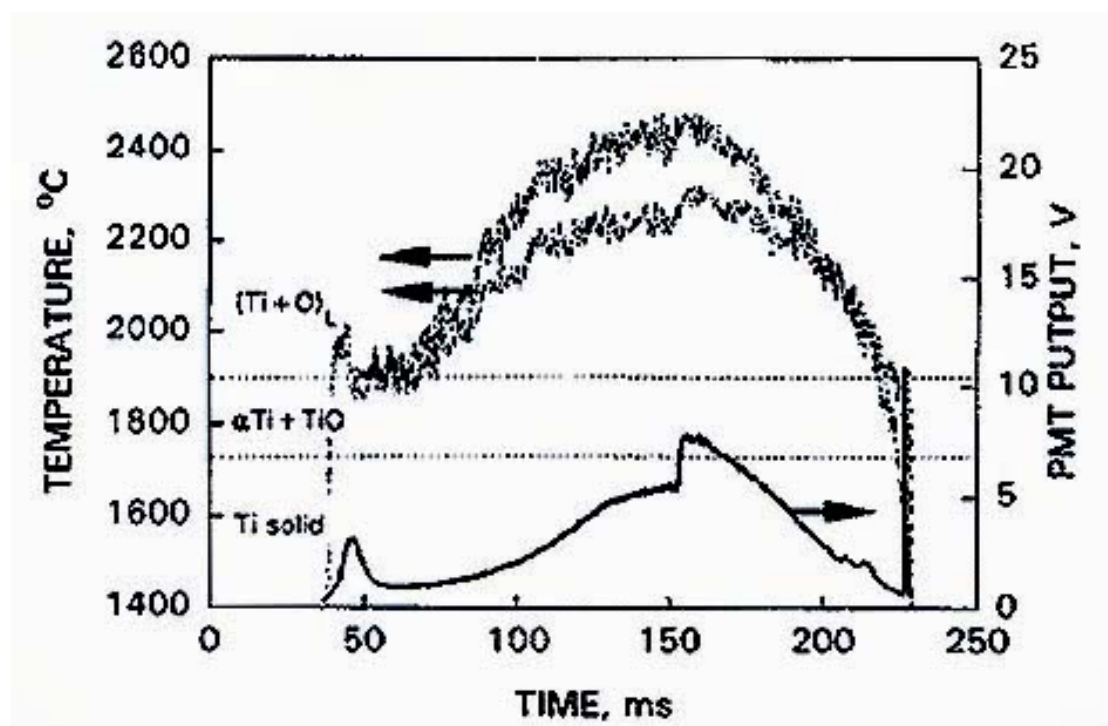


圖 2-8 鈦液滴燃燒之溫度與燃燒時間關係圖[9]

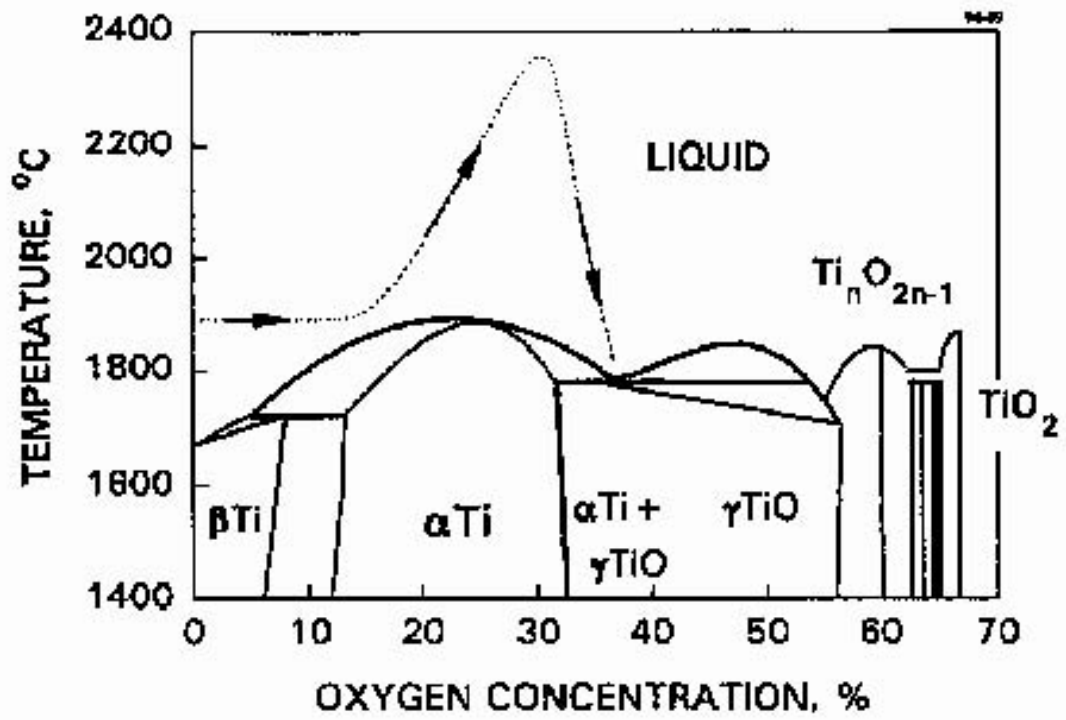


圖 2-9 鈦液滴燃燒於 Ti-O 系統之晶相變化情形[9]

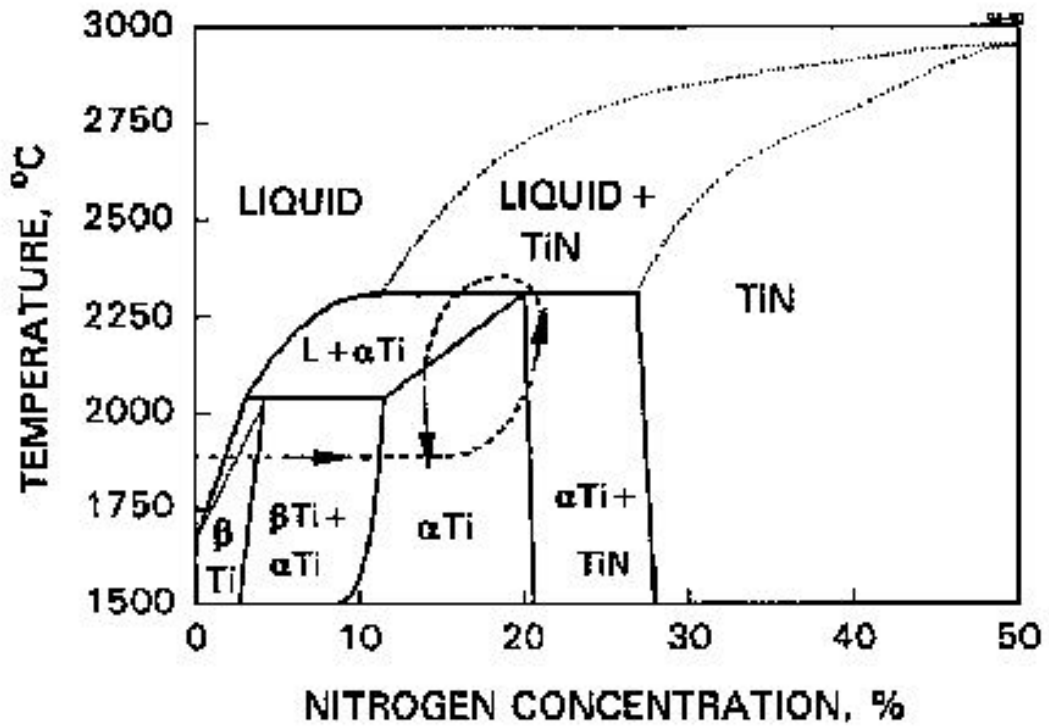


圖 2-10 鈦液滴燃燒於 Ti-N 系統之晶相變化情形[9]

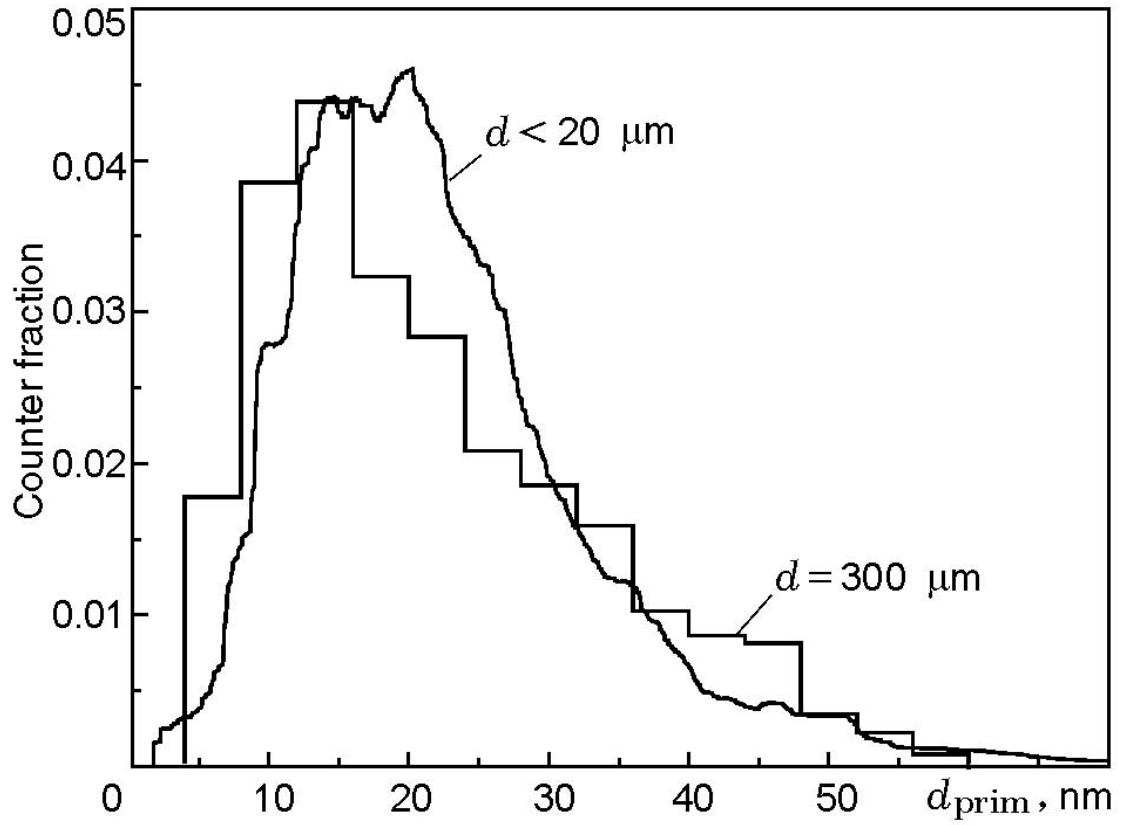


圖 2-11 以 $300\mu\text{m}$ 之鈦液滴與含 $<20\mu\text{m}$ 鈦微粒之煙火混合物產生之二氧化鈦聚集體一次微粒粒徑分佈

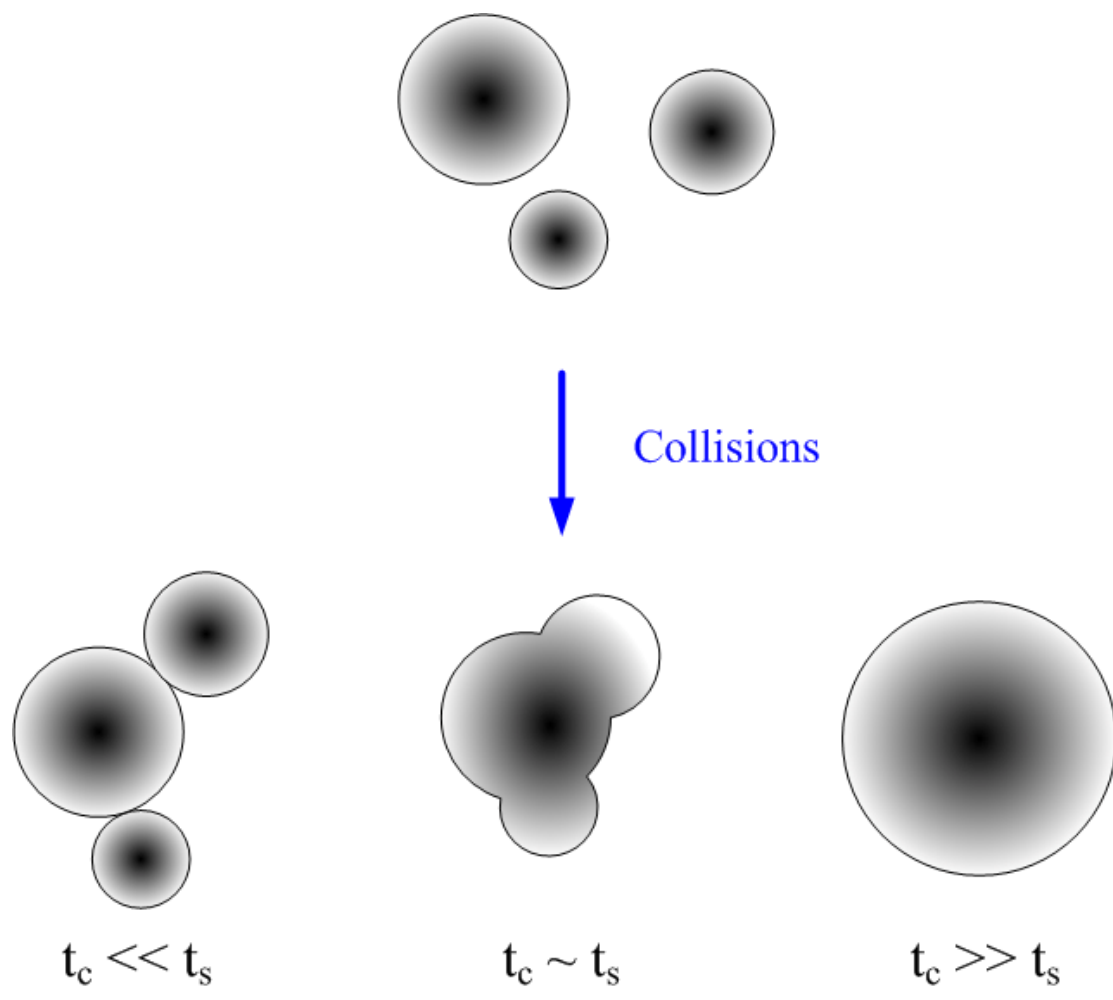


圖 2-12 在不同特徵時間下聚合與燒結之關係

表 2-1 鈦、鈦氧化物與鈦氮化物之特性[6]

Properties of titanium and its compounds with oxygen and nitrogen							
	Ti	TiO	Ti ₂ O ₃	Ti ₃ O ₅	Ti ₄ O ₇	TiO ₂	TiN
Melting point (K)	1939	2023	2115	2050	1950	2130	3220
Density (kg/m ³)	4506 ^a 4110 ^b	4888 ^a	4486 ^a	4210 ^a		4250 ^a (rutile)	5213 ^a
Relative increase in particle diameter after complete reaction		1.04	1.11	1.15		1.17	1.00

^a At room temperature.

^b Of liquid phase at melting point.

表 2-2 Ti-O 系統之熱力學性質

(a) 在不同溫度下之 Ti-O 二相系統中之熱力學性質 [22]

Thermodynamic properties of the system Ti-O.

Phase: GAS (O, O ₂ , Ti, TiO, TiO ₂)					
Phase constituent	$\Delta_f H_{298} / \text{J (mol)}^{-1}$ $S_{298} / \text{J (K mol)}^{-1}$	$c_p / \text{J (K mol)}^{-1} = a + bT + cT^2 + dT^{-2}$			
		a	b	c	d
O ₂ /GAS	0.0 205.033	22.271	0.203955E-01	-0.794215E-05	153460.0
		33.6276	0.238319E-02	-.813667E-07	-1051620.0
		37.9072	0.170097E-02	-.128646E-06	-17532800.0
O/GAS	249174.0 160.951	21.0156	-.253741E-03	0.738788E-07	85794.2
		17.2119	0.108271E-02	-.458712E-07	7946340.0
Ti/GAS	472792.0 180.189	23.4739	-.52676600E-02	0.29145300E-05	201355.0
		4.45588	0.98537000E-02	-.50953600E-06	9576510.0
		0.994064	0.12634800E-01	-.93411100E-06	-4517210.0
TiO/GAS	54392.0 233.367	27.2085	0.226154E-01	-.125608E-04	-31635.6
		40.8145	-.240948E-02	0.757722E-06	-1381930.0
		20.6748	0.6317E-02	-.269704E-06	28336100
		7.8722	0.112081E-01	-.77973E-06	50546900.0
TiO ₂ /GAS	-305432.0 260.04	31.380	0.562162E-01	-.35046E-04	-77332.9
		55.3167	0.268847E-02	-.701322E-06	-1583810.0
		62.6596	-.294399E-02	0.549276E-06	-5653000.0
		34.09	0.636052E-02	-.30626E-06	74893600.0

(b) Ti、TiO、TiO₂ 之單位莫耳之標準吉布斯自由能

	Ti	TiO	TiO ₂
\overline{G}^0 [J/mole]	-46440.3	-59894.8	-64365.9

第三章 研究方法

3.1 問題基本假設

本研究問題之基本假設如下：

- (1) 本研究流場為非穩態、不可壓縮的牛頓流體；
- (2) 環境背景溫度與壓力分別為 293 K 與 1 atm；
- (3) 鈦液滴之初始燃燒溫度為鈦液滴的熔點 1943 K；
- (4) 假設鈦液滴固定不動，流體以鈦液滴之終端沉降速度流動(Eulerian 描述法)；
- (5) 鈦液滴直徑為 240 μm ，在燃燒過程中之體積與形狀改變可忽略；
- (6) 鈦液滴完全吸收(perfect absorption)週圍空氣中的氧氣，氮氣吸收的量為完全吸收的倍數(<1)，吸收至飽和為止；
- (7) 溶入鈦液滴的氧與鈦完全反應生成二氧化鈦，溶入的氮氣與鈦不起反應；
- (8) 氣相中產物除鈦(Ti)、一氧化鈦(TiO)、二氧化鈦(TiO₂)以外均可忽略不計；
- (9) 燃燒過程約持續 0.24 秒[9]；
- (10) 空氣的主要成份為氮氣與氧氣，假設其它成份可忽略。

3.2 統御方程式

本節簡述用於描述本研究問題之統御方程式及求解統御方程式所應用之計算流體力學原理及技術。

描述物理變量守恆之統御方程式可表示成

$$\frac{\partial(\rho\varphi)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{U}\varphi - \Gamma_{\varphi}\nabla\varphi) = s_{\varphi} \quad (3.2.1)$$

其中 φ 代表單位質量的物理變量(如質量($\varphi=1$)、速度、焓(enthalpy)...等等)， ρ 為流體的密度， \vec{U} 為流體的速度向量($\vec{U} = (U_x, U_y, U_z)$)， Γ 為擴散係數， s 為每單位質量系統內部所產生或減少 φ (又稱為源(source)或匯(sink))。

以各種不同的物理變量代入(3.2.1)式可得不同型態的守恆方程式。以下僅將描述本研究所需要的守恆方程式分別簡述如下：

質量守恆方程式

質量守恆方程式可表示為

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\vec{U}) = s_m \quad (3.2.2)$$

其中 s_m 為質量源。此方程式又稱為連續方程式。

動量守恆方程式

動量守恆方程式可表示為

$$\frac{\partial(\rho\bar{U})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\bar{U} - \mu\nabla\bar{U}) = -\nabla P + s_u \quad (3.2.3)$$

其中 μ 為流體的黏滯係數， P 為流體的壓力， s_u 為動量源， ∇P 為壓力梯度。此方程式與(3.2.2)式合稱為 Navier-Stokes 方程式。

能量守恆方程式

能量守恆方程式可表示為

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\bar{U}H - \frac{k}{C_p}\nabla H) = s_h \quad (3.2.3)$$

其中 H 為焓(enthalpy)， T 為溫度， k 為熱傳導係數， C_p 為定壓比熱， s_h 為焓源。

物種質量守恆方程式

假設在流體中傳輸的混合化學物種，符合 Fick's law，混合化學物種的質量守恆方程式可寫為

$$\frac{\partial(\rho f_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\bar{U}f_i - \Gamma_i\nabla f_i) = s_{c,i} \quad (3.2.4)$$

其中 f 為混合物種之質量分率， Γ 為物種之擴散係數， s_c 為物種之物種源(species source)， i 為第 i 個化學物種。

固液共軛熱傳(Conjugate heat transfer)

本研究中考慮固液兩相間熱傳現象，在 STAR-CD 中將兩相耦合同時計算其間的熱傳現象，其方程式可表示為

$$\frac{\partial(\rho e)}{\partial t} = \nabla \cdot (k\nabla T) + s_e \quad (3.2.5a)$$

$$e \equiv C_v T \quad (3.2.5b)$$

其中 e 為比內能(specific internal energy)， s_e 為固體中之熱源， C_v 為定容比熱。在求解過程中，流體與固體的能量方程式同時求解，能量通量傳遞僅發生在流體與固體的界面上。

3.3 計算流體力學網格與數值方法

本研究使用 Computational Dynamic Ltd. 所發展的三維計算流體力學模擬套裝軟體 STAR-CD (Simulation of Turbulent flow in Arbitrary Regions, Computational Dynamic Ltd) version 3.22 求解統御方程式，其詳細理論方法可見於 STAR-CD 軟體手冊[30]。以下僅說明本研究所需要設定之邊界條件、網格設定、演算法與差分法：

3.3.1 計算區域與網格

本研究之計算區域如圖 3-1 所示，鈦液滴為球體直徑 $d_p=240\mu\text{m}$ ，周圍受影響空氣區以有限尺度圓柱體模擬，經過簡單的參數測試得知圓柱體直徑設定為 $4800\mu\text{m}$ 即足夠涵蓋本研究所探討之流場與溫度場影響區，並符合邊界條件之假設。鈦液滴置於圓柱體中心軸上，距離入流邊界面 $2440\mu\text{m}$ ，鈦液滴下游長度為 $6000\mu\text{m}$ ，經參數測試證明已可足夠考慮本研究所需尾流流場與溫度場。

本研究採用六面體結構化網格(structured grid)，如圖 3-2 所示。由於 STAR-CD 軟體的限制，發生於鈦液滴表面的化學反應必須以分層近似(於 3.3.4 節中詳述)加以描述，故在球體表面置多層 $1\mu\text{m}$ 厚度之微小網格層作化學反應模型使用。根據邊界層理論，球體周圍特徵動量邊界層厚度 δ 可表示為[31]

$$\delta = \frac{1.13}{\text{Re}_p^{0.5}} \quad (3.3.1.1)$$

其中 δ 以球直徑 d_p 為特徵長度。為了考慮鈦液滴邊界層本研究加密球體表面外 $100\mu\text{m}$ 厚度內之網格。

3.3.2 演算法與差分法

有限體積法(Finite volume method)

在本研究中使用之套裝軟體 STAR-CD 以有限體積法所發展出的軟體。此種方法將計算區域離散成許多節點所組成的控制體積，將待解之方程式對各個控制體積積分成一離散方程式，以控制體積內物理量守恆的方法將單位質量之物理變量 φ 求出。此方法將(3.2.1)式對控制體積積分，可得

$$\frac{d}{dt} \int_{V_p} \rho \varphi dV + \sum_j \int_{S_j} (\rho \bar{U}_r \varphi - \Gamma_\varphi \nabla \varphi) \cdot d\bar{S} = \int_V s_\varphi dV \quad (3.3.2.1)$$

其中 \bar{U}_r 為相對速度， V_p 表示目前所在控制體積， \bar{S}_j 為當所在控制體積第 j 個面之法向量，圖 3-3 展示一控制體積之範例示意圖。將(3.3.2.1)式之時間項離散，可得

$$\frac{d}{dt} \int_{V_p} \rho \varphi dV \approx \frac{(\rho \varphi V)_p^{new} - (\rho \varphi V)_p^{old}}{\Delta t} \quad (3.3.2.2)$$

其中 $(\rho \varphi V)^{new}$ 表示當前所在時間步之物理量， $(\rho \varphi V)^{old}$ 為前一時間步之物理量。於(3.3.2.1)式中擴散項可離散化成

$$\sum_j \int_{S_j} \Gamma_\varphi \nabla \varphi \cdot d\bar{S}_j \approx \sum_j (\Gamma_\varphi \nabla \varphi \cdot \bar{S})_j \quad (3.3.3.3)$$

上式以中點近似法可下式來表示

$$\sum_j (\Gamma_\varphi \nabla \varphi \cdot \vec{S})_j = \Gamma_{\varphi,j} [\chi_j (\varphi_N - \varphi_P) + (\chi_j \nabla \varphi \cdot \vec{S} \cdot \vec{d}_{PN})_j] \quad (3.3.3.4)$$

其中 χ_j 為幾何因子， \vec{d}_{PN} 為 P 網格至 N 網格之向量。(3.3.2.1)式中之擴散項 C_j 可離散為

$$C_j \equiv \sum_j \int_{S_j} \rho \vec{U}_r \varphi \cdot d\vec{S}_j \simeq \sum_j (\rho \vec{U}_r \varphi \cdot \vec{S})_j \quad (3.3.3.5)$$

源或匯 s_φ 通常都是物理變量 φ 的函數，並可表示成線性的形式

$$\int_V s_\varphi dV = s_1 - s_2 \varphi \quad (3.3.3.6)$$

其中 s_1 、 s_2 為此源或匯的係數。

差分法

本研究中的統御方程式中的對流項以 QUICK (Quadratic upstream interpolation of convective kinematics) scheme，而時間項則使用 implicit scheme 做差分。將以上差分法簡述如下：

QUICK scheme 為一種三階差分法。其差分值來自上游兩節點與下游一節點之拋物線擬合。圖 3-4 展示某一網格 P 與相鄰網格符號示意圖其中對流項可表示為

$$C_j = J_j \begin{cases} \zeta_- \varphi_{N-} + \zeta_+ \varphi_{N+} + (1 - \zeta_- - \zeta_+) \varphi_P, J_j \geq 0 \\ \zeta_{++} \varphi_{N++} + \zeta_+ \varphi_{N+} + (1 - \zeta_+ - \zeta_{++}) \varphi_P, J_j < 0 \end{cases} \quad (3.3.3.7)$$

其中 J 為面通量， ζ_{++} 、 ζ_+ 、 ζ_- 為二次插值因子，下標 -、+、++ 分別表示網格 P 之下游（左方）第 1 個相鄰節點、上游（右方）第 2 個與第 2 個相鄰節點。

Implicit scheme 是將 (3.3.2.1)式中之時間項以 backward scheme 離散化後可得

$$\frac{d}{dt} \int_{V_p} \rho \varphi dV \simeq \frac{(\rho \varphi V)_p^{new} - (\rho \varphi V)_p^{old}}{\Delta t} \quad (3.3.3.8)$$

且其擴散項為

$$C_j = J_j^{new} \varphi_j^{new} \quad (3.3.3.9)$$

演算法

演算法的型式有很多如 SIMPLE、SIMPLER、SIMPLEC、PISO...等，而這

些演算法都是以預測、修正模型疊代運算，首先要給予一初始壓力值，進而由此值及動量方程式來求得預測之速度，而這些預測值會被修正再作為預測值繼續運算，直到其同時滿足動量及質量守恆。本研究中所使用之演算法為 PISO 演算法，詳細描述可見於 STAR-CD 操作手冊[30]。

3.3.3 流場邊界條件

本研究之流場邊界條件如圖 3-1 所示，計算區圓柱之底部設定為入流邊界條件(inlet boundary condition)，鈦液滴於空氣中由靜止自由落下，其速度由靜止經重力加速至終端沉降速度 $U_{z,ts}$ 表示為

$$U_{z,ts} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} \exp(-3.07 + 0.9935\Psi - 0.0178\Psi^2) \quad (3.3.3.1)$$

上式中 Ψ 表示為

$$\Psi = \ln \frac{4\rho d_p^3 \rho_p g}{3\mu^2} \quad (3.3.3.2)$$

其中 d_p 為鈦液滴直徑， ρ_p 為鈦液滴密度， g 為重力加速度，在本研究中鈦液滴之終端沉降速度為 2.47 [m/s]。據此，計算區入口邊界條件設定為

$$U_x = 0 \quad (3.3.3.3a)$$

$$U_y = 0 \quad (3.3.3.3b)$$

$$U_z = 2.47 \text{ (m/s)} \quad (3.3.3.3c)$$

$$\frac{\partial P}{\partial z} = 0 \quad (3.3.3.3d)$$

$$T = 293 \text{ (K)} \quad (3.3.3.3e)$$

$$f_{o_2} = 0.233 \quad (3.3.3.3f)$$

$$f_{N_2} = 0.767 \quad (3.3.3.3g)$$

鈦液滴表面邊界設定為非滑動(no slip)、導熱牆邊界條件(conduct wall boundary condition)，可表示為

$$\bar{U} = 0 \quad (3.3.3.4a)$$

$$\frac{\partial P}{\partial n_s} = 0 \quad (3.3.3.4b)$$

$$\frac{\partial T}{\partial n_s} = 0 \quad (3.3.3.4c)$$

其中 n_s 表示為 s 面上之單位法向量。

計算區圓柱之遠端側邊與下游邊界設定為給定壓力值邊界條件

(Prescribed-pressure boundary condition)。由於計算區域邊界遠大鈦液滴所能影響的距離，故定壓邊界條件給定常壓一大氣壓可表示為

$$P = 101325 \quad (\text{Pa}) \quad (3.3.3.5)$$

3.3.4 化學反應邊界條件及源與匯

本研究考慮液滴內部質傳與化學反應的現象，由於目前 STAD-CD 無法模擬兩接觸之不同流體相流場，故在此必須以分層近似的方法來近似鈦液滴燃燒時的液滴表面現象。

圖 3-5 為本研究分層近似之示意圖，本研究將鈦液滴表面及相鄰鈦液滴之空氣層各劃分成兩層厚度皆為 $1\mu\text{m}$ 之薄層。在鈦液滴表面之薄層 s_1 設定為固體且其物理性質與鈦液滴相同，其功用於分隔兩流體以使計算能夠進行。

空氣層 g_1 則使用於模擬鈦液滴對空氣中氮氧成分之吸收。模擬計算所得的氣體吸收量則用於設定固體 s_1 層之物種源，以便在模擬過程中直接向鈦液滴層 l_1 進行擴散與反應。化學反應產生之反應熱假設平均分佈於鈦液滴 l_1 、 l_2 中。以上之分層近似邊界條件之數學描述如下：

O_2 、 N_2 之源與匯

在空氣與鈦液滴間的質傳，物種的面通量可表示為

$$J_i = k_{c,i} (M_{i,g_1} - M_{i,l_1}) \quad (3.3.4.1)$$

若物種被鈦液滴完全吸收，則 $M_{i,l_1} \rightarrow 0$ 。在此考慮氧氣與氮氣於空氣與鈦液滴間的質傳，假設氧氣被鈦液滴完全吸收，而氮的溶解度會受氧的影響而降低，使氮氣溶入的量逐漸趨緩，且燃燒過程約於 2600K 時會有相變化產生氮氣釋放於鈦液滴外，為了考慮上述之現象，在燃燒過程中氮的面通量需乘上氮氣的質傳擬合常數 α_{N_2} ，以模擬實際狀況。在此假設氮氣的吸收量為被鈦液滴完全吸收的 α_{N_2}

倍，則氧、氮於空氣與鈦液滴間之面通量可表示為

$$J_{\text{O}_2} = k_{c,\text{O}_2} M_{\text{O}_2,g_1} \quad (\text{kg/m}^2) \quad (3.3.4.2a)$$

$$J_{\text{N}_2} = \alpha_{N_2} k_{c,N_2} M_{N_2,g_1} \quad (\text{kg/m}^2) \quad (3.3.4.2b)$$

上式之質傳係數 k_{c,O_2} 與 k_{c,N_2} 可引入 Ranz and Marshall 雪屋爾數經驗式[16] (2.2.4)

式與(2.2.5)式之觀念求得，如下式表示

$$k_{c,i} = \frac{\Gamma_i}{d_p} \left[2 + 0.6 \left(\frac{\rho_{air} U_\infty d_p}{\mu_{air}} \right)^{1/2} \left(\frac{\mu_{air}}{\rho_{air} \Gamma_i} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{m/s}) \quad (3.3.4.3)$$

其中 Γ 為擴散係數(m^2/s)， ρ_{air} 為空氣密度(kg/m^3)， U_∞ 為流體之自由流速(m/s)，下標 i 表示 O_2 與 N_2 。在 l_1 上的氧氣與氮氣的體積源 s_{c,O_2} 、 s_{c,N_2} 可表示為

$$s_{c,i,l_1} = \frac{J_i A_{f_2}}{V_{l_1}} \quad (\text{kg}/\text{m}^3\text{-s}) \quad (3.3.4.4)$$

其中 A_{f_2} 為 f_2 面的面積(m^2)， V 為網格體積(m^3)，下標 i 表示 O_2 與 N_2 。空氣之物理性質列於表 3-1，而其它相關之物理參數表列於表 3-2。

Ti_xO_y 蒸氣中化學物種之質量分率

本研究為了解在 Ti_xO_y 蒸氣中化學物種之質量分率，以 Waldner and Eriksson[22]熱動力學模型求取吉布斯自由能(Gibbs free energy)最小值，可以得到在不同溫度、壓力下化學平衡時在 Ti_xO_y 蒸氣中 Ti、TiO、TiO₂ 的莫耳分率。若 \bar{G}_i

為在空氣中第 i 個化學物種之單位莫耳吉布斯自由能，則總吉布斯自由能 \bar{G}_{total} 為

$$\bar{G}_{total} = \sum_i x_i \bar{G}_i \quad (3.3.4.5)$$

其中 x 為化學物種之莫耳分率。假設為理想溶液，在不同溫度、壓力狀況下，吉布斯自由能可以理想溶液模型計算，表示為

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0 + RT \ln x_i \quad (3.3.4.6)$$

其中上標⁰表示在標準狀態下(STP，一大氣壓、298 K)， R 為理想氣體常數。

在此假設化學反應中，主要產生之化學物種為 Ti, TiO, TiO₂ 三物種在 Ti_xO_y 蒸氣中，以求取單位莫耳之最小吉布斯自由能來獲得於化學平衡時三物種之質量分率，在化學反應中之單位莫耳之總吉布斯自由能為

$$\bar{G}_{\text{Ti}_x\text{O}_y} = x_{\text{Ti}} \bar{G}_{\text{Ti}} + x_{\text{TiO}} \bar{G}_{\text{TiO}} + x_{\text{TiO}_2} \bar{G}_{\text{TiO}_2} \quad (3.3.4.7)$$

將(3.3.4.7)式代入(3.3.4.6)式可得

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\text{Ti}_x\text{O}_y} = & x_{\text{Ti}} \bar{G}_{\text{Ti}}^0 + x_{\text{TiO}} \bar{G}_{\text{TiO}}^0 + x_{\text{TiO}_2} \bar{G}_{\text{TiO}_2}^0 + \\ & RT(x_{\text{Ti}} \ln x_{\text{Ti}} + x_{\text{TiO}} \ln x_{\text{TiO}} + x_{\text{TiO}_2} \ln x_{\text{TiO}_2}) \end{aligned} \quad (3.3.4.8)$$

且滿足

$$x_{\text{Ti}} + x_{\text{TiO}} + x_{\text{TiO}_2} = 1 \quad (3.3.4.9)$$

由定義，吉布斯自由能可表示為

$$\bar{G} = \bar{H} - T \times \bar{S} \quad (3.3.4.10)$$

其中 \bar{S} 為單位莫耳之熵(entropy) [J/mole-k]。且

$$\bar{H} = \bar{C}_p \times T \quad (3.3.4.11)$$

上式中 \bar{C}_p 為單位莫耳之比熱。Waldner and Eriksson [22] 提供了 Ti-O 系統中之熱

力學性質，並利用此數據可計算出標準狀態下三物種之 \bar{G}^0 ，表列於表 2-2。

計算(3.3.4.8)式中之最小吉布斯自由能時，所相對應之物種於 Ti_xO_y 蒸氣中質量分率 x_{Ti} ， x_{TiO} ， x_{TiO_2} 。則氣相中鈦液滴表面上之 Ti_xO_y 蒸氣的 O 原子數目分率 Y_{gas} ，可表示為

$$Y_{gas} = \frac{x_{TiO} + 2x_{TiO_2}}{x_{Ti} + 2x_{TiO} + 3x_{TiO_2}} \quad (3.3.4.12)$$

將 Y_{gas} 代入液相與液相中氧原子數目分率之關係式(2.3.1)式中可求得 X_{liquid} 。

TiO₂ 之化學邊界條件與化學反應熱

計算鈦液滴表面上的 Ti_xO_y 蒸氣在化學平衡時不同液滴表面溫度(T_s)下的莫耳濃度 $N_{Ti_xO_y,vapor}$ 為

$$N_{Ti_xO_y,vapor} = \frac{4.267 \times 10^{12}}{T_s} \left(3X_{liquid} - \frac{69906}{T_s} \right) \quad (\text{mole/m}^3) \quad (3.3.4.13)$$

其中 T_s 為液滴表面溫度[K]， X_{liquid} 為在鈦液滴中 O_2 的莫耳分率。由 Karasev et al. [5] 之實驗結果顯示，最終產生之微粒幾乎都為二氧化鈦，故在此假設 TiO_2 蒸氣濃度等於 Ti_xO_y 蒸氣總濃度，並將 TiO_2 蒸氣莫耳濃度轉為質量濃度 $M_{TiO_2,vapor}$

$$M_{TiO_2,vapor} = N_{TiO_2,vapor} MW_{TiO_2} \quad (\text{kg/m}^3) \quad (3.3.4.14)$$

在圖 3-5 中之 f_1 面上於空氣中 TiO_2 質量分率的邊界條件為

$$f_{TiO_2} = \frac{M_{TiO_2}}{\rho_{air} + M_{TiO_2}} \quad (3.3.4.15)$$

關於化學反應熱，假設溶入鈦液滴的氧氣完全與鈦反應形成 TiO_2 ，其化學反應式為



氧氣進入鈦液滴的分子莫耳流率 \dot{n}_{O_2} 為

$$\dot{n}_{O_2} = \frac{J_{O_2} A_{f_2}}{MW_{O_2}} \quad (\text{mole/s}) \quad (3.3.4.17)$$

由前人實驗觀測得知最終之氧的數目分率約為 38%，鈦液滴中的化學計量還未達形成 TiO_2 之化學計量 67%，且由於反應過程複雜，並無文獻指出其詳細的反應過程，為了計算出正確之反應熱總量，反應熱需乘上反應熱擬合係數 β_{O_2} 以模擬實際狀況。故將反應熱的體積熱源 s_e 置於圖 3-5 中鈦液滴層 l_1 、 l_2 中可表示成

$$s_{e,TiO_2} = -\beta_{O_2} \frac{\dot{n}_{O_2} \left[\Delta \overline{H}_{TiO_2}^0 - (\Delta \overline{H}_{O_2}^0 + \Delta \overline{H}_{Ti}^0) \right]}{V_{l_1} + V_{l_2}} \quad (\text{J/m}^3\text{-s}) \quad (3.3.4.18)$$

其中 $\Delta \overline{H}^0$ 為各物種在標準狀態下之莫耳生成熱(J/mole)。

液滴內部環流

液滴內部環流現象是由於液滴表面所受流體之剪應力所造成，故計算在圖 3-5 之 f_1 面上所受之剪應力為

$$F_{s,f_1} = \mu \frac{\partial U}{\partial y} A \quad (\text{N}) \quad (3.3.4.19)$$

將 f_1 面上所受之剪應力化為動量體積源，置入對應之 l_1 網格中，動量體積源可表示為

$$s_{m,l_1} = \frac{F_{s,f_1}}{V_{l_1}} \quad (\text{N/m}^3\text{-s}) \quad (3.3.4.20)$$

以模擬液滴內部環流之現象。

3.4 初始條件

本研究之初始條件以入口速度為 2.47 [m/s]、壓力為一大氣壓、溫度為 293K 之穩態解做為速度與壓力之初始條件，據此，與其他之初始條件可表示如下：

$$\overline{U} = \text{steady state solution} \quad (3.4.1a)$$

$$P = \text{steady state solution} \quad (3.4.1b)$$

$$T = \begin{cases} 1943, r \leq d_p \\ 293, r > d_p \end{cases} \quad (\text{K}) \quad (3.4.1c)$$

$$f_{O_2} = \begin{cases} 0, r \leq d_p \\ 0.233, r > d_p \end{cases} \quad (3.4.1d)$$

$$f_{N_2} = \begin{cases} 0, r \leq d_p \\ 0.767, r > d_p \end{cases} \quad (3.4.1f)$$

3.5 模式模擬結果的正確性測試

本研究為確定模式結果的正確性及網格的準確性，首先計算球體流場之阻力係數與紐塞數，並與知名之相關實驗結果比較，以驗證流場與溫度場之正確性。

具有黏滯性之流體流經物體表面時，在物體表面會產生剪應力(shear force) F_s 與形狀阻力(form drag) F_p ，此兩力的合力稱為阻力(drag force)可表示為

$$F_d = F_s + F_p \quad (3.5.1)$$

其中剪應力與形狀阻力可分別表示為

$$F_s = \mu \frac{\partial U}{\partial y} A \quad (\text{N}) \quad (3.5.2)$$

$$F_p = PA \quad (\text{N}) \quad (3.5.3)$$

其中 A 為物體之表面積。數值方法計算出之阻力可以(2.1.3)式求取阻力係數 C_d 。

本研究將在 25°C 、一大氣壓時層流下 Re_p 介於 1 至 200 範圍之數值計算結果與

Stoke's law 之阻力理論值與 Clift et al. 經驗式[13]做比較，驗證流場的正確性。

紐塞數用於描述物體對流熱傳量與傳導熱傳量之關係，其定義為

$$\text{Nu} = \frac{hd_p}{k} \quad (3.5.4)$$

其中 h 為對流熱傳係數。考慮整個球體熱傳現象，其平均紐塞數 $\overline{\text{Nu}}$ 定義為

$$\overline{\text{Nu}} = \frac{\overline{h}d_p}{k} \quad (3.5.5)$$

上式中 \overline{h} 為平均對流熱傳係數，定義為

$$\overline{h} = \frac{\dot{q}}{T_s - T_\infty} \quad (3.5.6)$$

其中 \dot{q} 為熱通量， T_s 為物體表面溫度， T_∞ 為自由流體溫度。故在數值計算中之紐塞數可表示為

$$\overline{Nu} = \frac{\sum_i \frac{\dot{q}_i A_i}{T_{s,i} - T_\infty}}{\sum_i A_i} \times \frac{d_p}{k} \quad (3.5.7)$$

本研究以 25°C、一大氣壓時層流下、定溫邊界條件 $T_s=323$ [K]、 Re_p 介於 1 至 200 範圍進行數值模擬。

3.6 微粒成長方程式

本研究以 Prakash et al. [26] 的 nodal-GDE 數值方法求解 GDE，計算微粒成長的現象，示意圖如圖 3-6 所示。此方法將微粒粒徑分佈以等比級數座標離散為數個節點代替真實之粒徑分佈，而節點上所代表的總微粒體積可表示為

$$V_k = qV_{k-1} \quad (3.6.1)$$

其中 q 為等比級數係數。GDE 中考慮核凝、膠結與微粒表面成長等現象，可表示為

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{dC_k}{dt} \Big|_{nucl} + \frac{dC_k}{dt} \Big|_{coag} + \frac{dC_k}{dt} \Big|_{evap/cond} \quad (3.6.2)$$

上式中 C_k 為在 k 節點的微粒數目濃度， t 為時間。

在過飽和狀態沒有外來物質或表面下，蒸氣分子附著在由數個分子組成的聚合體(cluster)上，以此分子聚合體為核心所發生的凝結，稱為同質核凝作用。傳統的同質核化理論[32]核凝速率 Φ_k 可表示為

$$\Phi_k = C_s^2 S_r V_1 \left(\frac{2\sigma}{\pi m_1} \right)^{0.5} \exp\left(\theta - \frac{4\theta^3}{27 \log^2 S_r}\right) \left(\frac{\#}{m^3 s} \right) \quad (3.6.3)$$

其中 C_s 為單體的飽和數目濃度， S_r 為飽和比(saturation ratio)， V_1 為單位單體的體積， m_1 單位單體之質量， σ 為表面張力， θ 為無因次化之表面張力。飽和比可表示為

$$S_r = \frac{p_i}{p_{sat}} \quad (3.6.4)$$

上式中 p_i 為 i 物種之蒸氣壓力， p_{sat} 為物種之飽和蒸氣壓。無因次之表面張力 θ 可表示為

$$\theta = \frac{A_1 \sigma}{k_b T} \quad (3.6.5)$$

其中 A_1 為單位單體之表面積， k_b 為波茲曼常數， T 為溫度。核凝所產生微粒之臨界半徑 r^* ，可以凱文方程式(Kelvin equation)表示

$$r^* = \frac{2\sigma V_1}{k_b T \ln S_r} \quad (\text{m}) \quad (3.6.6)$$

其中 ρ_i 為 i 物種之密度。臨界微粒體積 V^* 可表示如下

$$V^* = \frac{4}{3}\pi(r^*)^3 \quad (\text{m}^3) \quad (3.6.7)$$

臨界單體數目 k^* 可表示為

$$k^* = \left(\frac{2\theta}{3\ln S_r}\right)^3 \quad (3.6.8)$$

臨界微粒體積可能產生在節點上或是在兩節點間，若臨界微粒體積介於兩點之間，則將 V^* 定於較高的節點，故定義一核凝體積分配因子 ξ_k ，可表示為

$$\xi_k = \begin{cases} V^*/V_k, V_{k-1} \leq V^* \leq V_k \\ V^*/V_2, V^* \leq V_1 \\ 0, \text{otherwise} \end{cases} \quad (3.6.9)$$

由上述可知，因核凝所產生的微粒數目濃度變化為

$$\left. \frac{dC_k}{dt} \right|_{nucl} = \Phi_k(t)\xi_k \quad (3.6.10)$$

第一個球體微粒膠結模式是由 Smoluchowski 所發展，此模式中考慮一個參考微粒固定時，另一微粒因布朗擴散作用與參考微粒碰撞而形成聚集的現象，此現象稱為布朗膠結(Brownian coagulation)[25]。沿用 Smoluchowski 之模式考慮兩顆大於含 k^* 個單體之聚集體碰撞，體積 V_i 與 V_j 間微粒的碰撞機率以 Fuch 的膠結

碰撞係數 $\beta(V_i, V_j)$ 表示[33]：

$$\beta(V_i, V_j) = \frac{2\pi\Gamma_{b,i}\Gamma_{b,j}(d_{p,i} + d_{p,j})}{\frac{d_{p,i} + d_{p,j}}{d_{p,i} + d_{p,j} + 2(w_i^2 + w_j^2)^{0.5}} + \frac{8(\Gamma_{b,i} + \Gamma_{b,j})}{(c_i^{-2} + c_j^{-2})^{0.5}(d_{p,i} + d_{p,j})}} \quad (3.6.11)$$

其中

$$Kn_i = \frac{2\lambda_{air}}{d_{p,i}} \quad (3.6.12)$$

$$c_i = \left(\frac{8k_b T}{\pi m_i}\right)^{0.5} \quad (3.6.13)$$

$$l_i = \frac{8\Gamma_{b,i}}{\pi c_i} \quad (3.6.14)$$

$$w_i = \frac{1}{3d_{p,i}l_i} [(d_{p,i} + l_i)^3 - (d_{p,i}^2 + l_i^2)^{1.5}] - d_{p,i} \quad (3.6.15)$$

$$\Gamma_{b,i} = \frac{KT}{3\pi\mu d_{p,i}} \left[\frac{5 + 4Kn_i + 6Kn_i^2 + 18Kn_i^3}{5 - Kn_i + (8 + \pi)Kn_i^2} \right] \quad (3.6.16)$$

上式之 Γ_b 為布朗擴散係數， Kn 為 Knudsen number， λ_{air} 為空氣之平均自由路徑， \bar{c}_i 為平均熱移動速度， m_i 為微粒之質量， w 與 l 為膠結參數。兩微粒體積分別為 V_i 、 V_j 發生碰撞時，產生體積為 $V_i + V_j$ 之新微粒，若體積介於兩節點中，定義膠結體積分因子 ε_{ijk} ，將此為微粒分配於附近兩節點，並滿足質量平衡，可表示為

$$\varepsilon_{ijk} = \begin{cases} \frac{V_{k+1} - (V_i + V_j)}{V_{k+1} - V_k}, V_k \leq V_i + V_j \leq V_{k+1} \\ \frac{(V_i + V_j) - V_{k-1}}{V_k - V_{k-1}}, V_{k-1} \leq V_i + V_j \leq V_k \\ 0, otherwise \end{cases} \quad (3.6.17)$$

膠結使微粒數目濃度改變可以離散之 Smoluchowski 方程式[25]計算求得：

$$\left. \frac{dC_k}{dt} \right|_{coag} = \frac{1}{2} \sum_{i=2} \sum_{j=2} \varepsilon_{ijk} \beta_{i,j} C_i C_j - C_k \sum_{i=2} \beta_{i,k} C_i \quad (3.6.18)$$

微粒會因為單體之蒸氣壓與飽和蒸氣壓差異，使單體凝結在微粒表面而成長，或是因為蒸發作用而減少。在此模式中，微粒可能因為蒸發現象由大粒徑之節點轉至小粒徑之節點，或是因為凝結現象由小粒徑之節點轉至大粒徑之節點，此現象可數學表示為

$$\left. \frac{dC_k}{dt} \right|_{evap/cond} = \begin{cases} \frac{V_1}{V_k - V_{k-1}} \beta_{1,k-1} (C_1 - C_{1,k-1}^s) C_{k-1}, C_1 > C_{1,k-1}^s \\ -\frac{V_1}{V_{k+1} - V_k} \beta_{1,k+1} (C_1 - C_{1,k+1}^s) C_{k+1}, C_1 < C_{1,k+1}^s \\ \frac{V_1}{V_k - V_{k-1}} \beta_{1,k} (C_1 - C_{1,k}^s) C_k, C_1 < C_{1,k}^s \\ -\frac{V_1}{V_{k+1} - V_k} \beta_{1,k} (C_1 - C_{1,k}^s) C_k, C_1 > C_{1,k}^s \end{cases} \quad (3.6.19)$$

其中 $C_{1,k}^s$ 為飽和時會在 k 個單體之聚集體上凝結之單體濃度考慮 Kelvin effect 的影響，可以下式表示

$$C_{1,k}^s = C_s \exp\left(\frac{4\sigma MW}{RT \rho d_{p,k}}\right) \quad (3.6.20)$$

單體濃度因為核凝與表面成長現象，使單體濃度改變，故考慮單體之質量平

衡，可表示為

$$\frac{dC_1}{dt} = \frac{dC_1}{dt} \Big|_{nucl} + \frac{dC_1}{dt} \Big|_{evap/cond} \quad (3.6.21)$$

其中

$$\frac{dC_1}{dt} \Big|_{nucl} = -\Phi_k k^* \quad (3.6.22)$$

$$\frac{dC_1}{dt} \Big|_{evap/cond} = \begin{cases} -\beta_{1,k-1} (C_1 - C_{1,k-1}^s) C_{k-1}, & C_1 > C_{1,k-1}^s \\ -\beta_{1,k+1} (C_1 - C_{1,k+1}^s) C_{k+1}, & C_1 < C_{1,k+1}^s \\ -\beta_{1,k} (C_1 - C_{1,k}^s) C_k, & C_1 < C_{1,k}^s \\ -\beta_{1,k} (C_1 - C_{1,k}^s) C_k, & C_1 > C_{1,k}^s \end{cases} \quad (3.6.23)$$

本研究設定微粒粒徑差分的節點數為 42、等比級數係數 q 為 2，分別於燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，在鈦液滴正後方距液滴表面 $17\mu\text{m}$ 處設定一固定的監測點，觀察監測點上經過成長時間 0.1 秒[5]後的微粒成長情形，此四個監測點的示意圖如圖 3-7 所示，圖中 Z 為鈦液滴所行經之軌跡， $Z=0$ 為鈦液滴中心的初始位置。所需之溫度與二氧化鈦蒸氣濃度由 STAR-CD 計算結果提供，計算參數列於表 3-3。在此假設微粒生成後被一氣團包覆不會離開此監測點，鈦液滴周圍的空氣不受鈦液滴移動而擾動。計算的一次微粒粒徑分佈結果，以高斯分佈函數擬合求出粒徑分佈的數目中間粒徑(CMD)與幾何標準偏差(GSD)，其中高斯分佈函數定義為

$$f = \frac{1}{\sqrt{2\pi \ln(GSD)}} \text{Exp} \left[-\frac{(\ln d_p - \ln CMD)^2}{2(\ln GSD)^2} \right] \quad (3.6.24)$$

上式中 f 為數目分率。

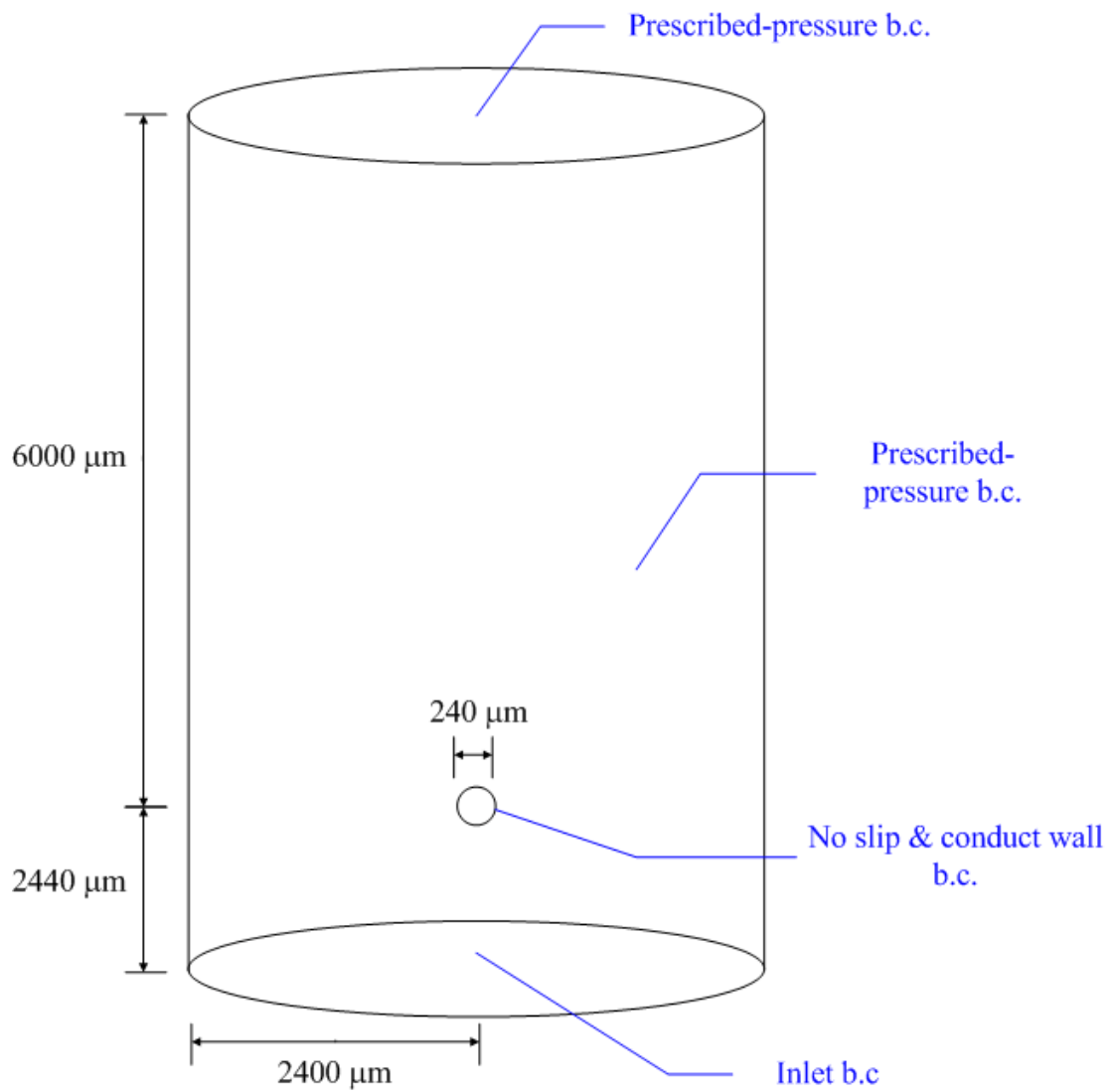


圖 3-1 計算區域與流場邊界條件示意圖

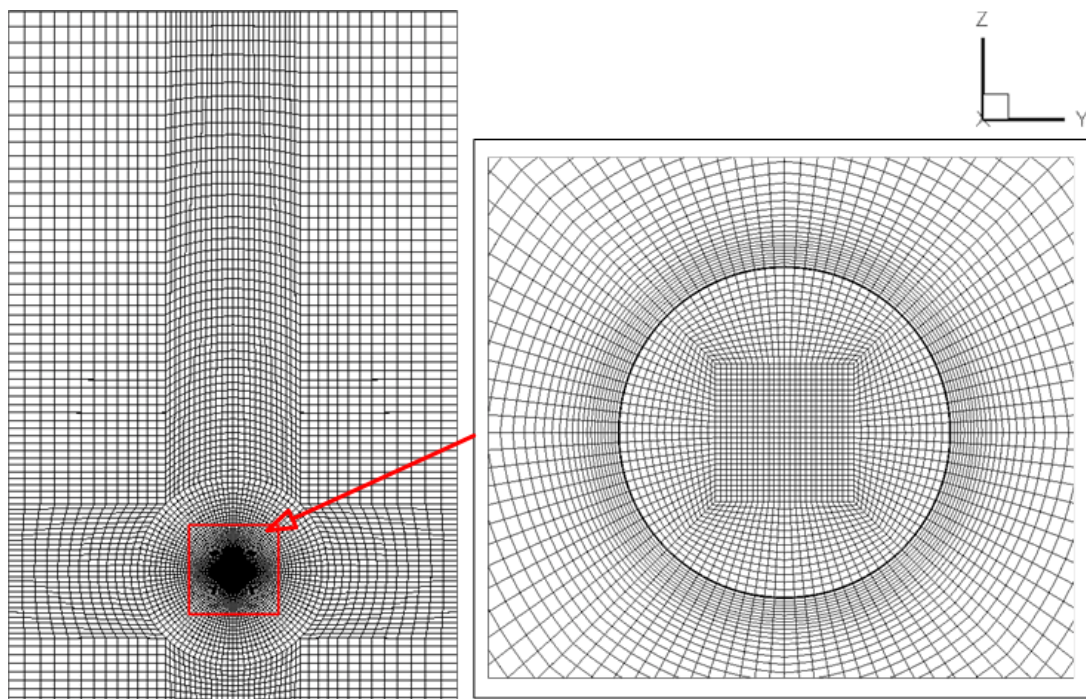


圖 3-2 計算區網格

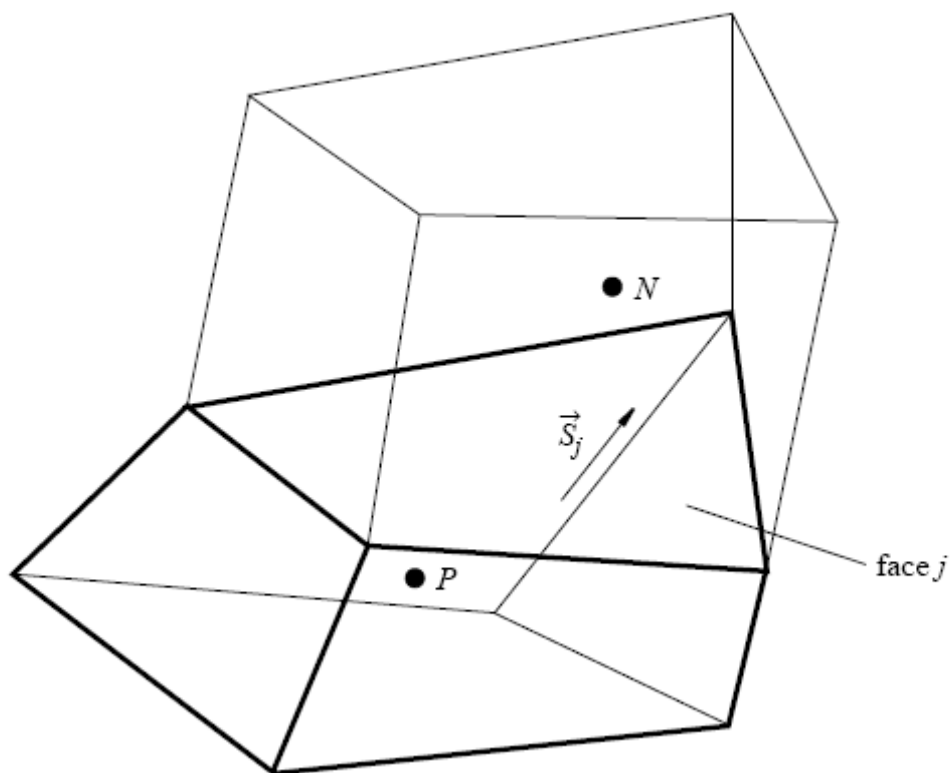


圖 3-3 某一格點之中心點 P 與鄰近格點中心點 N 示意圖[30]

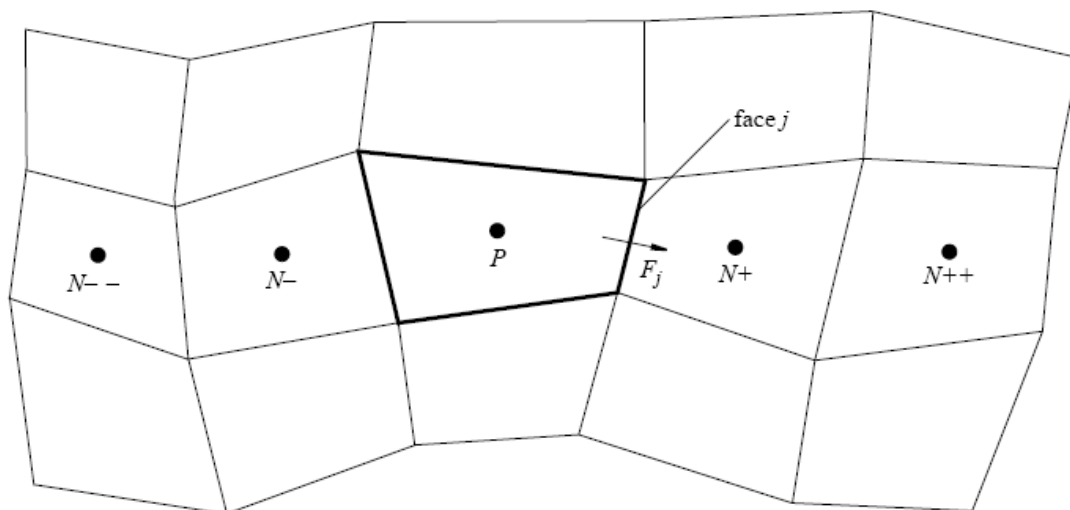


圖 3-4 網格 P 與相鄰網格符號示意圖[30]

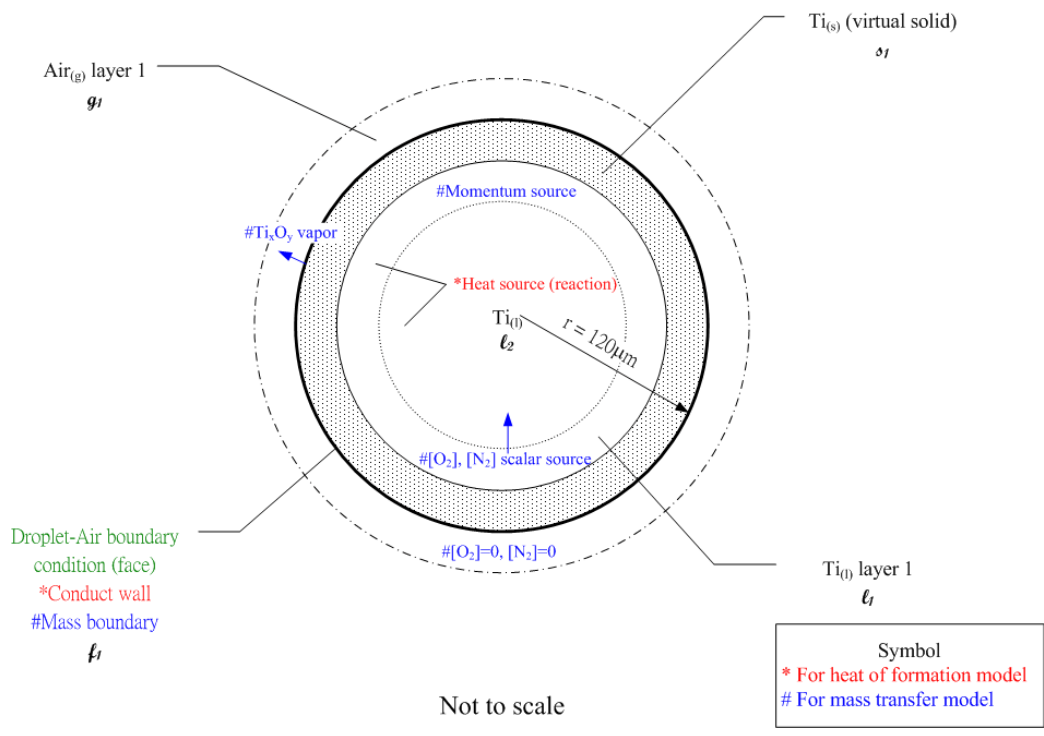


圖 3-5 化學反應邊界條件示意圖

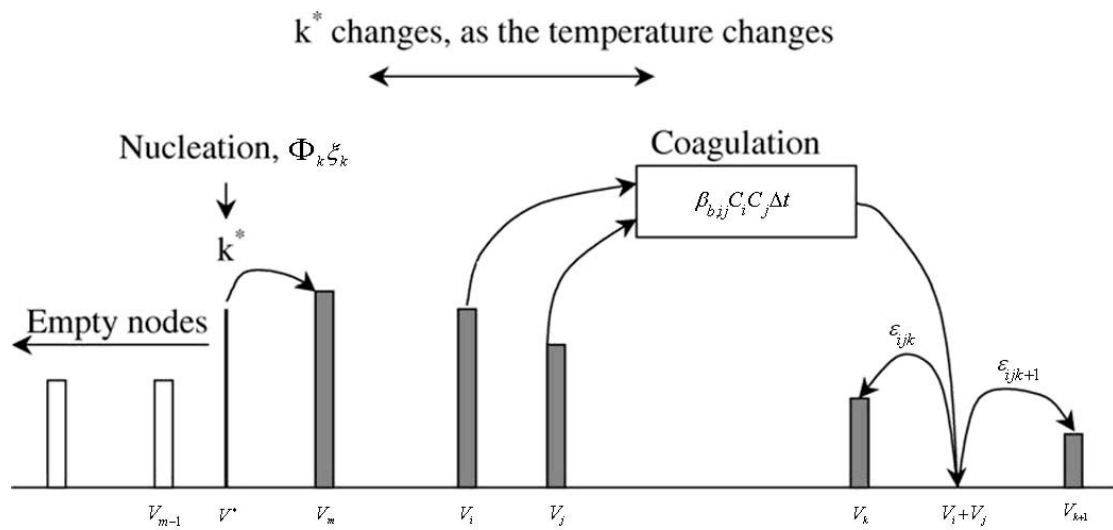


圖 3-6 nodal-GDE 模式示意圖[26]

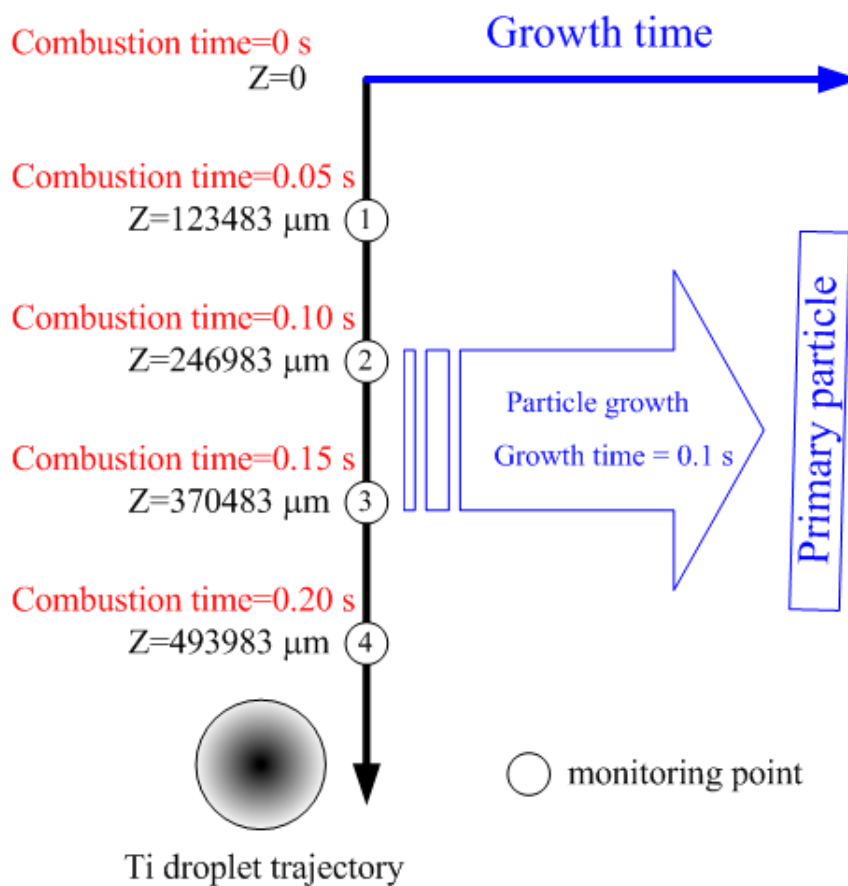


圖 3-7 本研究中模擬微粒成長之監測點示意圖

表 3-1 空氣之物理性質[34]

T (K)	ρ (kg/m ³)	c_p (kJ/kg · K)	$\mu \cdot 10^7$ (N · s/m ²)	$\nu \cdot 10^6$ (m ² /s)	$k \cdot 10^3$ (W/m · K)	$\alpha \cdot 10^6$ (m ² /s)	Pr
Air							
100	3.5562	1.032	71.1	2.00	9.34	2.54	0.786
150	2.3364	1.012	103.4	4.426	13.8	5.84	0.758
200	1.7458	1.007	132.5	7.590	18.1	10.3	0.737
250	1.3947	1.006	159.6	11.44	22.3	15.9	0.720
300	1.1614	1.007	184.6	15.89	26.3	22.5	0.707
350	0.9950	1.009	208.2	20.92	30.0	29.9	0.700
400	0.8711	1.014	230.1	26.41	33.8	38.3	0.690
450	0.7740	1.021	250.7	32.39	37.3	47.2	0.686
500	0.6964	1.030	270.1	38.79	40.7	56.7	0.684
550	0.6329	1.040	288.4	45.57	43.9	66.7	0.683
600	0.5804	1.051	305.8	52.69	46.9	76.9	0.685
650	0.5356	1.063	322.5	60.21	49.7	87.3	0.690
700	0.4975	1.075	338.8	68.10	52.4	98.0	0.695
750	0.4643	1.087	354.6	76.37	54.9	109	0.702
800	0.4354	1.099	369.8	84.93	57.3	120	0.709
850	0.4097	1.110	384.3	93.80	59.6	131	0.716
900	0.3868	1.121	398.1	102.9	62.0	143	0.720
950	0.3666	1.131	411.3	112.2	64.3	155	0.723
1000	0.3482	1.141	424.4	121.9	66.7	168	0.726
1100	0.3166	1.159	449.0	141.8	71.5	195	0.728
1200	0.2902	1.175	473.0	162.9	76.3	224	0.728
1300	0.2679	1.189	496.0	185.1	82	238	0.719
1400	0.2488	1.207	530	213	91	303	0.703
1500	0.2322	1.230	557	240	100	350	0.685
1600	0.2177	1.248	584	268	106	390	0.688
1700	0.2049	1.267	611	298	113	435	0.685
1800	0.1935	1.286	637	329	120	482	0.683
1900	0.1833	1.307	663	362	128	534	0.677
2000	0.1741	1.337	689	396	137	589	0.672
2100	0.1658	1.372	715	431	147	646	0.667
2200	0.1582	1.417	740	468	160	714	0.655
2300	0.1513	1.478	766	506	175	783	0.647
2400	0.1448	1.558	792	547	196	869	0.630
2500	0.1389	1.665	818	589	222	960	0.613
3000	0.1135	2.726	955	841	486	1570	0.536

表 3-2 鈦、氮及氧之物理參數

氧氣於空氣中之擴散係數	$\Gamma_{O_2} = 1.52 \times 10^{-9} T^{1.67} \text{ (m}^2/\text{s)} [35]$
氮氣於空氣中之擴散係數	$\Gamma_{N_2} = 9.31 \times 10^{-10} T^{1.75} \text{ (m}^2/\text{s)} [35]$
氧原子於鈦中之擴散係數	$\Gamma_O = 7.78 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-48600(\text{cal / mol})}{R \times T}\right) \text{ (m}^2/\text{s)} [20]$
氮原子於鈦中之擴散係數	$\Gamma_N = 6.75 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-63000(\text{cal / mol})}{R \times T}\right) \text{ (m}^2/\text{s)} [20]$
鈦之黏滯係數	$\mu_{Ti} = 4.42 - 6.67 \times 10^{-3}(T - 1941) \text{ (mPa}\cdot\text{s)} [36]$
鈦之熱傳導係數	$k_{Ti} = 189.3 \times T^{-0.4186} \text{Exp}(6.564 \times 10^{-4} \times T) \text{Exp}\left(\frac{5.56}{T}\right) \text{ (W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) [37]$

表 3-3 微粒成長方程式設定參數

微粒成長時間	0.1 秒[5]
時間步	1×10^{-9} 秒
飽和率	1.001
二氧化鈦分子量	0.07987 kg/mole
二氧化鈦表面張力	$\sigma_{TiO_2} = (-0.13T + 575.5) \times 10^{-3} \text{ (N / m)} [36]$
二氧化鈦飽和蒸氣壓	$P_{s,TiO_2} = 10^{(11.2 \cdot \frac{27000}{T})} \text{ (torr)} [21]$

第四章 結果與討論

4.1 模式正確性及網格數目測試結果

為確認所使用正確性及使用的網格數目可適用於本研究，本研究在 Re_p 於 1~200 區間內針對若干計算區網格具相同物理尺度但改變格點密度及格點總數，如表 4-1 與表 4-2 所示，進行穩定性測試並由結果所求取之阻力係數 C_d 與平均紐塞數 \overline{Nu} 與若干知名之相關實驗結果比較，以選擇出經濟又不失準確度之網格。

首先就流場特性與前人實驗觀測比對，圖 4-2(a) 展示網格數為 417768 之網格系統在數種不同雷諾數下的穩態解，球體下游尾流局部流場流線圖與對應之實驗觀測照片 [38]，如圖 4-2(b) 所示。在各雷諾數下模擬結果與實驗觀測照像兩者在流場的特徵上都相當符合，大致上，所有受測試格點所得模擬結果之流場特徵都與實驗觀測結果相符合。本研究為定量比較阻力係數，選定 $Re_p=1$ 、10、50、100、200 等條件進行計算，用以求得阻力係數值並與 Clift et al. 經驗式 [13] 比較。

表 4-1 展示在不同雷諾數條件下，使用各網格系統計算所得阻力係數值結果與 Clift et al. 經驗式 [13] 之預測值，可見在此雷諾數區間內，兩者結果都非常的接近，比較各種不同網格系統結果可見，在各雷諾數條件下，隨著網格數增加， C_d 值向此經驗式逼近並漸趨於定值，顯示所使用的網格系統可靠準確性足以應付本研究所需。

本研究選擇以 25°C、一大氣壓、定溫邊界條件 $T_s=323$ K，在 $Re_p=1$ 、10、50、100、200 等條件進行計算，所得結果用以計算 \overline{Nu} 並與 Whitaker [14] 與 Berad et al. [15] 等經驗式比較。結果顯示當網格數量少時 \overline{Nu} 會有很大的偏差，網格數量增加後 \overline{Nu} 值漸漸趨於穩定，結果非常接近於此二個經驗式。

綜上所述，雖然流場與溫度場結果顯示使用較多的格點數之網格，計算所得結果較接近實驗觀測，然其計算成本(例如 CPU 時間與記憶體需求)卻大幅增加，逼近本研究預算所能負擔之界限，且能增進之準確度有限，亦對本研究目的無關鍵性的影響，故權衡以上測試結果，決定選擇網格數 417768 之網格系統為本研究使用。圖 4-1 顯示以此網格系統所計算之阻力係數結果與 Clift et al. 經驗式 [13]。在不同雷諾數條件下，兩者結果皆十分接近。圖 4-3 顯示本研究選擇之網格系統 $Re_p - \overline{Nu}$ 關係圖，其數值結果介於 Whitaker [14] 與 Berad [15] 等人之經

驗式之間。

4.2 Ti_xO_y 蒸氣中化學物種之質量分率

圖 4-4 顯示在化學平衡狀態，由求取吉布斯自由能(Gibbs free energy)最小值獲得 Ti_xO_y 蒸氣中化學物種所佔的比例。此圖顯示燃燒時蒸氣中存在最多的物種為 TiO_2 ，次多的物種為 TiO ，最少的物種為 Ti ，當溫度降至常溫時 Ti_xO_y 蒸氣中幾乎只存在 TiO_2 ，與 Karasev et al.[5]實驗觀測結果吻合。

圖 4-5 顯示不同溫度下鈦液滴表面之 Ti_xO_y 蒸氣中 O 原子數目分率 Y_{gas} 與液相中鈦液滴表面上之 O 原子數目分率 X_{liquid} 變化。由結果可發現於化學平衡、溫度範圍為 2000-3000K 時，無論在氣相或在液相中 O 原子數目分率的變化都不大，在氣相中 O 原子數目分率約為 0.55-0.6，液相中 O 原子數目分率約為 0.43-0.45。

4.3 鈦液滴的燃燒過程

燃燒過程中，鈦液滴以終端速度沉降之外部與內部流場流線圖，分別如圖 4-6(a)、圖 4-6(b)所示，由於液滴表面的剪應力，使得液滴內部形成兩對稱之渦流，而鈦液滴內部環流速度會因為鈦的黏滯度而改變，在溫度低時，鈦的黏滯度大，使得環流速度減緩，進而影響液滴內部熱傳與質傳現象，若溫度低於鈦液滴熔點 1943K 時，因鈦由液體變為固體，內部環流的現象將不再存在。

燃燒過程中，鈦液滴之平均溫度與時間之關係圖如圖 4-7 所示，當 $\beta_{O_2}=1$ 時液滴的溫度會快速的上升，由 Molodetsky et al. [9]實驗觀測得知最終之氧的數目分率約為 38%，鈦液滴中的化學計量還未達形成 TiO_2 之化學計量 67%，由此可知並非所有的氧於鈦液滴內皆產生本研究所假設的 TiO_2 物種，所以反應熱會高估。當 $\beta_{O_2}=0.545$ 時，溫度在初期介於兩實驗值之間，但於 0.15 秒後因化學反應減緩溫度應開始下降，而模擬的溫度在此條件下並不如實驗現象一樣溫度開始降低。由上述的結果與多次的擬合測試，將反應熱擬合係數 β_{O_2} 分為兩區間以不同函數表示，如下式所示

$$\beta_{O_2} = \begin{cases} 0.545, 0 \leq t \leq 0.15 \\ 1.045 - 0.176 \exp\left(\frac{t}{0.145}\right), 0.15 < t \leq 0.24 \end{cases} \quad (4.3.1)$$

第一段區間於 0.15 秒內，反應熱擬合係數為定值，使溫度升至最高溫，第二段區間因化學反應的進行減緩以指數函數衰減表示。由(4.3.1)式計算的結果顯示，模擬溫度由初始溫度 1943K 開始上升，於 0.15 秒時上升至最高溫度 2600K 之後

溫度下降，在 0.24 秒時燃燒結束溫度為 2004K。模擬結果與前人實驗數據比較，在燃燒初期之 0.04 秒內並無數據可比對，且溫度在 0.04 至 0.05 秒內稍微下降至 2200K 後開始上升與模擬結果不同，但大致上鈦液滴模擬溫度之趨勢與實驗值吻合，溫度分佈介於兩次不同實驗值之間。

燃燒過程中，鈦液滴附近之溫度場分佈如圖 4-8 所示。空氣將鈦液滴內部產生之熱量帶往下游，溫度於離開鈦液滴表面後快速遞減，約距離液滴表面下游 d_p 的位置，溫度降為液滴表面溫度之 50%。鈦液滴內部溫度於迎風面溫度較低、背風面溫度較高，最高溫度於液滴中心偏背風面處，液滴內部中最大溫度差不超過 10K。

圖 4-9 為燃燒過程中鈦液滴內部之總氧原子與總原子數目分率與時間的關係，實驗數據由於量測上的困難，數據跳動的非常厲害。本研究中假設氧氣被鈦液滴完全吸收，而當 $\alpha_{N_2}=1$ 時代表氮氣為完全吸收，氮氣會大量的進入鈦液滴中，與實驗結果相差甚遠。在考慮氮的溶解度會受氧的影響而降低，且燃燒過程約於 2600K 時會有相變化產生氮氣釋放於鈦液滴外，在燃燒過程中將 α_{N_2} 在三段時間區間分為不同的函數，經多次的擬合測試發現 α_{N_2} 可表示如下

$$\alpha_{N_2} = \begin{cases} 0.257, 0 \leq t \leq 0.1 \\ -5.14t + 0.771, 0.1 < t < 0.2 \\ -0.257, 0.2 \leq t \leq 0.24 \end{cases} \quad (4.3.2)$$

第一區間為鈦液滴穩定的吸收氮氣，第二區間開始有氮氣產生排出鈦液滴外，第三區間為氮氣穩定的排出於鈦液滴外。模擬結果顯示氧原子分率與氮原子分率與實驗數據趨勢吻合，氮原子於燃燒初期溶入鈦液滴的量較氧原子為多，氮原子之最大原子分率為 23%，燃燒結束時氧原子與氮原子分率分別為 40.9% 與 10.6%。

燃燒過程中鈦液滴內部之總氧、氮原子與時間的關係，如圖 4-10 所示。結果顯示當氧氣在燃燒過程為完全吸收時，氧原子數目約與時間呈線性關係，燃燒結束時氧原子數目為 5.24×10^{-7} mole。氮原子在 0.15 秒時達到最大值 2.83×10^{-7} mole 後開始下降，燃燒結束時鈦液滴內部之總氮原子數目為 1.36×10^{-7} mole。

圖 4-11 與圖 4-12 分別表示在不考慮環流影響下氧與氮原子分率於鈦液滴內分佈情形，圖 4-13 與圖 4-14 分別表示在考慮環流影響下之氧與氮原子分率分佈情形，而圖 4-15、圖 4-16 則表示在不考慮與考慮環流影響下，通過鈦液滴的橫向中心線上之氧、氮原子分率分佈情形，由文獻[6; 9]之實驗結果指出氧、氮原子於燃燒結束時將均勻分佈於鈦液滴中，如圖 2-7 所示。模擬結果顯示由於氧於鈦中之擴散係數較氮為高，擴散速度較快，在不考慮環流之影響下氧原子約經過 0.16 秒後可到達液滴中心，於燃燒結束時液滴中心之原子分率約為 10%，

而氮原子則只能擴散至 0.75 倍之液滴半徑距離，無法到達液滴中心，此結果皆與實驗結果不符。在考慮環流之質傳影響下，氮、氧原子循著環流流動，沿相對於液滴運動方向的兩對稱之渦流至液滴中心，由於氧原子的擴散速度較快，於 0.08 秒時可至液滴中心，濃度略高於氮原子。經 0.16 秒，鈦液滴內部氮、氧達到均勻分佈，而後因氮氣由液滴表面釋放，氮原子濃度分佈由液滴表面開始減少，燃燒結束時液滴背風面之氮、氧分率較低，而迎風面分率較高，氧原子分率介於 30-40%、氮原子分率介於 10-20%，約呈均勻分佈。由上述結果可知，考慮環流影響的結果，較符合實驗所觀測到的情形，證明在液滴沉降中，環流現象發生於鈦液滴燃燒中，並有助於質傳現象。

燃燒過程中，氣相產生二氧化鈦蒸氣之質量濃度分佈，如圖 4-17 所示，二氧化鈦蒸氣受液滴溫度的影響很大，在燃燒過程初期，由於溫度較低產生之二氧化鈦蒸氣量較少，當燃燒時間經過約 0.08 秒、溫度高於 2500K 後反應較為劇烈，開始產生較大量之二氧化鈦蒸氣，於最高溫度 0.15 秒時達到最大值，而後因化學反應減緩，產生之蒸氣量開始減少，於 0.2 秒後二氧化鈦蒸氣量已降至很低。

4.4 二氧化鈦微粒成長過程

燃燒過程中產生的二氧化鈦蒸氣在空氣中，溫度會隨離鈦液滴越遠而降低，使二氧化鈦蒸氣之飽和蒸氣壓下降，距離液滴表面一段距離形成飽和或過飽和的區域，如圖 4-18 所示，縱軸 0 代表微粒表面，實線為飽和比等於 1 的位置與時間之關係，實線上方為過飽和區，在此區域中二氧化鈦有機會因成核、核凝與膠結作用形成二氧化鈦之微粒，實線下方為未飽和區，在此區域中並不會有微粒形成。模擬結果顯示，在燃燒初期由於產生之二氧化鈦蒸氣少很難達到飽和，經 0.025 秒後飽和區距鈦液滴表面之距離趨於穩定，飽和區之距離會隨鈦液滴之溫度有微小的變動，在穩定燃燒過程中，飽和區距鈦液滴表面約 17 μm 為液滴半徑之 0.14 倍，隨鈦液滴溫度於燃燒結束時約 11 μm 。

圖 4-19 為燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，核凝速率、溫度、二氧化鈦蒸氣質量濃度及飽和比與鈦液滴表面距離的關係，結果顯示溫度及二氧化鈦蒸氣濃度隨距離液滴表面快速的遞減，飽和率因二氧化鈦飽和蒸氣壓隨溫度的快速遞減而降低，使飽和率可以達到非常高。關於二氧化鈦微粒的產生與核凝速率有關，在未飽和區核凝速率等於零並不會有微粒產生，當達過飽和時核凝速率快速上升，開始有二氧化鈦微粒產生的位置約距液滴表面 20 μm 、飽和度約為 1.5，與文獻[5]以簡略之模型計算粒徑 300 μm 之鈦液滴結果 15 μm 比較，本研究之結果與其預測結果相近。核凝速率於距液滴表面約 30 μm 達到最大值，而後雖飽和率很高但溫度下降快速使二氧化鈦飽和蒸氣壓較小，導致核凝速率隨距液滴表面距離遞減，在距液滴表面 2000 μm 後，二氧化鈦微粒產生的量已經很少。

圖 4-20 為燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 17 μm 之煙流中，二氧化鈦蒸氣數目濃度、核凝速率、溫度及飽和比與成長時間之關係圖。結果顯示核凝速率在微粒成長初期快速上升至最大值，在此階段二氧化鈦蒸

氣被快速的消耗，使得大量的二氧化鈦微粒產生，而後核凝速率快速下降，在經過成長時間 0.001 秒後，二氧化鈦蒸氣濃度降至很低，雖飽和比很大，但實際上二氧化鈦微粒產生的量已經很少或停止。

圖 4-21、圖 4-22 與表 4-3 分別表示於燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 17 μm 之煙流中，二氧化鈦一次微粒平均粒徑與時間之關係、最終二氧化鈦一次微粒粒徑分佈與經高斯分佈分析之數目中間粒徑(CMD)與幾何標準偏差(GSD)。結果顯示二氧化鈦一次微粒在微粒成長初期，粒徑快速上升後逐漸趨於平緩，最終之一次微粒粒徑分佈為高斯分佈，CMD 分別為 8.80、19.13、22.84、10.24 nm，GSD 分別為 1.52、1.50、1.49、1.51。模擬結果與 Karasev et al. [5] 實驗值比較，顯示模擬結果預測之一次微粒的數目中間粒徑介於實驗值之間，而粒徑分佈較實驗結果窄。

燃燒過程中燒結現象是否存在是我們關注的問題，以燃燒時間 0.15 秒之結果為例，二氧化鈦微粒之膠結、燒結特徵時間關係圖，如圖 4-23 所示。監測點的溫度隨著鈦液滴的遠離快速下降至常溫，在燃燒時間為 0.1ms 之前，微粒成長以燒結機制為主導，隨著溫度的下降，燒結特徵時間會變長，而後以膠結機制為主導。

綜合上列所述，鈦液滴在空氣中自由落下燃燒，二氧化鈦微粒產生過程示意圖，如圖 4-24 所示，可描述如下：

在鈦液滴燃燒過程中，氧氣與氮氣溶入鈦液滴內，經由液滴內部環流與擴散傳輸至液滴內部，鈦與氧在液滴表面反應產生二氧化鈦的蒸氣，由於氣相的溫度離開鈦液滴後快速下降，二氧化鈦蒸氣在距鈦液滴表面約 0.14 倍液滴半徑處發生過飽和，開始有二氧化鈦微粒產生的位置約距液滴表面 20 μm 、飽和度約為 1.5，且由於降溫速率快速，二氧化鈦蒸氣經核凝作用快速地產生許多小的二氧化鈦單體與分子群，經過成長時間約 0.001 秒後核凝的現象停止，不再有二氧化鈦微粒產生。產生的單體與分子群經由膠結、聚合與燒結作用形成一次微粒並使微粒成長，在一次微粒成長初期因溫度較高，主要機制為燒結、聚合作用，在後期因氣相溫度降低，以膠結作用為主要機制。而後產生之一次微粒經由膠結作用(一次微粒間互相碰撞、一次微粒與產生之聚集體碰撞或是聚集體間互相碰撞接合在一起)，形成最終的支鏈狀二氧化鈦聚集體。燃燒末期，由於液滴中形成許多的小空隙，存在於空隙中的氣體受熱膨脹導致鈦液滴最終有爆炸的現象。

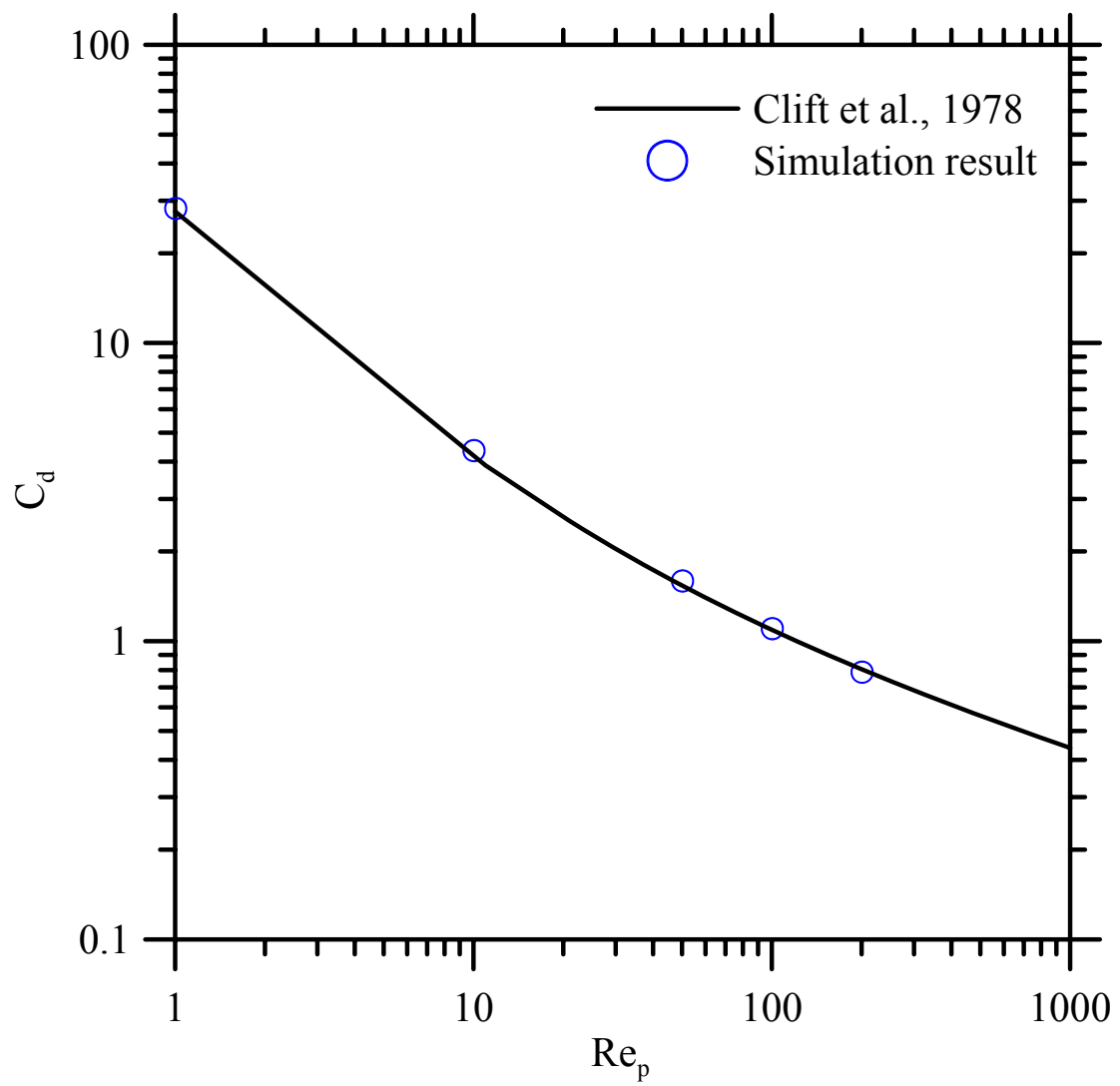
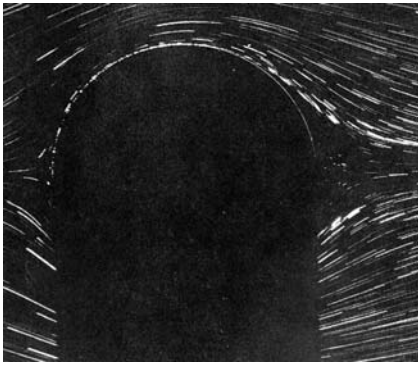
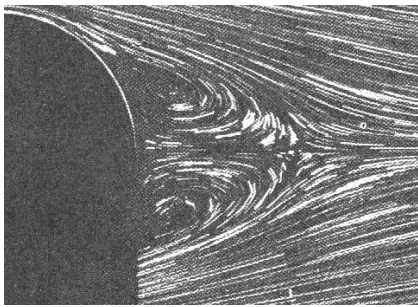


圖 4-1 網格數 417668 於穩態下所計算之 C_d 結果與經驗式之 $Re_p - C_d$ 關係圖

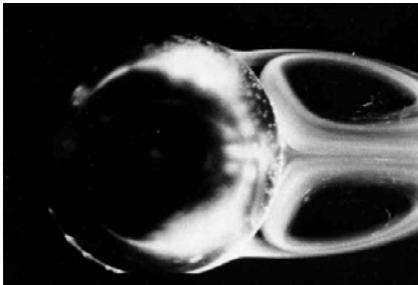
(a)



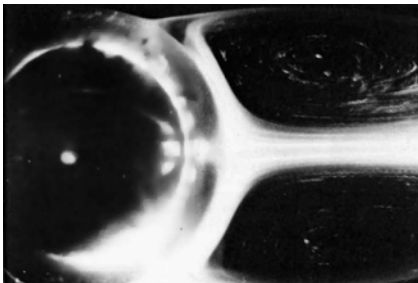
$Re_p = 9.8$



$Re_p = 56.5$

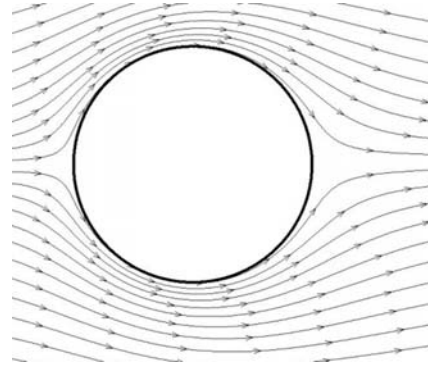


$Re_p = 104$

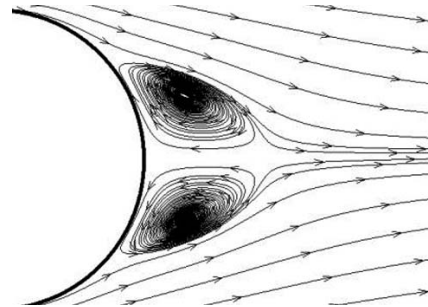


$Re_p = 202$

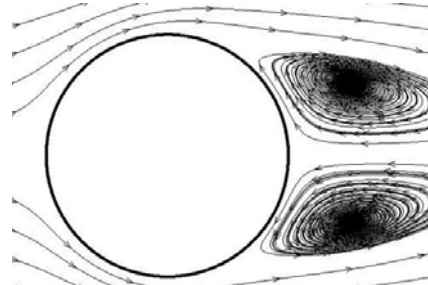
(b)



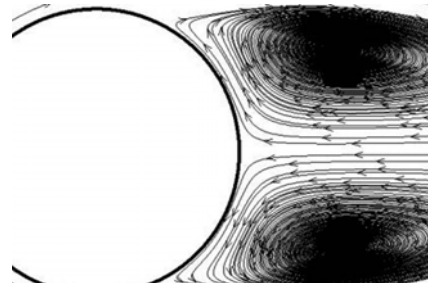
$Re_p = 10$



$Re_p = 50$



$Re_p = 100$



$Re_p = 200$

圖 4-2 不同 Re_p 之流經圓形球體之流線圖 (a) 實驗觀測圖 [38] (b) 模擬結果

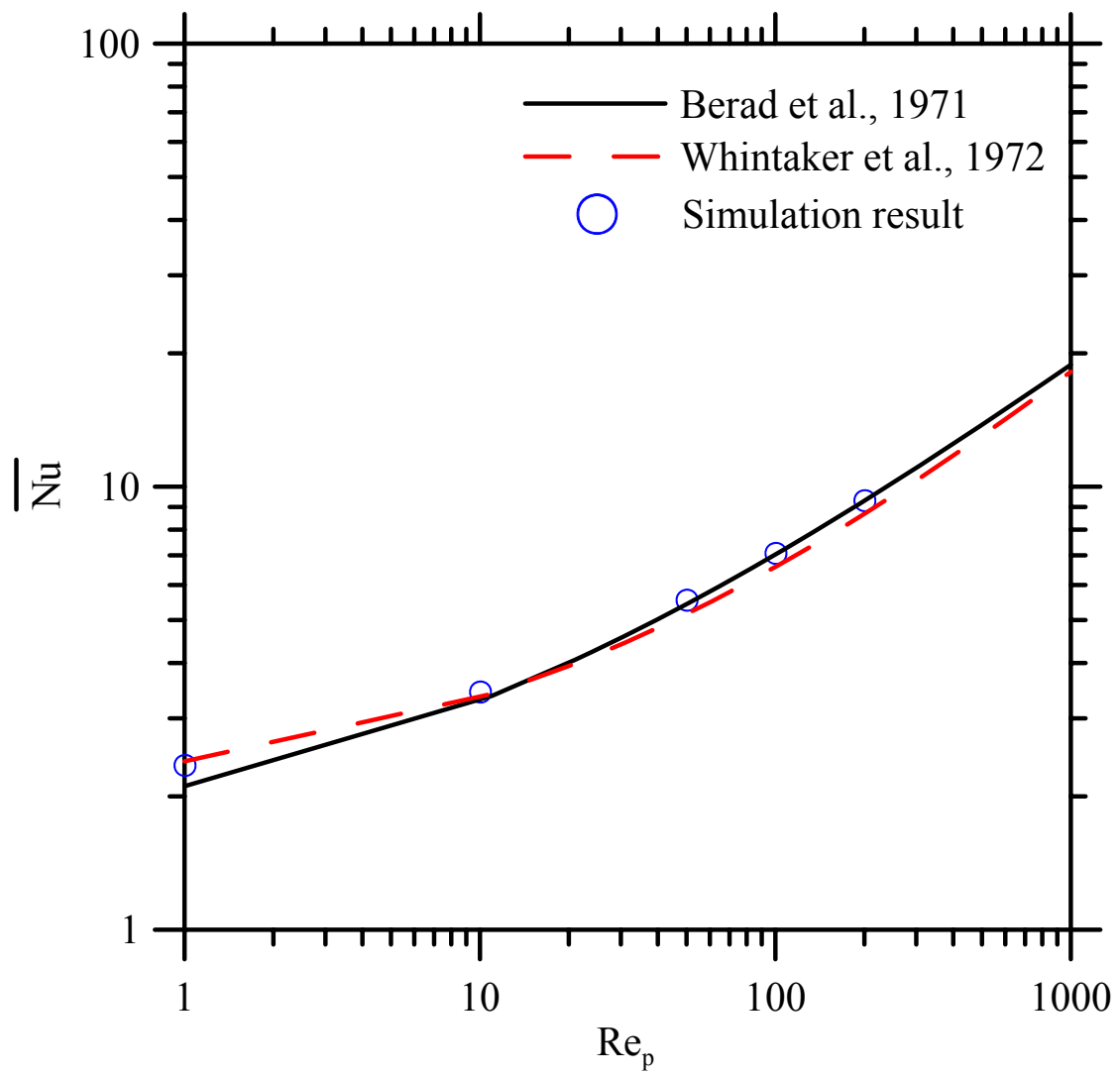


圖 4-3 網格數 417668 與經驗式之 $Re_p - \overline{Nu}$ 關係圖

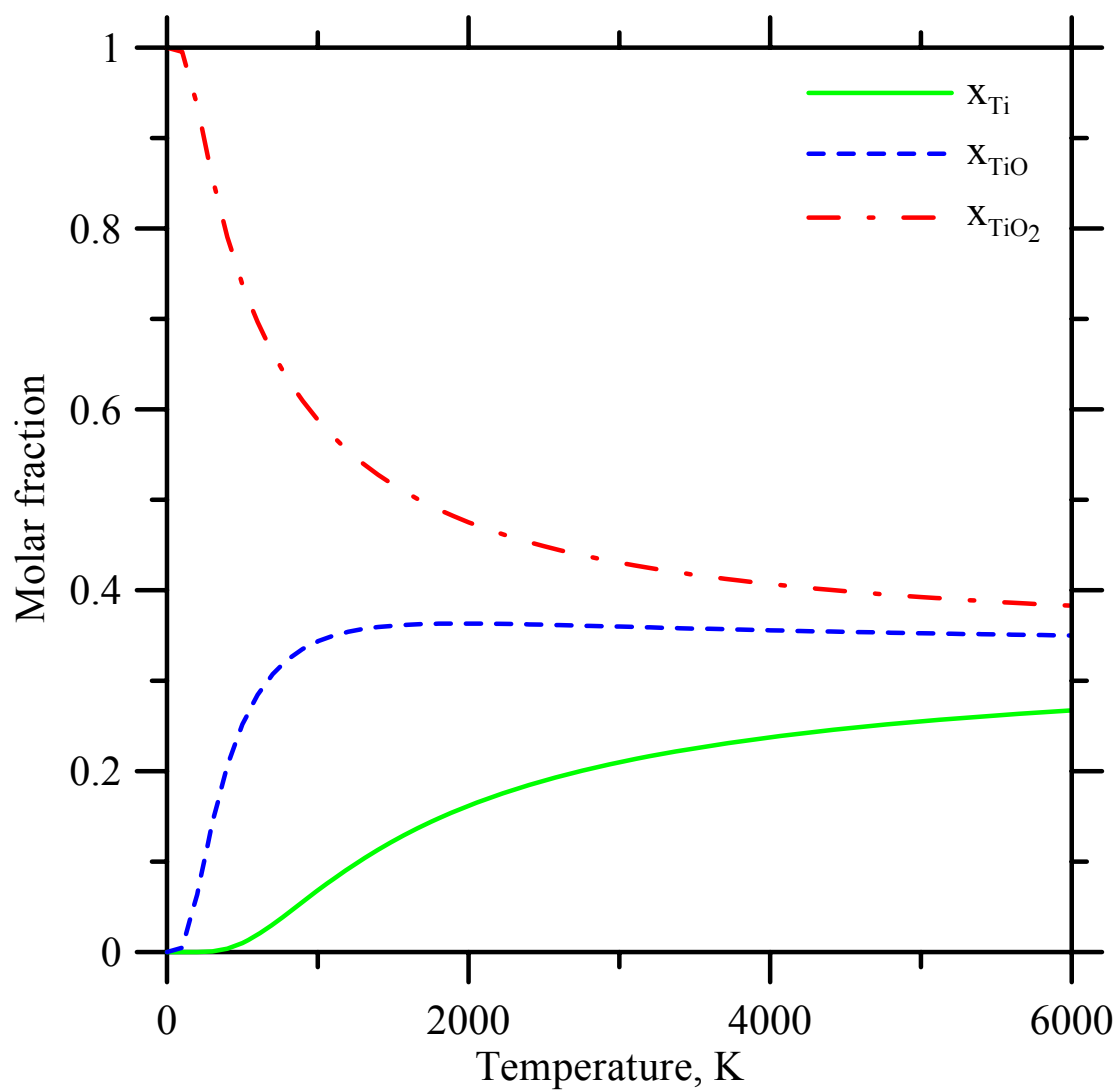


圖 4-4 Ti, TiO, TiO₂ 三物種於 Ti_xO_y 蒸氣中不同溫度下之莫耳分率

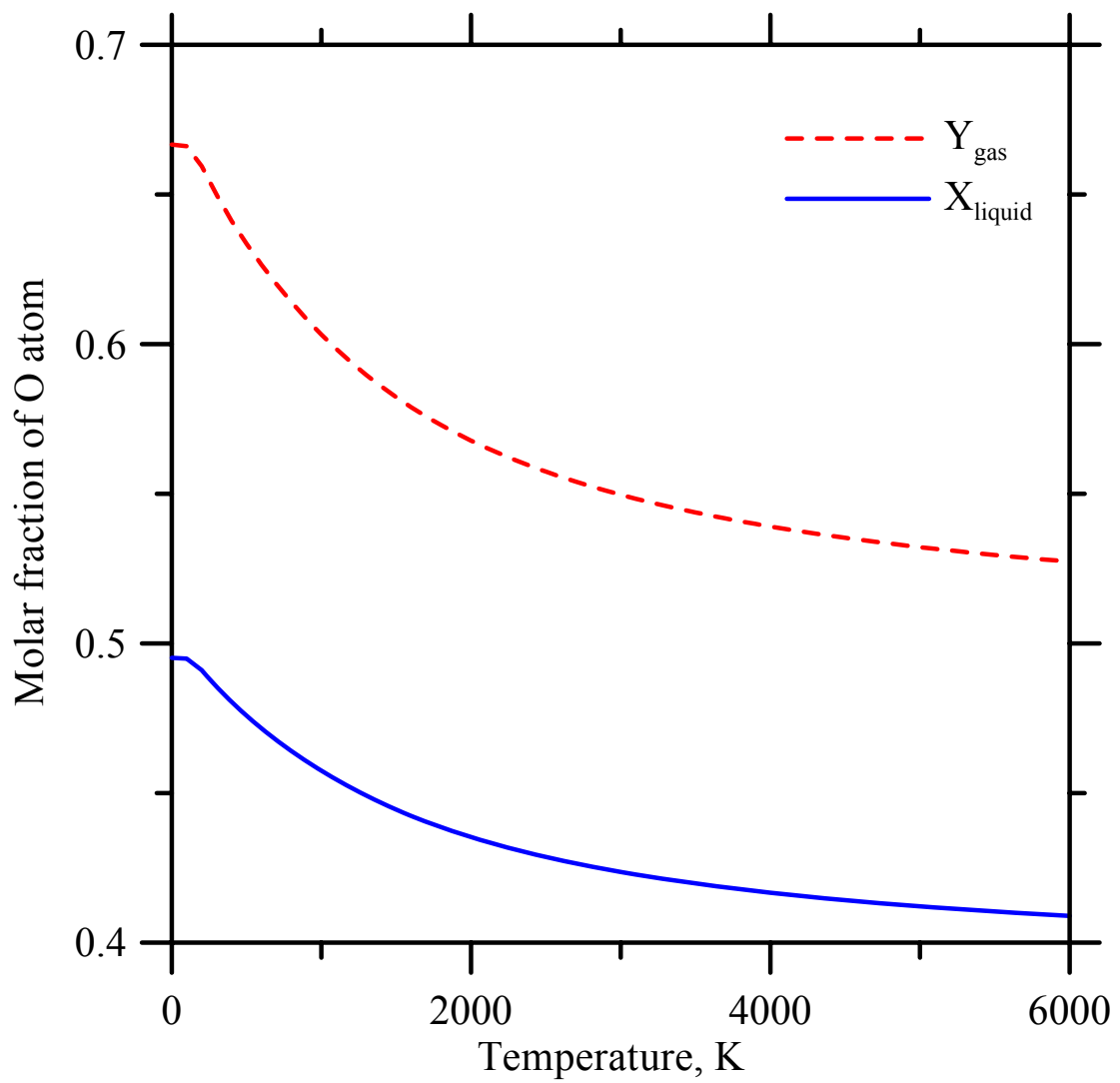
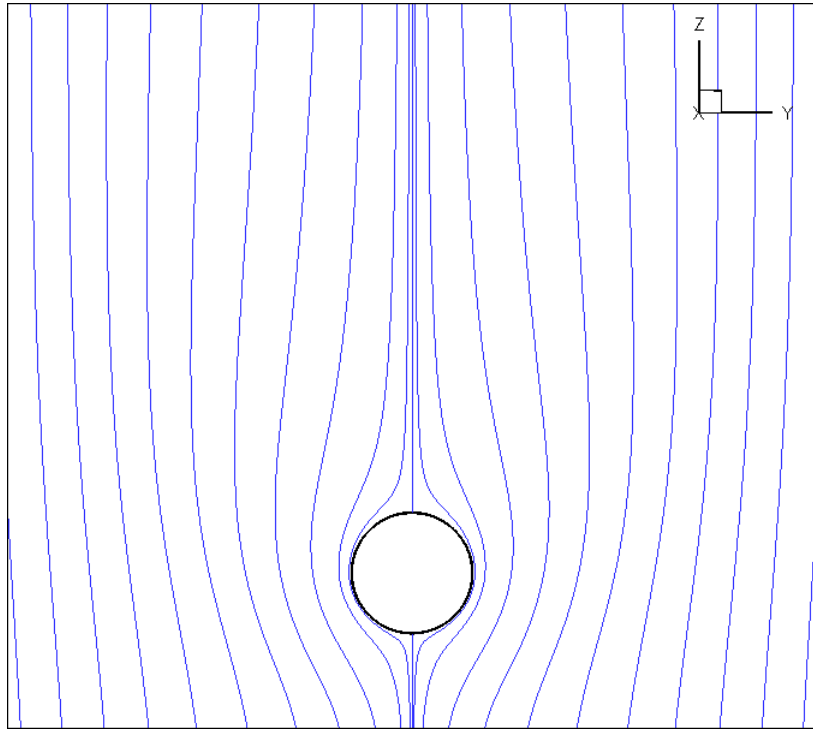
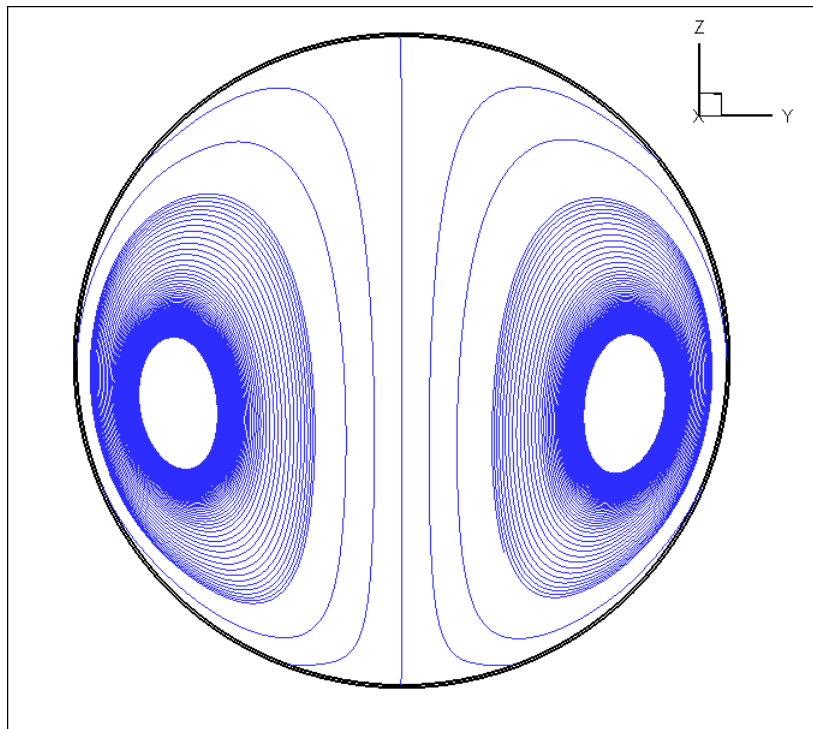


圖 4-5 在鈦液滴表面上，氣相中 Ti_xO_y 蒸氣的 O 原子數目分率 Y_{gas} 與液相中 O 原

子數目分率 X_{liquid} 隨溫度之變化情形



(a) 流經鈦液滴之外部流場流線圖



(b) 鈦液滴內部環流流線圖

圖 4-6 鈦液滴外部與內部流場流線圖

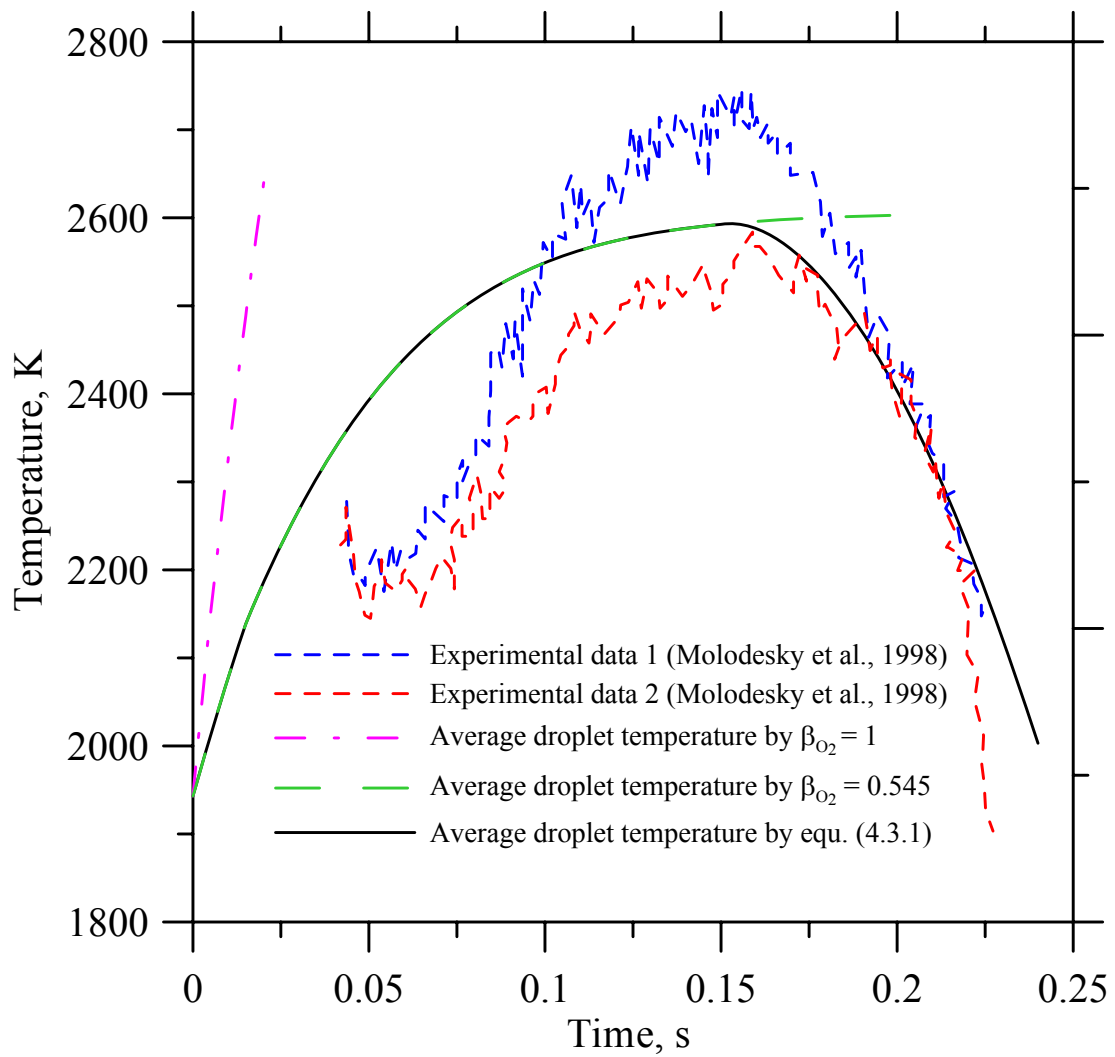


圖 4-7 燃燒過程鈦液滴平均溫度與時間的關係圖

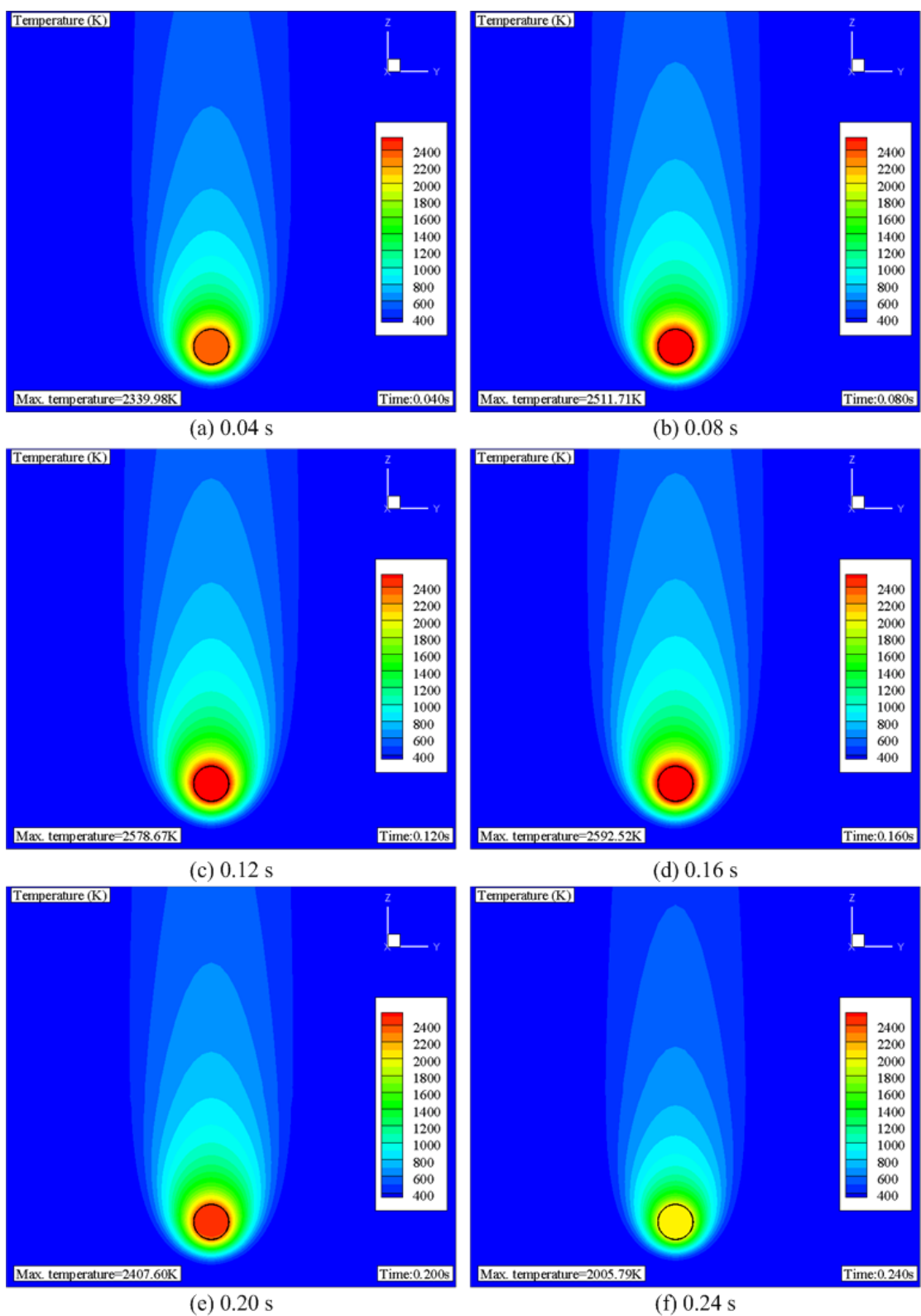


圖 4-8 燃燒過程中之溫度分佈

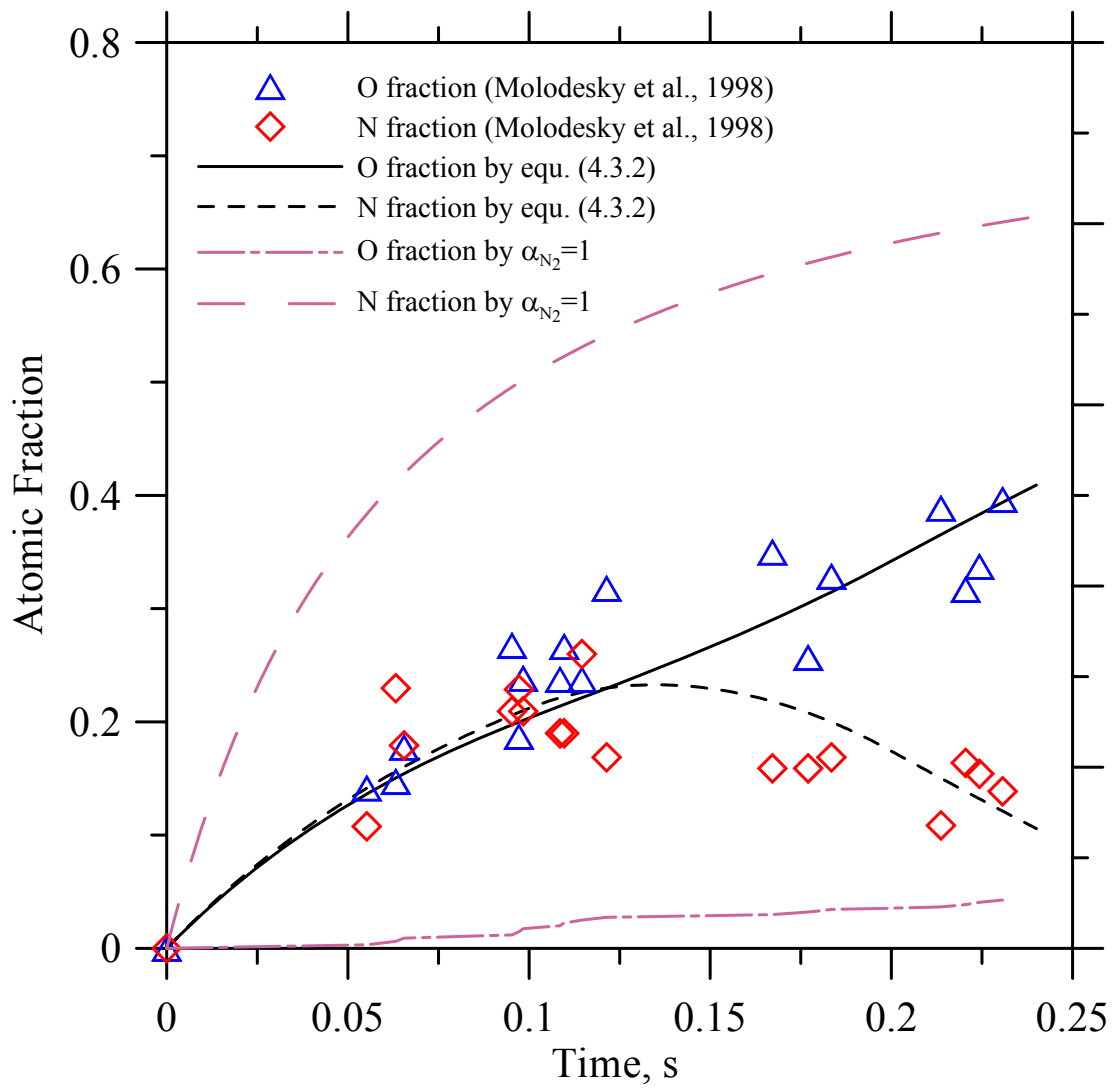


圖 4-9 燃燒過程中鈦液滴內部之總氧原子及總原子數目分率與時間的關係圖

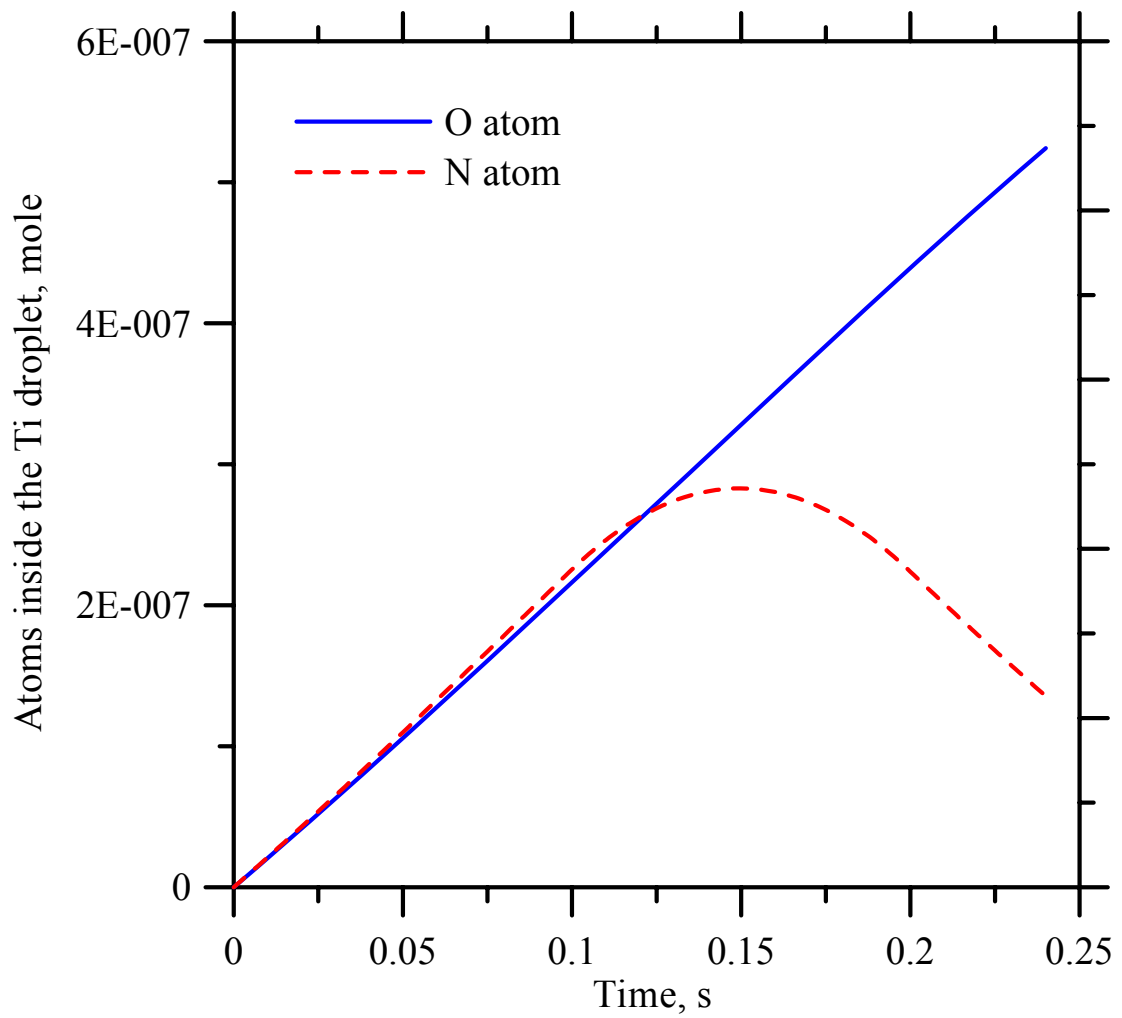


圖 4-10 燃燒過程中鈦液滴內部之總氧、氮原子與時間的關係圖

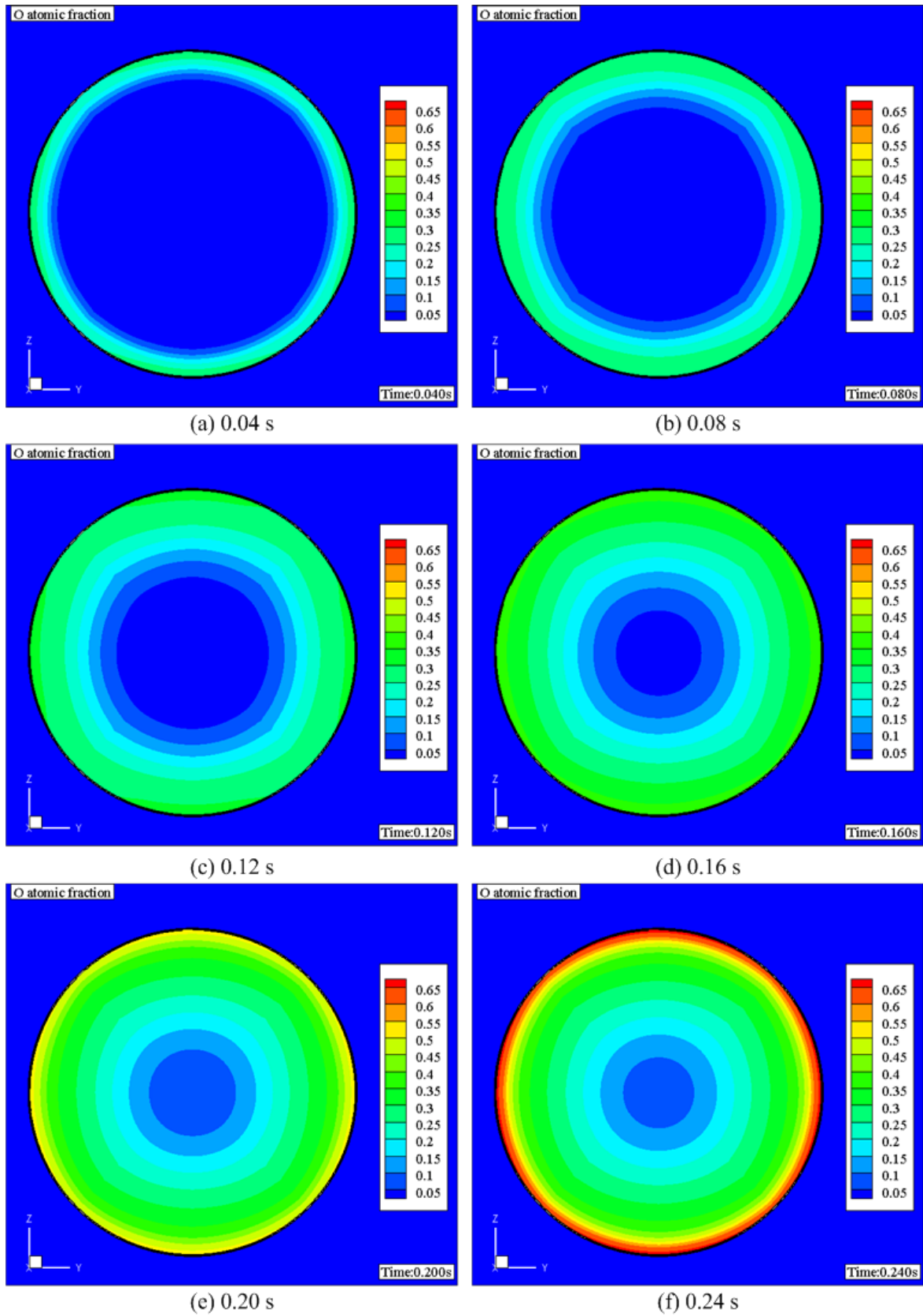


圖 4-11 燃燒過程中氧原子分率於鈦液滴內之分佈圖(未考慮環流影響)

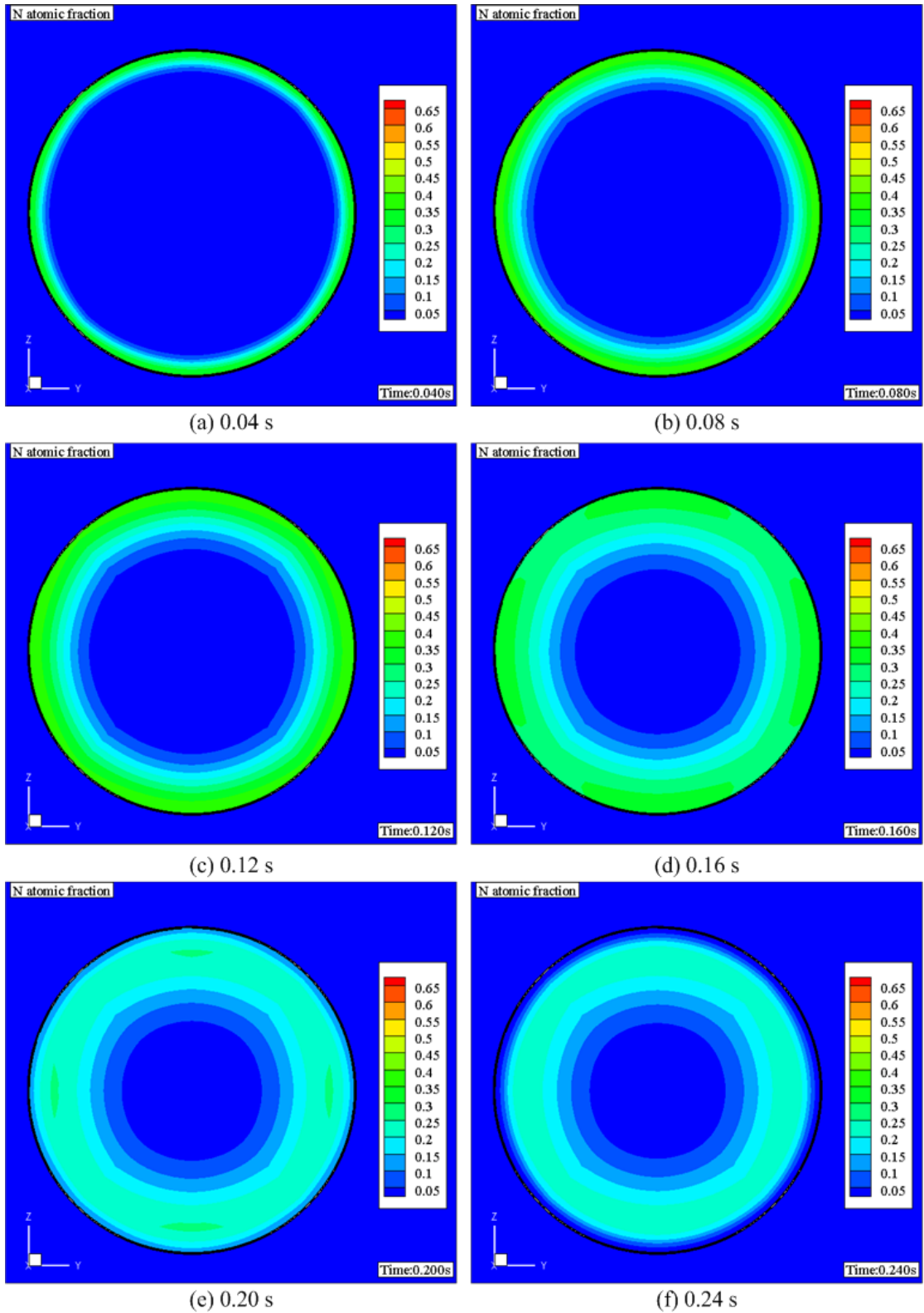


圖 4-12 燃燒過程中氮原子分率於鈦液滴內之分佈圖(未考慮環流影響)

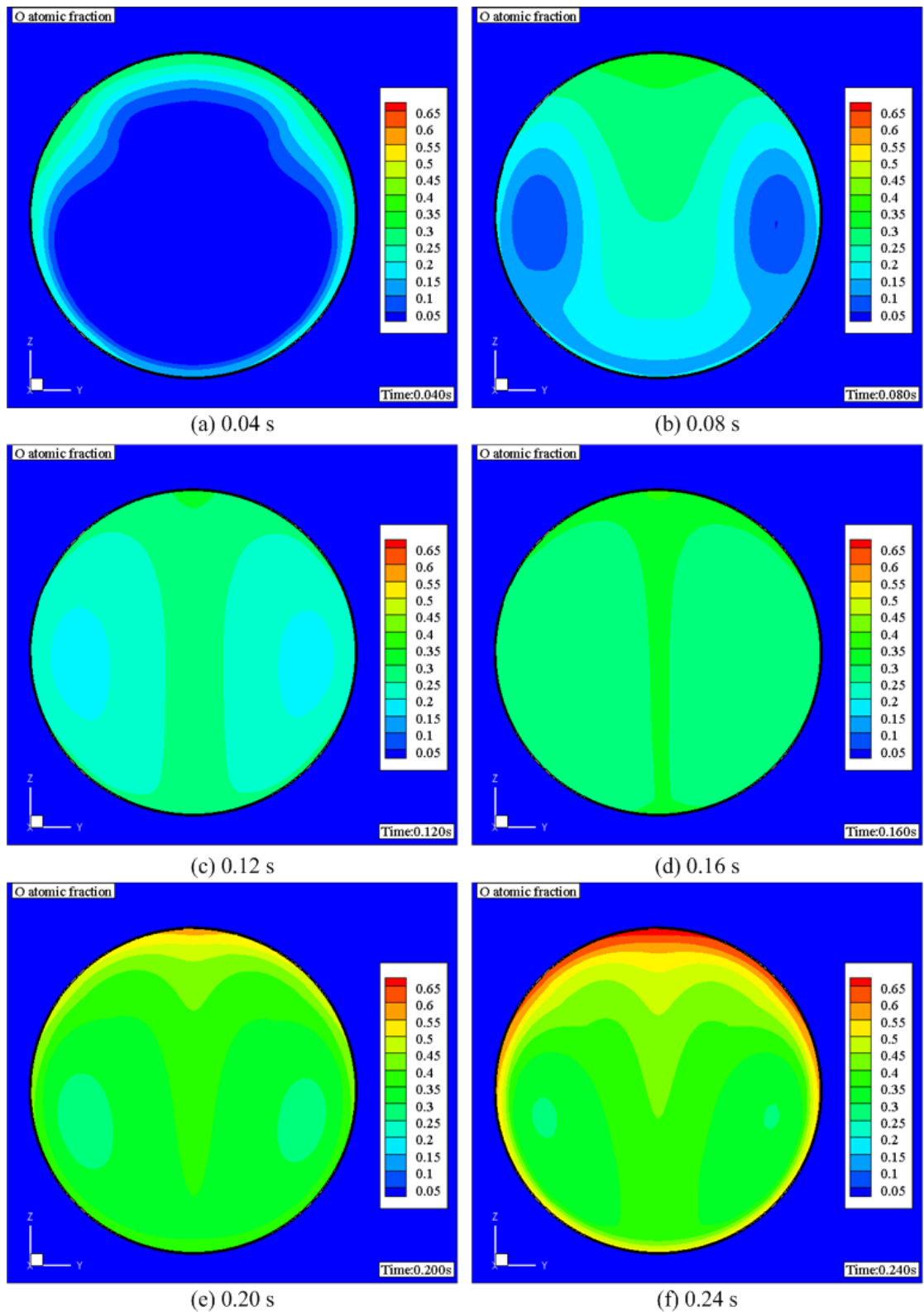


圖 4-13 燃燒過程中氧原子分率於鈦液滴內之分佈圖(考慮環流影響)

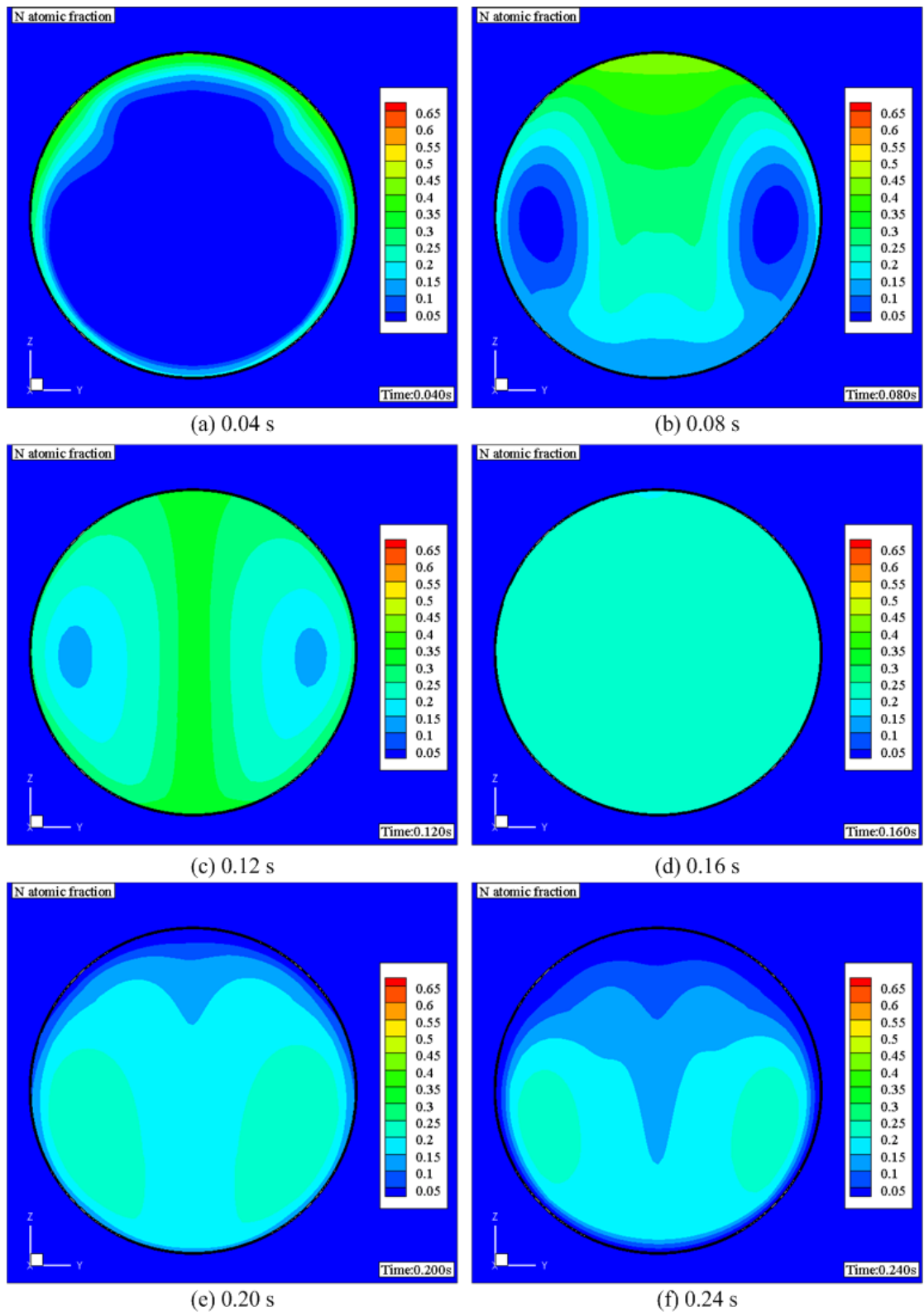
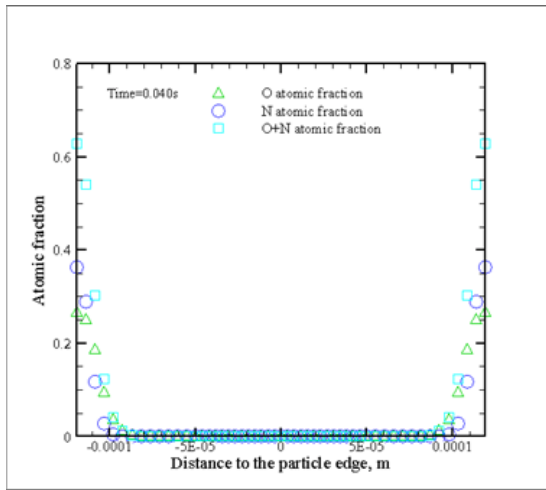
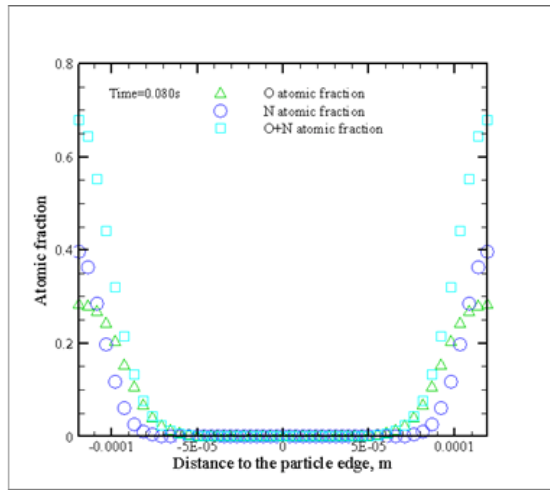


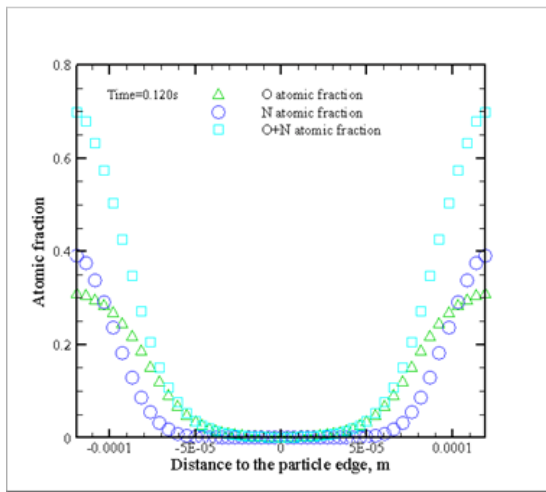
圖 4-14 燃燒過程中氮原子分率於鈦液滴內之分佈圖(考慮環流影響)



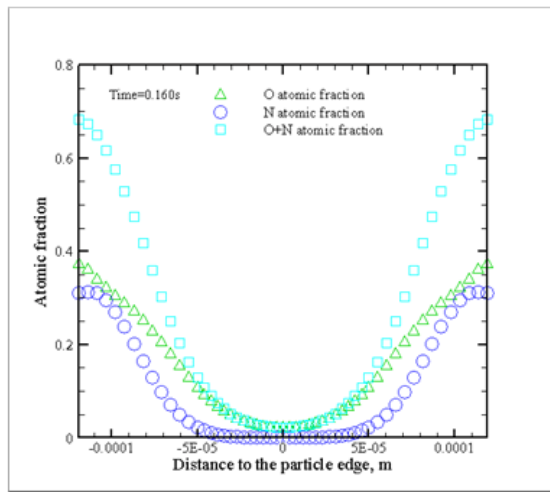
(a) 0.04 s



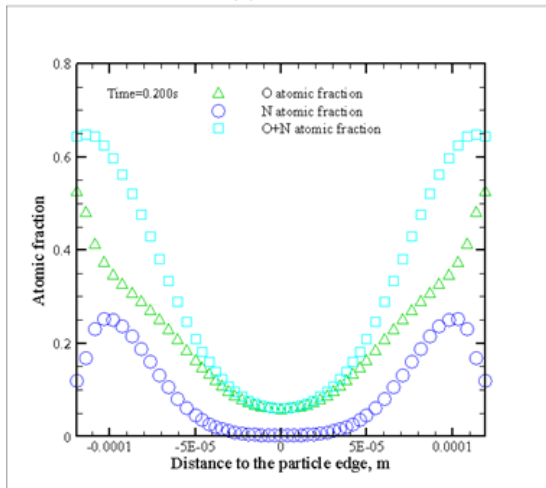
(b) 0.08 s



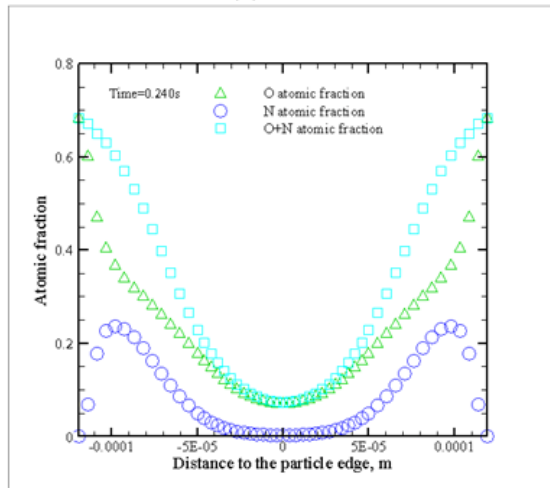
(c) 0.12 s



(d) 0.16 s



(e) 0.20 s



(f) 0.24 s

圖 4-15 在不同燃燒時間，通過鈦液滴的橫向中心線上之氧、氮原子分率分佈圖 (未考慮環流影響)

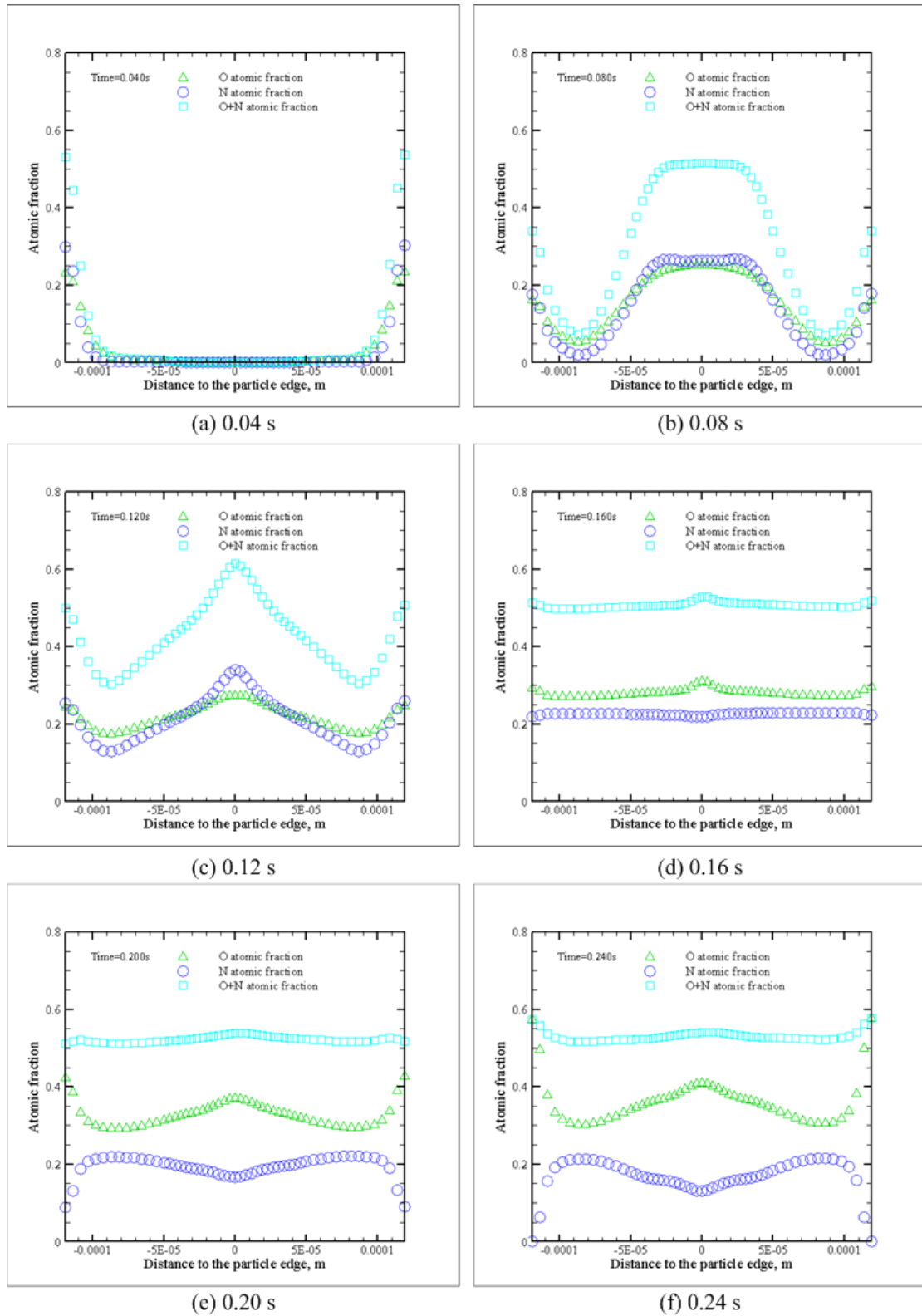


圖 4-16 在不同燃燒時間，通過鈦液滴的橫向中心線上之氧、氮原子分率分佈圖
(考慮環流影響)

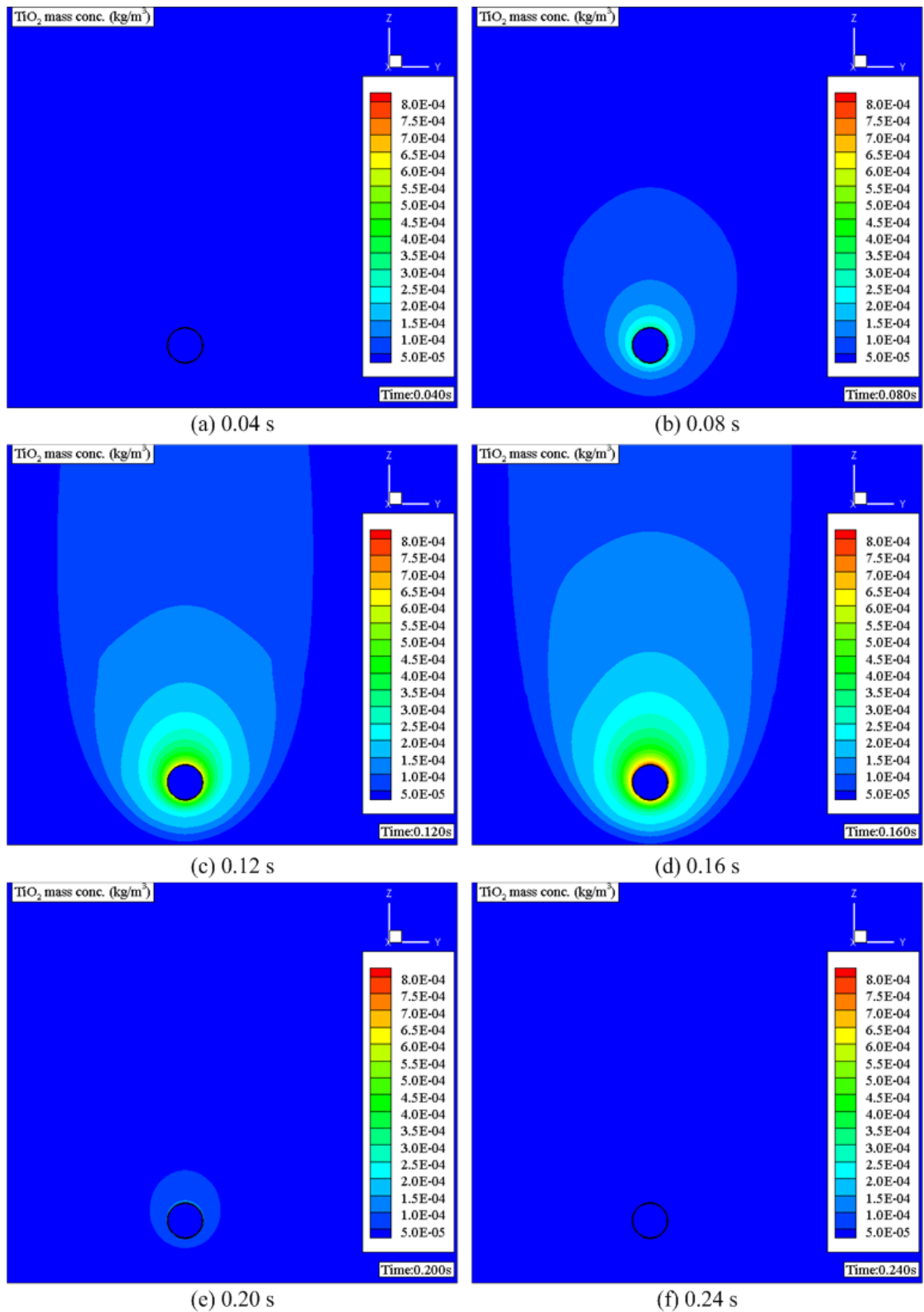


圖 4-17 燃燒過程中二氧化鈦蒸氣於氣相之質量濃度分佈

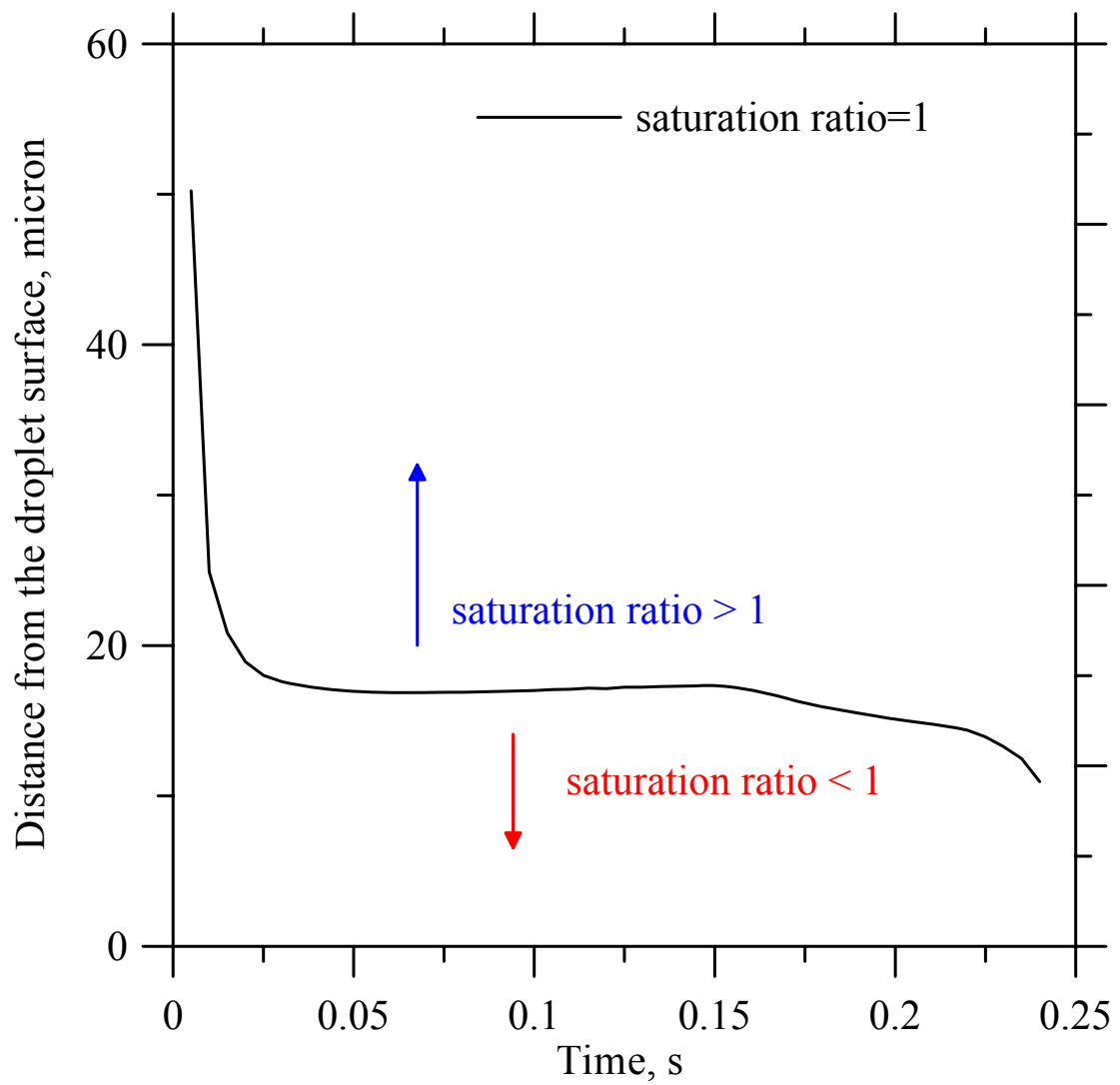


圖 4-18 燃燒過程中 TiO_2 蒸氣過飽和區距離液滴表面與時間之關係圖

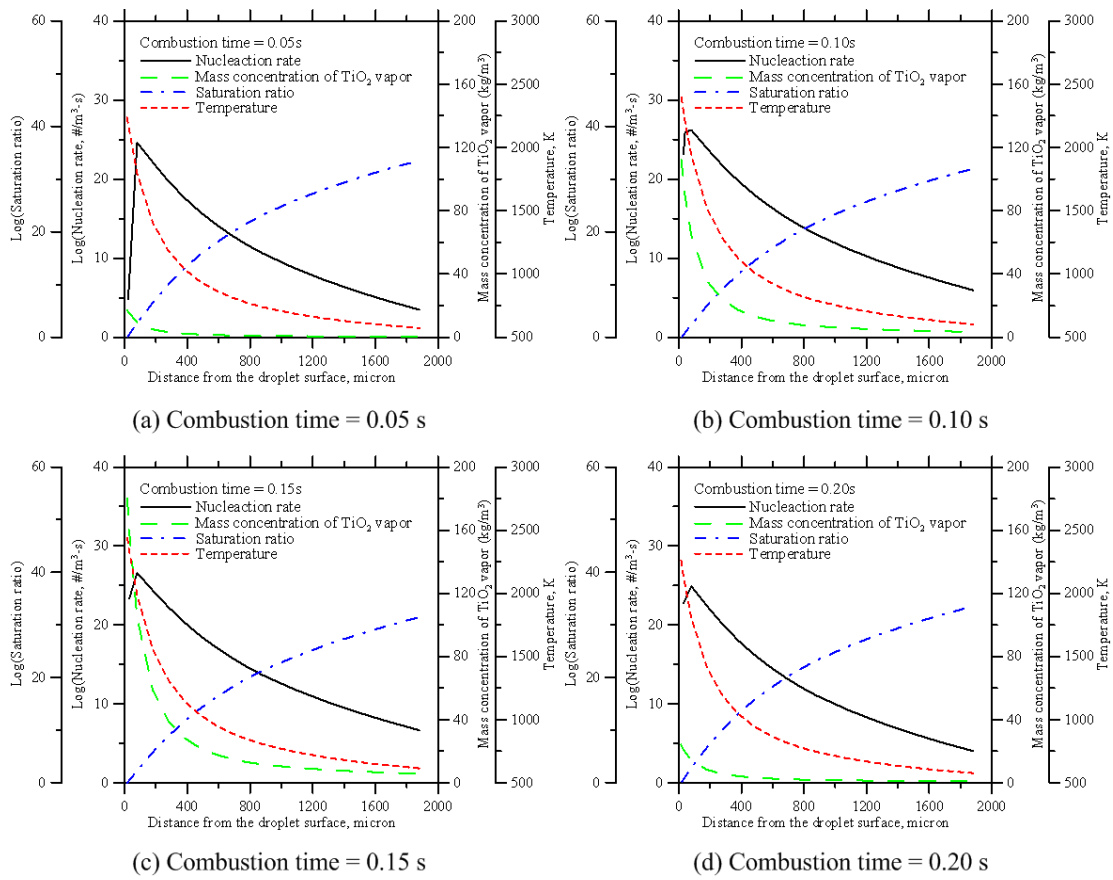


圖 4-19 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，核凝速率、溫度、二氧化鈦蒸氣質量濃度及飽和比與鈦液滴表面正後方距離的關係圖

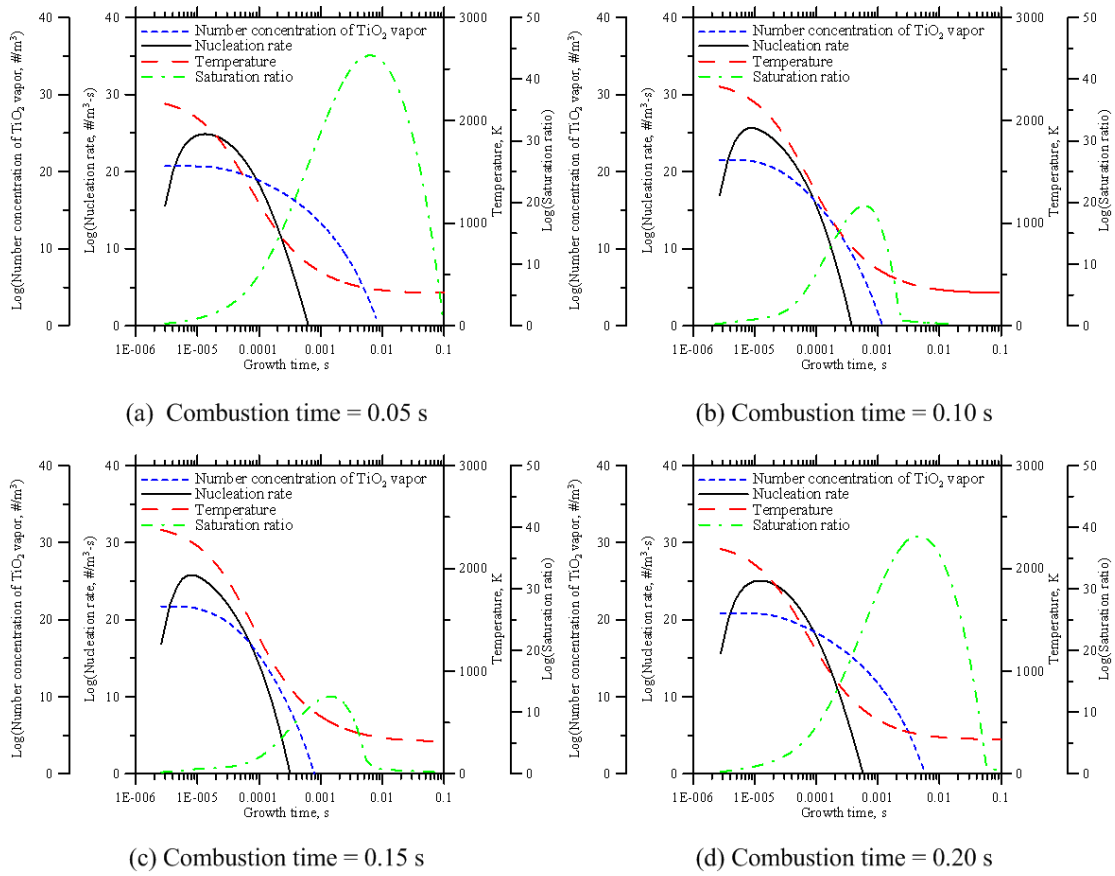


圖 4-20 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 $17\mu\text{m}$ 之煙流中，二氧化鈦蒸氣數目濃度、核凝速率、溫度及飽和比與成長時間之關係圖

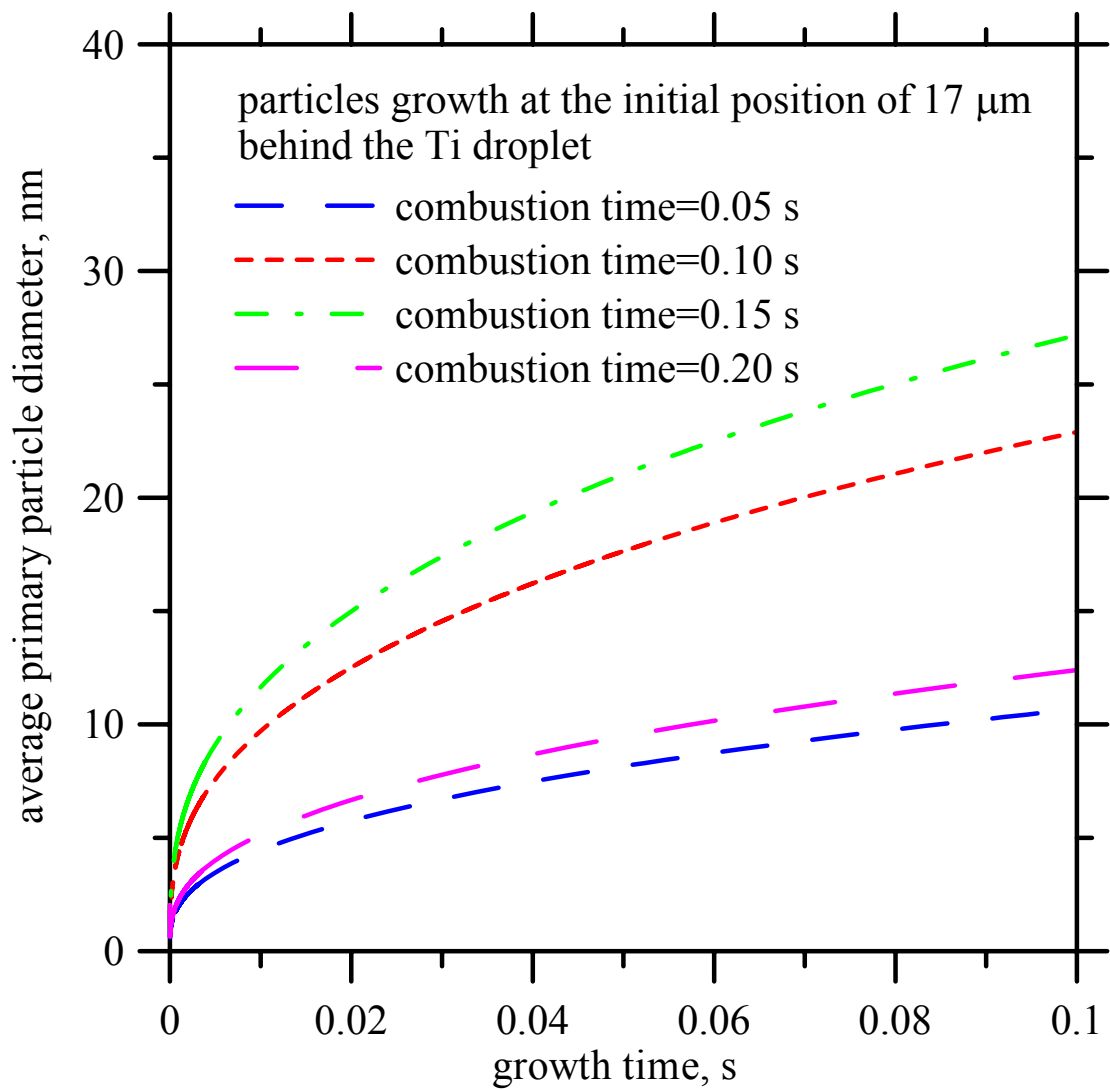


圖 4-21 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 $17\mu\text{m}$ 之煙流中，二氧化鈦一次微粒平均體積粒徑與時間之關係圖

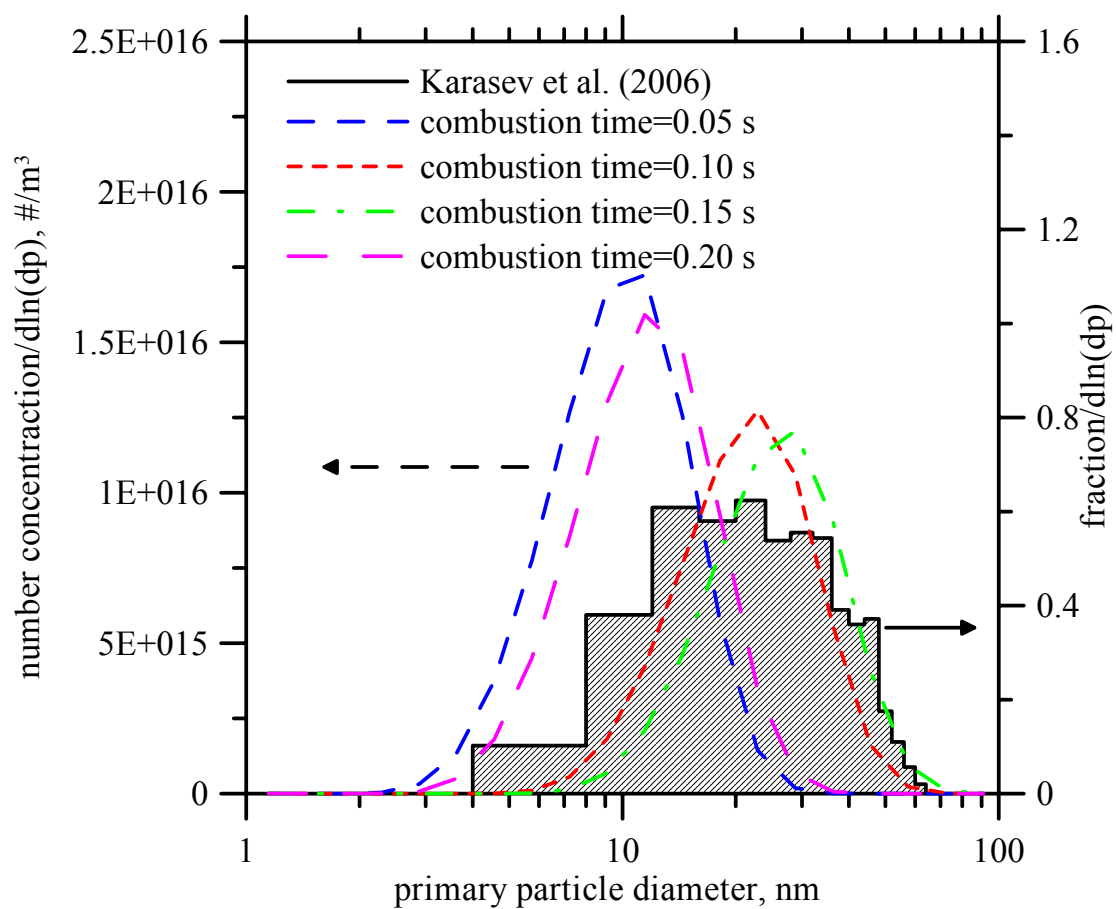


圖 4-22 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 17 μ m 之煙流中，最終二氧化鈦一次微粒粒徑分佈

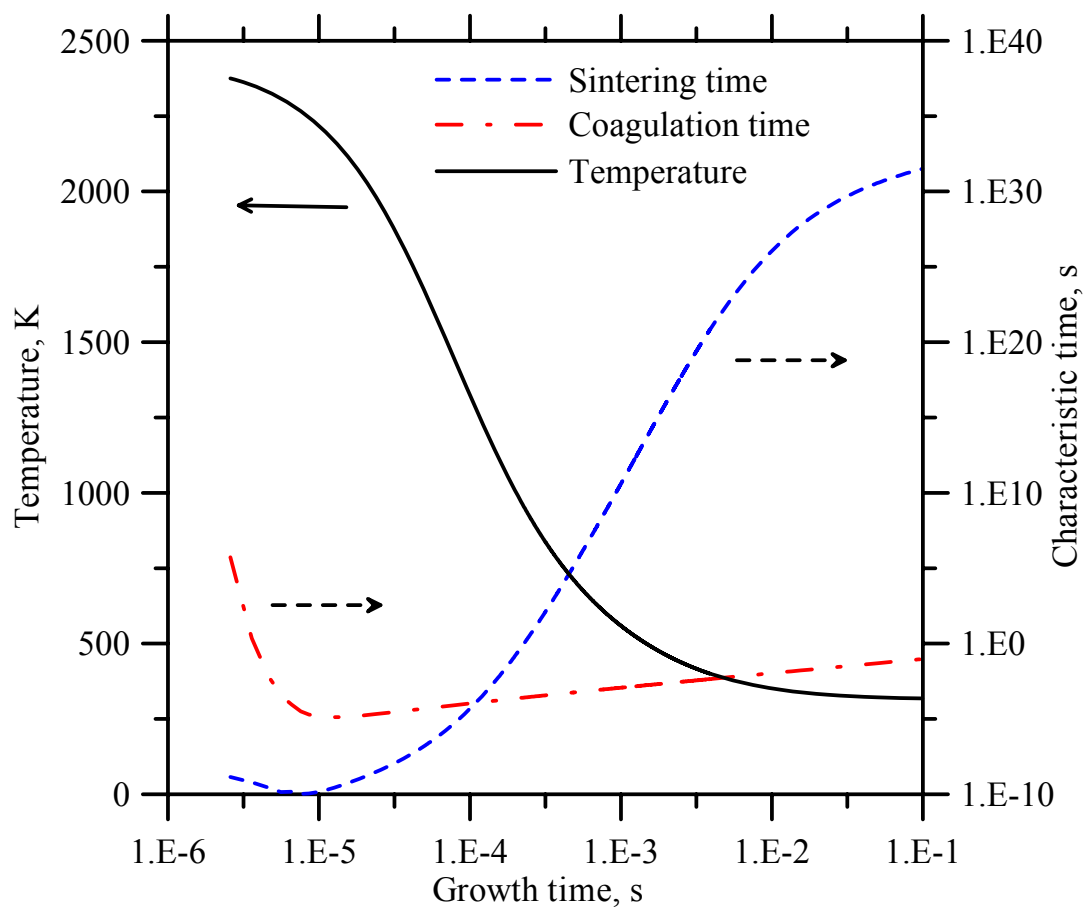


圖 4-23 燃燒時間 0.15 秒時，初始位置在液滴正後方 $17\mu\text{m}$ 之煙流中，溫度監測與膠結、燒結特徵時間的關係圖

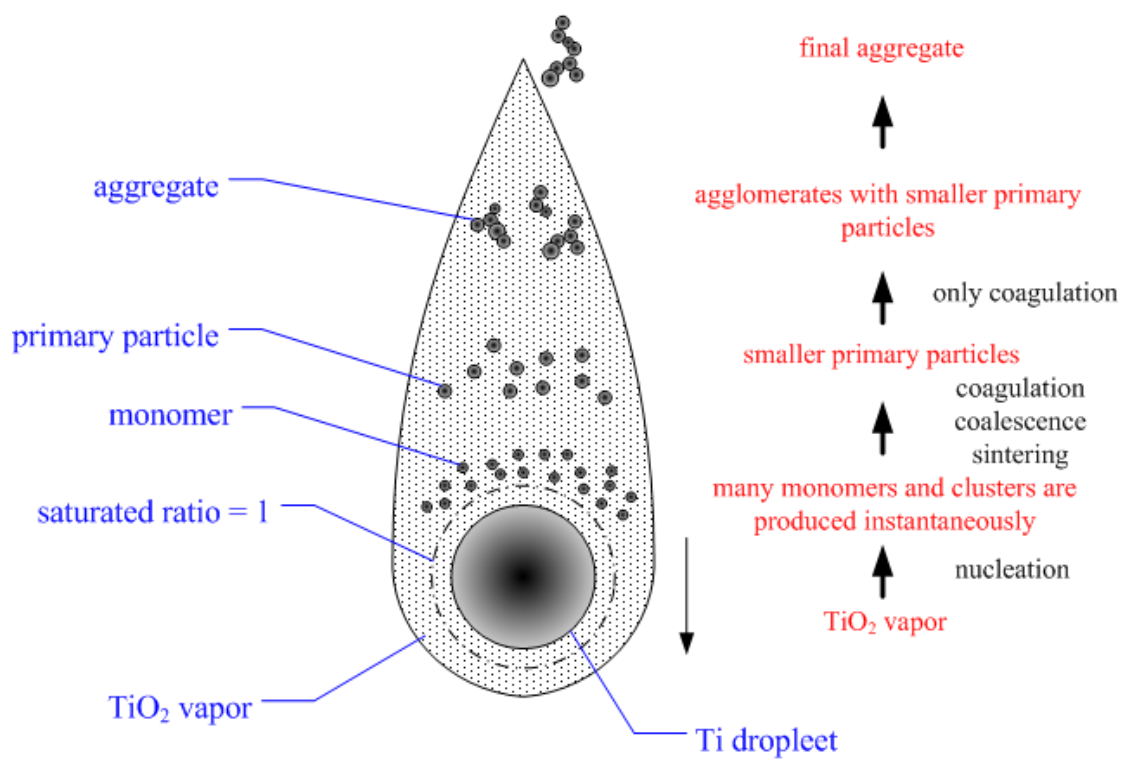


圖 4-24 鈦液滴在空氣中自由落下燃燒，二氧化鈦微粒產生過程示意圖

表 4-1 不同網格密度於不同 Re_p 計算所得 C_d 與經驗式之比較

	經驗式		本研究中不同網格密度			
	Clift et al.	100608	331776	417768	780288	
Re_p	C_d					
1	27.495	28.367	28.248	28.258	28.042	
10	4.139	4.386	4.360	4.357	4.351	
50	1.535	1.606	1.593	1.592	1.588	
100	1.090	1.116	1.103	1.102	1.098	
201	0.804	0.805	0.789	0.787	0.783	

表 4-2 不同網格密度於不同 Re_p 計算所得 \overline{Nu} 與經驗式之比較

	經驗式		本研究中不同網格密度			
	Whitaker	Berad et al.	100608	331776	417768	780288
Re_p	\overline{Nu}					
1	2.406	2.171	2.342	2.347	2.347	2.348
10	4.171	4.276	5.834	4.437	4.437	4.438
50	4.552	5.398	9.349	5.543	5.544	5.546
100	5.587	6.988	11.880	7.066	7.067	7.070
201	7.051	9.235	15.595	9.294	9.294	9.294

表 4-3 燃燒時間 0.05、0.1、0.15、0.2 秒時，初始位置在液滴正後方 $17\mu\text{m}$ 之煙流中，二氧化鈦一次微粒於高斯分佈中之數目中間粒徑與幾何標準偏差

	Karasev et al., 2006	t=0.05 s	t=0.10 s	t=0.15 s	t=0.20 s
CMD, nm	17.92	8.80	19.13	22.84	10.24
GSD	1.65	1.52	1.50	1.49	1.51

第五章 結論與建議

本研究以數值方法模擬一鈦液滴在空氣中燃燒氧化形成二氧化鈦之奈米微粒化學反應放熱數值模型，以 CFD 軟體 STAR-CD 計算燃燒過程中之流場、溫度場與質傳現象，再以 nodal-GDE 模型求解二氧化鈦微粒成長現象並與其他學者之實驗結果比較，得到的結果與建議如下：

由網格測試中阻力係數與平均紐塞數之結果與經驗式比較，可證明本模式與所使用的網格系統，計算出流體流經球體流動與熱傳現象是穩定與可信的。

在計算反應熱時，若鈦與溶入鈦液滴的氧氣只反應為二氧化鈦，計算出的溫度會遠高於實驗值，而由實驗觀測得知最終之氧的數目分率約為 38%，未達形成 TiO_2 之化學計量 67%，為了計算出正確之反應熱總量，反應熱需乘上反應熱擬合係數 β_{O_2} ，模擬結果與實驗值吻合。

氮氣、氧氣於鈦液滴液氣界面間的傳輸，氧氣被鈦液滴完全吸收，而氮原子的溶解度會受存在於液滴中的氧原子影響，並有氮氣的釋放，故使用質傳擬合係數 α_{N_2} 描述模擬真實之現象，模擬結果與實驗值相符合。氮與氧原子於鈦液滴內部之分佈，文獻之實驗結果顯示於燃燒結束時鈦液滴內部之氮與氧原子為均勻分佈，模擬結果得知，由於氮原子在鈦的擴散係數較小。在無內部環流的狀態下，並無法擴散至鈦液滴中心；而氧原子由於擴散係數較大，只有少量可到達液滴中心，但無法達到均勻分佈。在考慮內部環流現象後藉由對流與擴散現象，氮、氧原子可達到均勻分佈於鈦液滴內，故可知在鈦液滴自由落下的過程中，環流對鈦液滴內部的氧與氮原子分佈有重要的影響，並有助於液滴內部的質傳現象。

由求取 Ti_xO_y 蒸氣中最小吉布斯自由能得知，在化學平衡狀態下 TiO_2 為最主要的物種，當氣相溫度降至常溫時， Ti_xO_y 蒸氣中幾乎都為 TiO_2 物種，蒸氣量受液滴表面溫度的影響很大。由模擬 TiO_2 蒸氣之空間分佈可知，在燃燒過程中，過飽和開始於距鈦液滴表面正後方約 $17\mu\text{m}$ ，距離為液滴半徑之 0.14 倍，且距離隨鈦液滴溫度改變，在燃燒結束時約 $11\mu\text{m}$ ，經計算核凝速率發現開始有二氧化鈦微粒產生的位置約距液滴表面正後方 $20\mu\text{m}$ 、飽和度約為 1.5，在 $30\mu\text{m}$ 處核凝速率達最大值而後快速遞減。鈦液滴燃燒產生二氧化鈦微粒的過程中，經由求解 GDE 結果得知，經過成長時間約 0.001 秒後核凝的現象將停止。由膠結與燒結的特徵時間分析中發現在微粒成長初期會有燒結與聚合的現象發生，後期主要以膠結現象為主。本模式求得之二氧化鈦一次微粒的 CMD 介於 8.80-22.84nm 與實驗結果相符合，而 GSD 介於 1.49-1.52 間較實驗觀測之粒徑分佈窄。

參考文獻

- [1] Fujishima, A. and Homda, K. (1972). Electrochemical photocatalysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238:37-38.
- [2] Tsai, H. H. and Sun, K. C. (2004). *Introduction to nanotechnology fundamental theories and applications*. New WCDP, Taipei.
- [3] Kwon, C. H., Shin, H., Kim, J. H., Choi, W. S. and Yoon, K. H. (2004). Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide. *Materials Chemistry and Physics* 86:78-82.
- [4] Wang, S. M., Hsu, T. H. and Fu, C. P. (2004). *Nanomaterial science and processing technology*. Wu-Nan, Taipei.
- [5] Karasev, V. V., Onishchuk, A. A., Khromova, S. A., Glotov, O. G., Zarko, V. E., Pilyugina, E. A. and Tsai, C. J. (2006). Formation of metal oxide nanoparticles in combustion of titanium and aluminum droplets. *Combustion Explosion and Shock Waves* 42:649-662.
- [6] Shafirovich, E., Teoh, S. K. and Varma, A. (2008). Combustion of levitated titanium particles in air. *Combustion and Flame* 152:262-271.
- [7] Karasev, V. V., Onischuk, A. A., Glotov, O. G., Baklanov, A. M., Maryasov, A. G., Zarko, V. E., Panfilov, V. N., Levykin, A. I. and Sabelfeld, K. K. (2004). Formation of charged aggregates of Al₂O₃ nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air. *Combustion and flame* 138:40-54.
- [8] Dreizin, E. L. (2000). Phase changes in metal combustion. *Progress in Energy and Combustion Science* 26:57-78.
- [9] Molodetsky, I. E., Vicenzi, E. P., Dreizin, E. L. and Law, C. K. (1998). Phases of titanium combustion in air. *Combustion and Flame* 112:522-532.
- [10] Rumpf, H. (1990). *Particle Technology*. Chapman and Hall, London.
- [11] Bagchi, P., Ha, M. Y. and Balachandar, S. (2001). Direct numerical simulation of flow and heat transfer from a sphere in a uniform cross-flow. *Journal of Fluids Engineering-Transactions of the Asme* 123:347-358.
- [12] Lee, S. S. and Wilczak, J. M. (2000). The effects of shear flow on the unsteady wakes behind a sphere at moderate Reynolds numbers. *Fluid Dynamics Research* 27:1-22.
- [13] Clift, R., Grace, J. R. and Weber, M. E. (1978). *Bubbles, Drops, and Particles*. Academic press., New York.
- [14] Whitaker, S. (1972). Forced convection heat transfer correlations for flow in pipes, past flat plates, single cylinders, single spheres, and for flow in packed beds and tube bundles. *A.I.Ch.E. Journal* 18:361-371.
- [15] Beard, K. V. and Pruppacher, H. R. (1971). A Wind Tunnel Investigation of the

Rate of Evaporation of Small Water Drops Falling at Terminal Velocity in Air. *Journal of Atmospheric Science* 18:1455-1464.

[16] Bird, R. B., Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N. (2006). *Transport Phenomena*. Wiley-Interscience, New York.

[17] Gordon, D. A. (1960). *Solid Propellant Rocket Research, Progress in Astronautics and Rocketry*. Academic Press, New York/London.

[18] Makino, A., Murakami, Y., Komada, H., Nisikawa, K. and Araki, N. (1996). *Nensho Kagaku Gijutsu*:11-23.

[19] Massalski, T. B., International, A. S. M. and Okamoto, H. (1990). *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, Materials Park.

[20] Zwicker, W. (1978). *Titanium and Its Alloys*. Mashinostroenie, Moscow.

[21] Kazenas, E. K. and Tsvetkov, Y. V. (1997). *Vaporization of oxides*. Nauka, Moscow.

[22] Waldner, P. and Eriksson, G. (1999). Thermodynamic modelling of the system titanium-oxygen. *Calphad-Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 23:189-218.

[23] Waldner, P. (1999). Modelling of oxygen solubility in titanium. *Scripta Materialia* 40:969-974.

[24] Dolganov, A. P., Kovalev, V. N., Liepina, V. E. and Shipin, E. I. (1990). *Latvijas PSR Zinatnu Akademijas Vestis, Fiz. Tehnisko Zinatnu Ser. 2*:106-113.

[25] Seinfeld, J. H. and Pandis, S. N. (1997). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience, New York.

[26] Prakash, A., Bapat, A. P. and Zachariah, M. R. (2003). A simple numerical algorithm and software for solution of nucleation, surface growth, and coagulation problems. *Aerosol Science and Technology* 37:892-898.

[27] Xing, Y. and Rosner, D. E. (1999). Prediction of Spherule Size in Gas Phase Nanoparticle Synthesis. *Journal of Nanoparticle Research* 1:277-291.

[28] Seto, T., Shimada, M. and Okuyama, K. (1995). Evaluation of Sintering of Nanometer-Sized Titania Using Aerosol Method. *Aerosol Science and Technology* 23:183-200.

[29] Kudas, T. T. and Hampden-Smith, M. J. (1998). *Aerosol Processing of Materials*. Wiley-Interscience, New York.

[30] CD-adapco (2001). *STAR-CD 3.2 Methodology*. Computational Dynamics Limited.

[31] Schlichting, H. and Gersten, K. (2004). *Boundary-Layer Theory*. Springer.

[32] Girshick, S. L. and Chiu, C. P. (1990). Kinetic nucleation theory: A new expression for the rate of homogeneous nucleation from an ideal supersaturated vapor. *Journal of Chemical Physics* 93:1273-1277.

- [33] Fuchs, N. A., Daisley, R. E. and Fuchs, M. (1989). *The Mechanics of Aerosols*. Dover Publications, New York.
- [34] Holman, J. P. (2001). *Heat Transfer*. McGraw-Hill, New York.
- [35] Bennett, C. O. and Meyers, J. O. (1982). *Momentum, Heat and Mass Transfer*. McGraw-Hill College, New York.
- [36] Paradis, P. F., Ishikawa, T. and Yoda, S. (2002). Non-contact measurements of surface tension and viscosity of niobium, zirconium, and titanium using an electrostatic levitation furnace. *International Journal of Thermophysics* 23:825-842.
- [37] Abu-Eishah, S. I. (2001). Correlations for the Thermal Conductivity of Metals as a Function of Temperature. *International Journal of Thermophysics* 22:1855-1868.
- [38] Dyke, M. V. (1982). *An Album of Fluid Motion*. Parabolic Press, Inc., Stanford.

