

周 涛 编著

# 黏性颗粒聚团流态化 及应用

Agglomerating Fluidization  
of Cohesive Particles

Agglomerating  
Fluidization  
of Cohesive Particles



化学工业出版社

周 涛 编著

---

# 黏性颗粒聚团流态化 及应用



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书以大量的试验研究结果为依据,说明采用外力场方法和本征方法能够有效破碎聚团和减小气泡,使黏性颗粒能够“正常”流态化。在此基础上,通过建立数学模型,进一步阐明其作用机理。可指导化工、矿物冶炼、环境治理、颗粒表面改性、颗粒学研究与应用中的黏性颗粒流化床的设计与操作。

本书内容包括:颗粒的性质与分类,鼓泡床中超细颗粒及纳米颗粒聚团流态化,振动场中超细颗粒及纳米颗粒聚团流态化,磁场床中黏性颗粒聚团流态化,旋转流化床中超细及纳米颗粒聚团流态化,声场中超细颗粒及纳米颗粒聚团流态化,黏性颗粒添加组分的流态化,黏性颗粒表面改性后的流态化及应用。

本书论述力求通俗易懂、理论与实际相结合,可作为科研人员、工程技术人员的专业学术参考书,也可以作为大专院校教师、研究生的教学参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

黏性颗粒聚团流态化及应用/周涛编著. —北京:化学工业出版社, 2008.9

ISBN 978-7-122-03510-3

I. 黏… II. 周… III. 黏性-颗粒-集聚-流态化-研究 IV. TQ026 TQ051

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 121078 号

---

责任编辑:任惠敏

文字编辑:陈 雨

责任校对:徐贞珍

装帧设计:王晓宇

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京云浩印刷有限责任公司

装 订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张15½ 字数311千字 2009年1月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:47.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

流态化作为化学工程与技术中的一门新学科, 经历近 70 年的发展, 已经得到广泛应用, 如炼油厂的重油催化裂化、化工行业的流态化干燥、电厂中的流化床燃烧锅炉、环保领域的硫化物脱除等。随着科学技术的发展, 特别是微细、超细或纳米材料的迅速发展, 流态化的研究重点也从大颗粒转移到更细小的颗粒, 开发适用于微细、超细或纳米材料加工与反应的新型反应器势在必行。

在 20 世纪 70 年代, Geldart 定义 C 类颗粒为“极端难于正常流态化”时, 对黏性颗粒流态化还没有多少认识。所谓黏性颗粒 (包括微细、超细或纳米级颗粒), 其特点为颗粒的粒径小, 颗粒间的黏附力较大, 易形成自然聚团和流态化聚团, 一般条件下难于流化或输送。如何减少甚至消除流化床中黏性颗粒的团聚现象, 实现“正常”流态化, 就成了其研究的重点和关键。

与 A 类颗粒相比, 黏性颗粒由于颗粒间黏附力较大, 难于流态化或输送。但由于黏性颗粒所具有的某些特殊性质, 如粒径小, 表面积大, 因而工业应用前景广阔。如气凝胶, 由于其巨大的表面积, 可作为催化剂或吸附剂; 颗粒更细的磁粉, 其打印效果清晰亮丽; 微米级炭黑, 经过流态化改性, 可作为高级墨水或染料的原料, 等等。随着新材料, 特别是纳米材料的不断涌现, 作为黏性颗粒应用研究的一个重要研究领域——黏性颗粒的流态化技术显得越来越重要。

黏性颗粒由于颗粒间黏附力大, 易于聚结成团。在流化床中, 在低表观气速下首先表现为活塞式上升或沟流; 随表观气速增大, 床层分裂, 形成大小不一的聚团, 部分物料直接形成聚团流态化。而有一部分物料, 底部形成较大聚团的固定床, 床中部为中等大小聚团流态化, 顶部为小聚团稀相床。对底部聚团固定床顶部小聚团稀相流化床的情况, 可采用外力场、添加颗粒或颗粒改性的方法使其转化为小聚团流化床, 亦称为黏性颗粒聚团流态化。本书认为应该把黏性颗粒聚团流态化的研究作为重点, 研究聚团形成与破碎的机理, 研究颗粒大小、密度、形状、表面粗糙度及颗粒黏性对聚团形成与破碎的影响。

改善黏性颗粒流化性能的方法很多, 可分为两大类。第一类为外力场方法, 即向床层施加外力, 使聚团破碎, 从而改善流化质量。如在流化床外加振动器使床层振动, 在流化床中置入内构件, 施加声场、磁场等。另一类是本征方法, 即降低颗粒黏性, 从而控制聚团大小, 如添加其他颗粒和黏性颗粒表面改性等。对黏性颗粒流态化, 较之其他方法, 添加颗粒的优点是可在现有的流化床中进行, 不需要增加另外的装置或设备。但添加颗粒需要考虑是否要求后期分离, 若要求后期分离, 添加颗粒宜采用合适的大颗粒。对有化学反应的体系, 添加颗粒应采用不影响化学反

应的惰性物质。

本书的目的在于将近十几年的改善黏性颗粒流化性能的最新研究成果介绍给读者。

本书共分9章。第1章详细介绍了颗粒的黏性剪切强度、聚团密度、聚团大小的测量方法以及颗粒的分类。第2章描述了超细及纳米级颗粒的流化性能,提出了自然聚团数和流态化聚团数,以判断黏性颗粒在流化床中能否流化;建立了力平衡模型以预测流态化聚团大小,并给予了试验验证;还介绍了基于Richardson-Zaki方程的聚团模型。第3章讨论了超细颗粒及纳米颗粒在振动场中的聚团流态化特性,介绍了超细及纳米颗粒在振动床中破碎与团聚的理论模型,如共振频率模型、振动对颗粒作用模型、振动床中最小流化速度模型及振动流态化聚团尺寸模型。第4章介绍了磁性黏性颗粒(超细颗粒及纳米颗粒)在磁场中的聚团流态化特性,以及非磁性黏性颗粒通过添加磁性颗粒后在磁场中的聚团流态化特性,特别是详细介绍了非磁性混合纳米颗粒通过添加磁性颗粒后在磁场中的聚团流态化;还介绍了计算磁性超细颗粒在磁场流化床中所形成的针状物的理论模型以及混合纳米颗粒在磁场流化床中基于Richardson-Zaki方程的聚团流态化模型。第5章介绍了旋转流化床中超细及纳米颗粒聚团流态化性能,并描述了聚团能量平衡模型以估算黏性颗粒在旋转流化床中聚团大小。第6章介绍了在声场作用下超细颗粒及纳米颗粒聚团流态化质量的改善,以及采用能量平衡模型来估算黏性颗粒在声场流化床中聚团大小。第7章介绍了黏性颗粒添加组分的流态化,特别是详细介绍了纳米颗粒通过添加颗粒后的聚团流态化,并采用第2章提出的聚团数来判断添加颗粒体系的流态化质量。第8章描述了黏性颗粒经过表面改性后的流态化质量改善,并对更细颗粒包覆中心颗粒的作用机理进行了分析。第9章简单介绍了在流化床中超细及纳米颗粒的制备,以及利用流态化技术对超细颗粒进行表面改性。

本书以大量的试验研究结果为依据,说明采用外力场方法和本征方法能够有效破碎聚团和减小气泡,使黏性颗粒能够“正常”流态化。在此基础上,通过建立数学模型,进一步阐明其作用机理。可指导化工、矿物冶炼、环境治理、颗粒表面改性、颗粒学研究与应用中的黏性颗粒流化床的设计与操作。本书论述力求通俗易懂、理论与实际相结合,可作为科研人员、工程技术人员的专业学术参考书,也可以作为大专院校教师、研究生的教学参考书。

本书所包含的作者的科研成果得到国家自然科学基金的资助,在此深表谢意!另外,参加内容和文字整理的有:杨静思(第3章)、曾平(第4章)和宋莲英(第7章);魏盼中对书中部分图进行了整理,在此一并致谢!

由于作者水平有限,错误在所难免,敬请读者批评指正。

周 涛  
于中南大学  
2008.3

# 目 录

|                                |    |
|--------------------------------|----|
| 第 1 章 颗粒的性质与分类                 | 1  |
| 1.1 黏性颗粒的物性                    | 1  |
| 1.1.1 颗粒的黏性剪切强度测量              | 1  |
| 1.1.2 黏性颗粒聚团密度                 | 3  |
| 1.1.3 黏性颗粒聚团大小测量               | 5  |
| 1.2 颗粒的分类                      | 8  |
| 第 2 章 鼓泡床中超细颗粒及纳米颗粒聚团流态化       | 12 |
| 2.1 黏性颗粒在鼓泡床中的流化性能             | 12 |
| 2.1.1 超细颗粒的流化现象                | 12 |
| 2.1.2 纳米颗粒的流化现象                | 19 |
| 2.2 黏性颗粒的流化性能判据                | 25 |
| 2.2.1 自然聚团数 $Ae_n$             | 25 |
| 2.2.2 流态化聚团数 $Ae_f$            | 27 |
| 2.3 黏性颗粒聚团流化床中力平衡模型            | 28 |
| 2.3.1 模型的导出                    | 29 |
| 2.3.2 参数估算                     | 31 |
| 2.3.3 聚团团聚与破碎准则                | 32 |
| 2.3.4 聚团碰撞后聚团破碎的可能性            | 36 |
| 2.4 基于 Richardson-Zaki 方程的聚团模型 | 37 |
| 第 3 章 振动场中超细颗粒及纳米颗粒聚团流态化       | 42 |
| 3.1 黏性颗粒在振动场中的流化性能             | 42 |
| 3.1.1 超细颗粒的振动流态化               | 42 |
| 3.1.2 纳米颗粒振动流态化                | 66 |
| 3.2 超细及纳米颗粒在振动床中破碎与团聚模型        | 80 |
| 3.2.1 共振频率模型                   | 80 |
| 3.2.2 振动对颗粒作用模型                | 82 |
| 3.2.3 振动床中最小流化速度模型             | 86 |
| 3.2.4 振动流态化聚团尺寸模型              | 88 |
| 第 4 章 磁场床中黏性颗粒聚团流态化            | 91 |
| 4.1 黏性颗粒在磁场中的流化特性              | 91 |
| 4.1.1 磁场稳定流化床中流体力学特性和传递特性      | 91 |



|            |                                     |     |
|------------|-------------------------------------|-----|
| 4.1.2      | 轴向稳恒磁场流化床中磁性超细颗粒聚团流态化               | 92  |
| 4.1.3      | 横向旋转磁场流化床中超细颗粒聚团流态化                 | 94  |
| 4.1.4      | 非磁性黏性颗粒添加粗磁性颗粒的流态化                  | 99  |
| 4.2        | 黏性颗粒在磁场中的流态化理论分析                    | 114 |
| 4.2.1      | 磁性超细颗粒磁控流态化模型                       | 114 |
| 4.2.2      | 横向旋转磁场中黏性铁磁颗粒链长模型                   | 116 |
| 4.2.3      | 混合纳米颗粒流态化的模型                        | 118 |
| <b>第5章</b> | <b>旋转流化床中超细及纳米颗粒聚团流态化</b>           | 122 |
| 5.1        | 实验装置                                | 122 |
| 5.2        | 黏性颗粒在旋转流化床中的流化性能                    | 123 |
| 5.2.1      | 在旋转流化床中颗粒分类                         | 123 |
| 5.2.2      | 旋转流化床中微细颗粒的性能                       | 124 |
| 5.2.3      | 旋转流化床中纳米颗粒的流化特性                     | 127 |
| 5.2.4      | 旋转流化床中实验测量聚团大小的方法                   | 129 |
| 5.3        | 旋转流化床中聚团大小估算模型                      | 130 |
| <b>第6章</b> | <b>声场中超细颗粒及纳米颗粒聚团流态化</b>            | 135 |
| 6.1        | 实验装置                                | 135 |
| 6.2        | 黏性颗粒在声场中的流化性能                       | 136 |
| 6.2.1      | 超细 $\text{SiO}_2$ 颗粒的流化现象           | 137 |
| 6.2.2      | 纳米 $\text{SiO}_2$ 的流化特性             | 140 |
| 6.2.3      | 纳米 $\text{SiO}_2$ 添加磁性颗粒后的流化特性      | 145 |
| 6.3        | 声场流化床中聚团能量平衡模型                      | 147 |
| <b>第7章</b> | <b>黏性颗粒添加组分的流态化</b>                 | 151 |
| 7.1        | 微米级颗粒中添加组分的流态化                      | 152 |
| 7.1.1      | $\text{Y}_2\text{O}_3$ 微细粉添加组分的流化性能 | 152 |
| 7.1.2      | 少量 A 类颗粒对黏性细粉流化质量的改善                | 153 |
| 7.1.3      | $\text{SiC}$ 中添加组分的流化性能             | 155 |
| 7.1.4      | 空气污染控制 (APC) 残渣添加组分流态化              | 163 |
| 7.2        | 纳米颗粒中添加组分的流化性能                      | 164 |
| 7.2.1      | 纳米 $\text{SiO}_2$ 颗粒添加组分的流化特性       | 164 |
| 7.2.2      | 添加组分时 $\text{TiO}_2$ 纳米颗粒流化特性的影响    | 182 |
| 7.3        | 理论分析                                | 199 |
| 7.3.1      | 黏性颗粒添加组分流态化中的受力分析                   | 199 |
| 7.3.2      | 聚团数的应用                              | 202 |
| <b>第8章</b> | <b>黏性颗粒表面改性后的流态化</b>                | 205 |
| 8.1        | 黏性颗粒表面改性后的流化性能                      | 205 |

|       |                            |     |
|-------|----------------------------|-----|
| 8.1.1 | 包覆时间对流化性能的影响 .....         | 205 |
| 8.1.2 | 包覆对黏性颗粒流化性能的影响 .....       | 205 |
| 8.2   | 黏性颗粒表面改性机理分析 .....         | 216 |
| 8.2.1 | 颗粒间范德华力作用 .....            | 216 |
| 8.2.2 | 颗粒间表面能作用 .....             | 217 |
| 第 9 章 | 应用 .....                   | 219 |
| 9.1   | 流化床中制备超细及纳米 WC-Co 粉末 ..... | 219 |
| 9.2   | 流化床法制备碳纳米管 .....           | 220 |
| 9.3   | 流化床中超细颗粒的表面改性 .....        | 222 |
| 9.4   | 流态化 CVD 包覆技术 .....         | 223 |
| 9.5   | 微米级颗粒及其添加组分的流态化应用 .....    | 225 |
| 9.6   | 旋转流化床的应用 .....             | 226 |
| 符号说明  | .....                      | 227 |
| 参考文献  | .....                      | 232 |



# 第 1 章 颗粒的性质与分类

Geldart<sup>[1]</sup>根据颗粒的流化性能将颗粒分为 A、B、C 和 D 四类。对 C 类颗粒,许多研究者的研究<sup>[2~9]</sup>表明,此类颗粒能通过聚团流化。这说明 Geldart 所说的 C 类颗粒(有的文章称为细颗粒)在一定条件下是能流化的。李洪钟和郭慕孙<sup>[10]</sup>定义黏性颗粒为黏性剪切强度大于零的颗粒,这基本上包括了所有的超细颗粒或 Geldart C 类颗粒。黏性颗粒的特点是颗粒的粒径较小(为微细、超细或纳米级颗粒),颗粒间的黏附力较大,易形成自然聚团和流态化聚团,一般条件下难于流化或输送。

## 1.1 黏性颗粒的物性

黏性颗粒的物性包括颗粒的粒径及粒度分布、颗粒松堆密度和压实密度、黏性剪切强度、聚团密度和聚团大小。颗粒的粒径及粒度分布可由 BI-XDC 激光散射粒度仪(brookhaven instruments corporation)和 SEM(或 TEM)测量。颗粒松堆密度和压实密度可使用日本生产的粉体特性测试仪(powder characteristics tester, Type PT-E)测量。颗粒的黏性剪切强度采用日本生产的黏性剪断实验机测定。下面详细介绍颗粒的黏性剪切强度、聚团密度和聚团大小的测量方法。

### 1.1.1 颗粒的黏性剪切强度测量

颗粒的黏性剪切强度其实验测量方法及程序如下:

① 首先,将下盒固定在台车内,而台车放在水平轨道上,并与电动机相连。将物料均匀地倒入下盒内(约 2/3),抚平,用 5kg 重的砝码压实。

② 将上盒放在下盒上(参见图 1-1),上盒的一端与弹簧秤相连,再装入物料,压实后盖上上盖。

③ 在上盖上压上 200g 重的砝码。启动电动机,当上盒与下盒刚刚发生滑动时,从弹簧秤上可读出剪切力的大小。

④ 重复上述步骤①~③ 三次或更多,剪切力的读数取平均。

⑤ 增加上盖上砝码重量(每次增加 200g),再重复进行上述步骤①~④。这样,可得出极限黏性剪切强度  $\tau$  与垂直于剪切平面的压力  $\sigma$  的关系(参见图 1-2):

$$\tau = \sigma \tan \phi + c \quad (1-1)$$

式中,  $\phi$  为内摩擦角;  $c$  为黏性剪切强度,可通过外推得到。

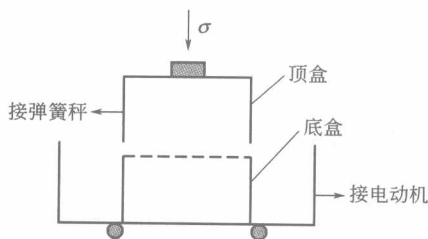


图 1-1 黏性剪切实验示意图

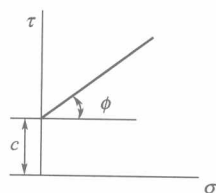


图 1-2 黏性剪切强度与垂直于剪切平面的压力  $\sigma$  的关系

表 1-1 给出了一些黏性颗粒的黏性剪切强度  $c$ 。还选取了比单一物料流化性能有改善的混合物料进行了黏性剪切强度的测量，参见表 1-2。表 1-2 中混合物料平均直径  $d_H$  按下式计算：

$$\frac{1}{d_H} = \sum_{i=1}^2 \frac{\tau w_i}{d_{pi}} \quad (1-2)$$

表 1-1 黏性颗粒的物性

| 颗 粒                            | $d_p / \mu\text{m}$ | $\rho_{pp} / (\text{kg}/\text{m}^3)$ | $\rho_a / (\text{kg}/\text{m}^3)$ | $c / (\text{N}/\text{m}^2)$ |
|--------------------------------|---------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|
| FCC                            | 76.8                | 698.5                                |                                   | 13.87                       |
| SiC2                           | 1.82                | 443                                  | 1068                              | 976.74                      |
| SiC5                           | 4.99                | 680                                  | 757                               | 770.34                      |
| SiC10                          | 10.3                | 1099                                 |                                   | 257.88                      |
| SiC15                          | 13.26               | 1235                                 |                                   | 243.39                      |
| 铁黄(FG)                         | 0.6                 | 150.8                                | 212.4                             | 924.02                      |
| 白炭黑(Wbc)                       | 4.6                 | 190                                  | 217.2                             | 596.72                      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.6                 | 554.3                                | 1229                              | 1505.61                     |
| SiO <sub>2</sub> I             | 1.71                | 151.1                                |                                   | 620.2                       |
| SiO <sub>2</sub> II            | 4.61                | 170.9                                |                                   | 589.4                       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.87                | 859                                  | 988                               | 631.23                      |
| CaCO <sub>3</sub>              | 4.3                 | 473                                  | 544                               | 641.25                      |
| 滑石粉(Ta)                        | 10.14               | 770                                  |                                   | 915.74                      |
| Ni                             | 1.81                | 970                                  |                                   | 1366.56                     |
| 磁粉(Ma)                         | 0.8                 | 510                                  |                                   | 522.99                      |
| 白炭黑(Wbc12)                     | 11.92               | 240                                  |                                   | 948.30                      |
| 白炭黑(Wbc14)                     | 13.56               | 210                                  |                                   | 229.18                      |
| 沸石(Ze)                         | 13.67               | 220                                  |                                   | 279.49                      |
| CaCO <sub>3</sub>              | 4.6                 | 370                                  |                                   | 951.05                      |

表 1-2 混合黏性颗粒的性质

| 颗 粒                        | $d_H / \mu\text{m}$ | $\rho_{pp} / (\text{kg}/\text{m}^3)$ | $\rho_{pi} / (\text{kg}/\text{m}^3)$ | $c_H / (\text{N}/\text{m}^2)$ |
|----------------------------|---------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| SiC5                       | 4.99                | 680                                  | 1213                                 | 770.34                        |
| SiC5+FCC(180~200 目)(20%)   | 6.15                | 716.8                                | 1290.1                               | 314.03                        |
| SiC5+FCC(180~200 目)(33.3%) | 7.26                | 712.2                                | 1215.3                               | 206.36                        |
| SiC5+FCC(180~200 目)(45%)   | 8.65                | 705.3                                | 1112.2                               | 183.40                        |
| SiC5+Wbc(27%)              | 4.88                | 419.9                                | 780.4                                | 637.93                        |
| SiC2+FG(20%)               | 1.29                | 353.1                                | 823.6                                | 922.49                        |
| FCC(180~200 目)             | 83                  | 679.4                                | 789.2                                | 81.33                         |

SiC5 中添加 FCC (180~200 目) 后, 黏性剪切强度随添加量的变化见图 1-3。由图 1-3 可知, 随添加量增加, 黏性剪切强度减小。这说明选择合适的添加颗粒, 能够降低黏性颗粒间的黏附力, 使其“正常”流态化。

经过多种拟合计算, 发现混合物料的黏性剪切强度  $c_H$  符合以下规律:

$$\frac{1}{c_H} = \sum_{i=1}^2 \frac{w_i}{c_i} \quad (1-3)$$

计算结果也示于图 1-3 中。SiC5 中添加白炭黑 Wbc(4.6 $\mu$ m)、SiC2 中添加铁黄 FG(0.6 $\mu$ m) 后混合物料的黏性剪切强度  $c_H$  也基本符合式 (1-3) 的规律, 参见图 1-4 和图 1-5。

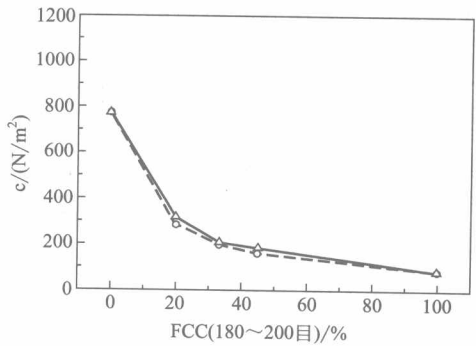


图 1-3 黏性剪切强度与添加量关系<sup>[8] I</sup>  
—△— 计算值; -○- 测量值

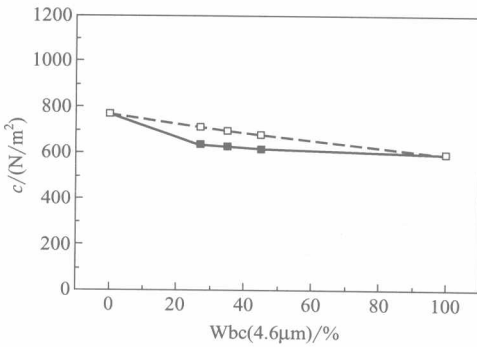


图 1-4 黏性剪切强度与添加量关系<sup>[8] II</sup>  
—■— 计算值; -□- 测量值

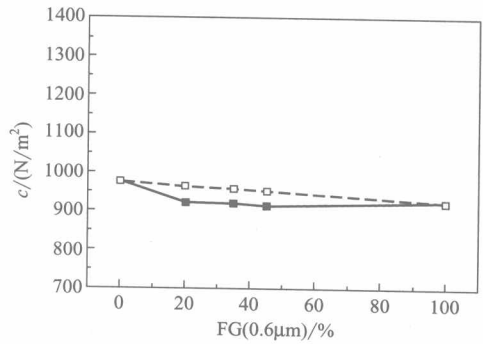


图 1-5 黏性剪切强度与添加量关系<sup>[8] III</sup>  
—■— 计算值; -□- 测量值

### 1.1.2 黏性颗粒聚团密度

聚团密度测量有一定难度, 国内外文献中未见聚团密度测量方法的报道。本书采用一种简单易行的方法对部分颗粒聚团密度进行了测量。测量方法如下:

① 干燥过的黏性颗粒装入流化床中并流化, 流化形成的聚团从分布板上方的侧孔中被吹出。

② 挑选形状较规则的聚团轻放在玻璃表面皿上, 并在十万分之一克的电子天平上称量。

③ 再将玻璃表面皿上的聚团置于 50 或 100 倍的带标尺偏光显微镜 (型号 Leitz, 产地德国) 下测量其直径。聚团直径的计算方法为: 读取显微镜显示器上该聚团的长轴和短轴长, 取它们的算术平均值, 除以放大倍数即为此聚团的粒径。从而可计算该聚团的密度。也可同时将几个聚团放在一个玻璃表面皿称重, 在显微

镜下测量每个聚团的大小，可计算得到一个平均密度。此方法仅对结合紧密的聚团适用。

对那些在流化床中形成的较松散、易破碎、不易取出的聚团，就不能采用流化后吹出获取聚团的方法。本书采用在一个器皿中均匀摇动使其形成聚团的方法得到聚团，其余测量步骤与上述②、③相同。

对在实验过程中形成的非常小的聚团，本方法无法测量。

实验测量了不同黏性颗粒，如 SiC2、SiC5、钛白粉 ( $\text{TiO}_2$ )、白炭黑 Wbc ( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )、铁黄 (FG) 等的聚团密度  $\rho_a$ ，如 SiC2 的平均聚团密度  $\rho_a = 1068 \text{ kg/m}^3$ ，参见表 1-1。实验结果表明：聚团密度  $\rho_a$  大于松堆密度  $\rho_{pp}$  而小于压实密度  $\rho_{pt}$ ，即  $\rho_{pp} < \rho_a < \rho_{pt}$ 。图 1-6~图 1-11 示出了部分物料的聚团密度随聚团直径的变化，从这些图中可以看出，聚团密度基本不随聚团直径变化。计算时如无聚团密度测量值，可按如下方法近似：对结合较紧密的聚团，聚团密度取压实密度的 0.85 倍；对结合较松散的聚团，聚团密度取松堆密度的 1.15 倍<sup>[5]</sup>。

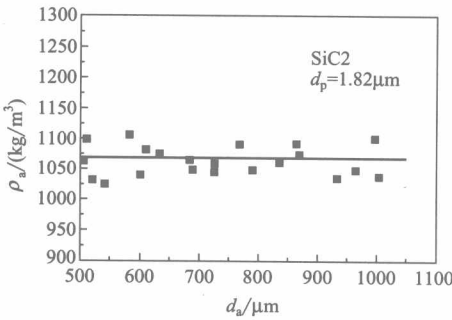


图 1-6 聚团密度与聚团直径的关系，SiC2

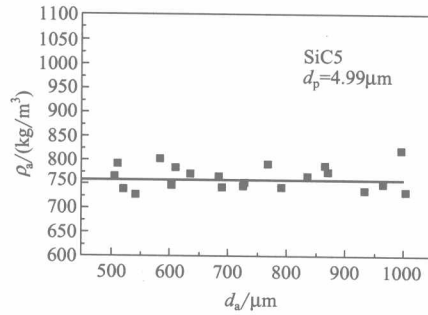


图 1-7 聚团密度与聚团直径的关系，SiC5

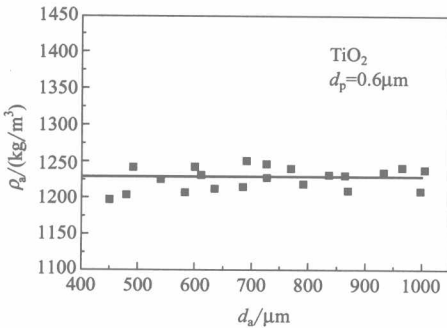


图 1-8 聚团密度与聚团直径的关系， $\text{TiO}_2$

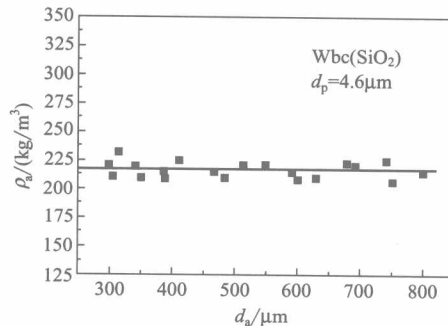


图 1-9 聚团密度与聚团直径的关系，Wbc( $\text{SiO}_2$ )

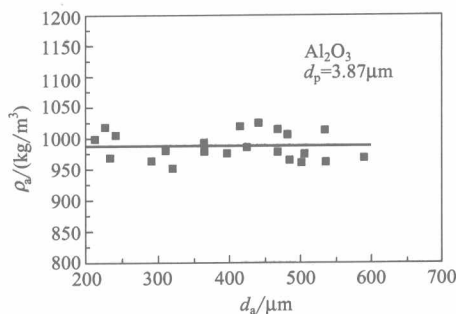


图 1-10 聚团密度与聚团直径的关系,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

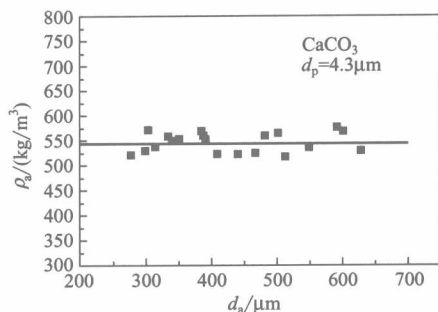


图 1-11 聚团密度与聚团直径的关系,  $\text{CaCO}_3$

### 1.1.3 黏性颗粒聚团大小测量

有几种方法测量黏性颗粒的聚团大小, 其一是采用显微放大探头与 CCD 微型摄像机的耦合结构, 视频信号送入录像机或监视器, 视频信号通过图像卡转换成数字信号, 以进行计算机处理。实验测得的碳化硅 ( $\text{SiC}_2$ )、钛白粉 ( $\text{TiO}_2$ )、白炭黑 ( $\text{SiO}_2$ )、三氧化二铝 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ ) 的聚团大小列于表 1-3。

表 1-3 实验测量的黏性颗粒聚团大小<sup>[5]</sup>

| 颗 粒                        | $d_p/\mu\text{m}$ | $\rho_p/(\text{kg}/\text{m}^3)$ | $d_a/\mu\text{m}$ | 颗 粒                     | $d_p/\mu\text{m}$ | $\rho_p/(\text{kg}/\text{m}^3)$ | $d_a/\mu\text{m}$ |
|----------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|---------------------------------|-------------------|
| $\text{SiC}_2$             | 1.82              | 3210                            | 597               | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 3.87              | 3940                            | 164               |
| $\text{TiO}_2$             | 0.6               | 3880                            | 482               | $\text{CaCO}_3$         | 4.3               | 2539                            | 258               |
| $\text{Wbc}(\text{SiO}_2)$ | 4.6               | 2200                            | 300               |                         |                   |                                 |                   |

此方法的优点是可测量密相床 (亦称乳化相) 中的聚团大小, 但由于黏性颗粒极易黏附在显微放大探头的镜片上, 测量一下就需要取出擦拭显微放大探头。

另外, 在流化床外用光学系统可在线测量纳米颗粒聚团的大小。用这种光学系统得到了 10 种物料的聚团大小, 但无法测量 OX50 的, 因为它与器壁黏附在一起而无法得到其图像。根据得到的 10 种数据估算聚团的平均大小为  $300\mu\text{m}$ 。APF 和 ABF 两种流型的聚团形状如图 1-12 所示。从图中可以看出聚团不是球形的。假设聚团是球形的, 据此给出了其中一种颗粒的聚团大小分布, 见图 1-13。实验测量纳米颗粒聚团的大小参见表 1-4。

表 1-4 实验测量的纳米颗粒聚团大小<sup>[11]</sup>

| 粉体   | 样品数 | 实测聚团平均尺寸/ $\mu\text{m}$ | 标准差/ $\mu\text{m}$ | 95%以上的平均值/ $\mu\text{m}$ | 95%以下的平均值/ $\mu\text{m}$ |
|------|-----|-------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| R974 | 193 | 315                     | 8.8                | 333                      | 298                      |
| R805 | 108 | 218                     | 7.9                | 234                      | 202                      |
| R104 | 427 | 226                     | 3.7                | 233                      | 219                      |
| R711 | 250 | 274                     | 10.8               | 296                      | 253                      |

续表

| 粉体               | 样品数      | 实测聚团平均尺寸/ $\mu\text{m}$ | 标准差/ $\mu\text{m}$ | 95%以上的平均值/ $\mu\text{m}$ | 95%以下的平均值/ $\mu\text{m}$ |
|------------------|----------|-------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
| COK84            | 59       | 320                     | 20.9               | 362                      | 278                      |
| R106             | 179      | 172                     | 5.7                | 183                      | 160                      |
| A300             | 230      | 585                     | 15.7               | 616                      | 554                      |
| R972             | 139      | 422                     | 15.2               | 452                      | 392                      |
| A90              | 189      | 896                     | 33.2               | 961                      | 830                      |
| TiO <sub>2</sub> | 144      | 195                     | 5.4                | 205                      | 184                      |
| OX50             | 不能测量聚团尺寸 |                         |                    |                          |                          |

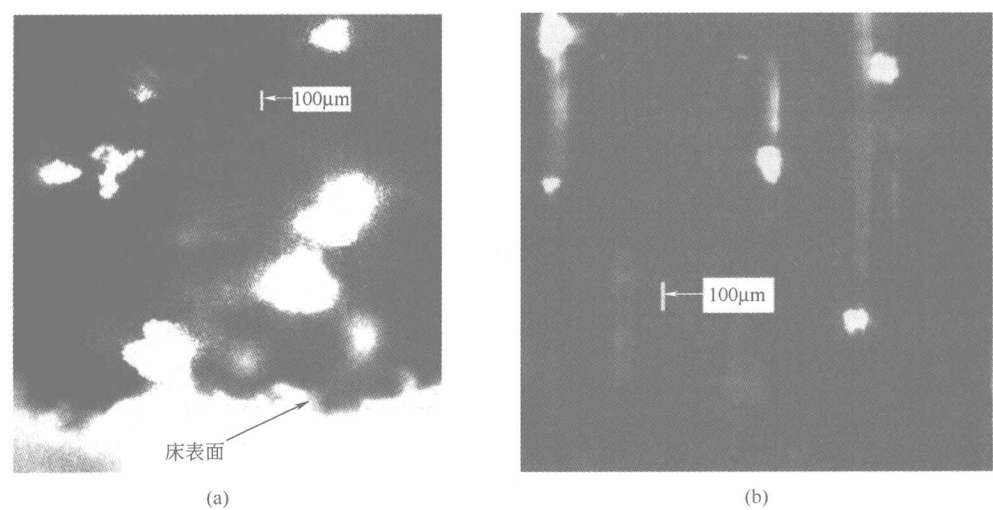


图 1-12 (a) 散式流化 (APF) 的聚团形状 R974(12nm) 和 (b) 鼓泡流化 (ABF) 的聚团形状 TiO<sub>2</sub>(21nm)

此方法的优点是可连续测量稀相床中的聚团大小，但不能测量密相床（亦称乳相）中的聚团大小。

另外一种方法是采用 Oxford Lasers VisiSizer<sup>TM</sup> 的颗粒/液滴图像分析仪

(PDIA) 研究纳米颗粒流化时的团聚情况<sup>[12]</sup>。激光器 (Model HSI1000) 提供波长 805nm 的脉冲红外光。激光器用一个标准硅电荷传感器和单色数码相机 (Kodak Mega-Pixel Model ES1.0) 连接起来。用激光从后方照亮研究区域，数码相机捕捉到聚团的阴影图像。选择的研究区域是流化床表面的喷动区。因为在此处聚团刚离开床表

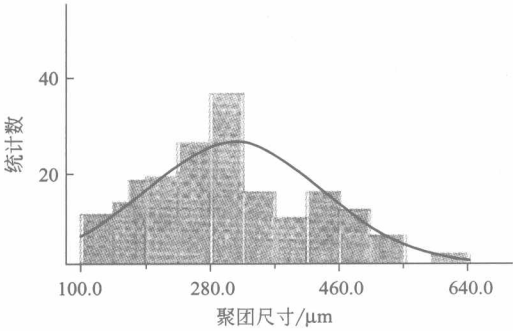


图 1-13 典型的聚团大小分布, R974(12nm)<sup>[11]</sup>

面，可以观察到聚团的行为，这个区域位于带出区的下方，确保观察到的聚团尺寸分布具有代表性。从两个方面证明是合理的：首先，整个实验过程中没有观察到尺寸分离现象；另外，用 VisiSizer™ 测量时发现聚团的平均大小没有明显变化。如果流化床中存在尺寸分离，那么在喷动区可以看到因高的固体循环量而引起的聚团尺寸波动。激光和相机是触发式的，所以单束的激光脉冲在拍摄的每张图片中可以“冻结”聚团的运动，最大速度是每秒钟 30 张图片。实验之前，把颗粒的一系列标准图像存在处理软件里以对图像系统进行校准。由于制造商已经校准过，因此这些图像的微米/像素比是已知的。校准值根据透镜的放大倍数确定。在分析过程中，测量颗粒聚团的像素面积，通过校准得到相当的聚团直径。

由于实验所用的放大倍数很大，所以通过 VisiSizer™ 得到的图像区域比较小（4~9mm）。这使得在连续图像中跟踪单个流化聚团比较困难。

用 Oxford Lasers VisiSizer™ 系统对流化聚团进行在线研究。可以在有气体且存在相互作用的条件下得到聚团的特性。停止流化以后测量聚团大小的方法得不到这些动力特性。在线测量很重要，因为流化过程中高黏性颗粒的聚团大小会发生变化，这与静态时不同。

300™ 纳米二氧化硅的流化聚团图像见图 1-14。虽然其原生粒径为 7nm，但是其流化聚团大小为数百微米。无论是用 VisiSizer™ 测量还是根据球形度的定义计算，这些聚团的球形度大约都是 0.5。聚团呈松散堆积状态。随着尺寸增加，重力开始超越黏性力和惯性力而占主导地位，在聚团的边界处可以观察到这种现象。聚团间的相互作用可以把其压缩到几微米大小<sup>[13]</sup>。

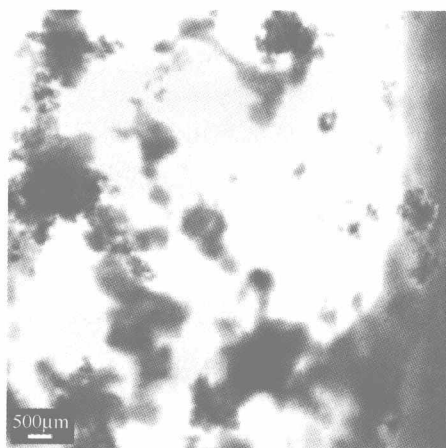


图 1-14 7nm 二氧化硅的流化聚团<sup>[12]</sup>

当边缘发生脱落和黏附时，流化聚团表现出动态特性。在流化过程中，较大的聚团频繁碰撞时可以提高这种动态特性。因此，流化过程中纳米颗粒聚团不断破碎和形成。这些聚团的大小和形状是不固定的。惯性力和黏性力间的动态平衡是纳米颗粒流化时特有的性质。

40nm 二氧化硅的两张光学显微图像见图 1-15(a) 和 (b)。这些聚团是分别对两批白色纳米颗粒聚团用红绿着色剂染色得到的。白色的聚团和经过染色的聚团没有经过预先混合直接放入流化床内。在机械振动的条件下流化 1h，然后在显微镜下分析。从图像中可以看出，形成的聚团含有三种颜色的颗粒，说明最初的聚团破碎，同时又形成了新的聚团。这个结果可以为流化中纳米颗粒的动态团聚提供依据。



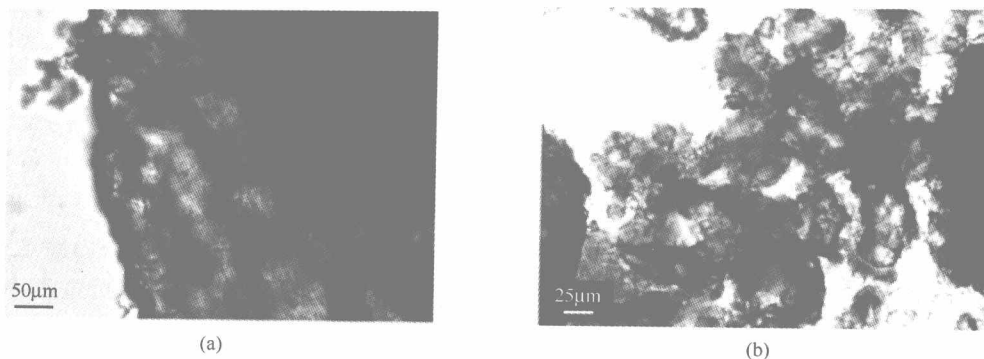


图 1-15 40nm 二氧化硅的动态聚团<sup>[12]</sup>

研究纳米颗粒聚团时必须考虑流动状况的影响。因为气体的流动、固体的循环及频繁碰撞会影响聚团的结构，流化聚团与静态聚团有很大的不同。

## 1.2 颗粒的分类

气-固体系的流态化现象与所用的颗粒类型密切相关，Geldart<sup>[1]</sup>根据平均颗粒大小  $d_p$  和颗粒与流体介质的密度差  $(\rho_p - \rho_f)$ ，首次将流化颗粒分为 A、B、C 和 D 四种类型。A 类颗粒， $\rho_p < 1400 \text{ kg/m}^3$ ， $20 \mu\text{m} \leq d_p \leq 100 \mu\text{m}$ ，气动性能或流化性能良好，典型颗粒如 FCC 催化剂；B 类包括  $40 \mu\text{m} \leq d_p \leq 500 \mu\text{m}$ ， $1400 \text{ kg/m}^3 \leq \rho_p \leq 4000 \text{ kg/m}^3$  的大部分颗粒，切断气源后床层塌落非常快，典型物料如沙子；C 类颗粒为  $d_p \leq 20 \mu\text{m}$ ，黏性的、特别难于流化的细颗粒；D 类为粗颗粒，可形成喷动流化床，颗粒磨损严重，典型物料如麦粒。其颗粒分类如图 1-16 所示。从此以后，

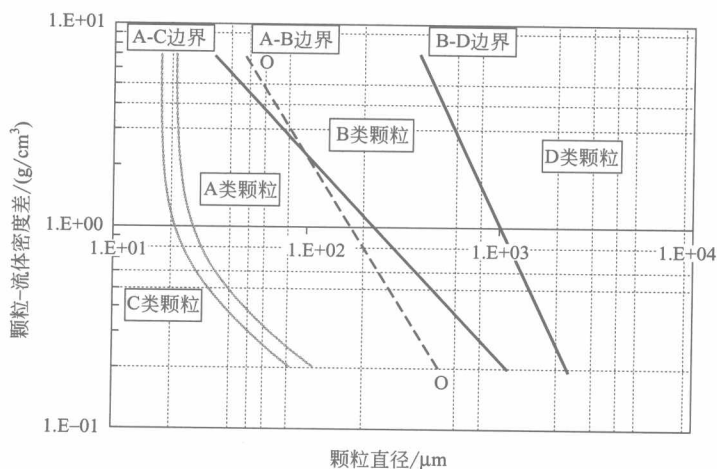


图 1-16 Geldart 颗粒分类

Geldart 的颗粒分类成了划分颗粒流化类型的标准。

Geldart 在进行颗粒分类时所采用的数据仅仅是在常温常压和流体介质为空气的条件下获得的,但流化床技术在工业上的应用大都在一定压力和温度下进行,且流体介质不是空气而是其他气体。这样, Geldart 的颗粒分类就不太适用。例如,在常温常压下为 B 类的聚合物颗粒,在中温 and 高压下表现出 A 类颗粒的流态化行为<sup>[14~16]</sup>。另外,还发现 B 类颗粒在超临界二氧化碳中流化时,表现为迟滞气泡和均相膨胀<sup>[17~21]</sup>。如图 1-17 所示,几乎所有的数据点均在 Geldart 的 B 类区,但实验观察到的颗粒流态化行为表现出 A 类。为了解释这种现象, Burdett 等人<sup>[15]</sup>建议将 A-B 边界线右移,如图 1-17 中所示。然而,这种解释远不能令人满意,因为没有定量判据来确定在不同条件下 A-B 边界线移动的程度。

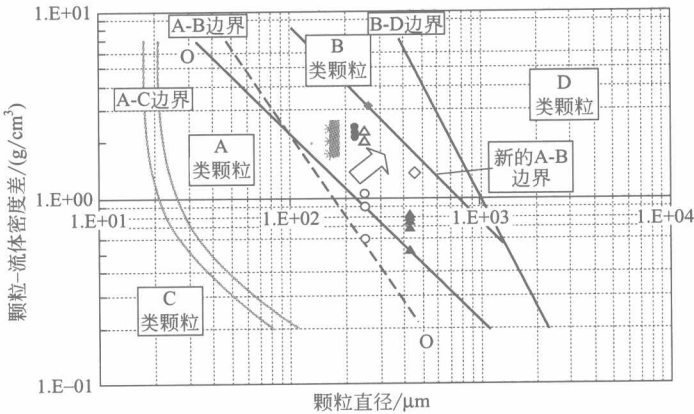


图 1-17 在原始的 Geldart 颗粒分类图中 B 类颗粒表现出 A 类颗粒的流态化行为

● Vogt 223; × Vogt 189; ◇ Rowe 450; ◆ Rowe 262;  
■ Polleto 175; ▲ Polleto 430; △ Liu 250; ○ Liu 248

Molerus<sup>[22]</sup>根据颗粒间黏性力对颗粒进行了分类。对于 A、B 类颗粒之间的过渡,建议用下面的方程表示:

$$\frac{\pi (\rho_p - \rho_f) d_p^3 g}{6 F_H} = K_2 \approx 0.16 \quad (1-4)$$

对聚丙烯颗粒,  $F_H = 7.71 \times 10^{-7} \text{ N}$ , 对玻璃珠和裂化催化剂,  $F_H = 8.76 \times 10^{-8} \text{ N}$ 。

利用比 Geldart 更多的实验数据, Grace<sup>[14]</sup>提出了 A、B 类颗粒的新边界,如方程式(1-5)所示。这个方程不仅适用于流化介质为空气,常温常压条件下的流化,对流化介质为其他气体及一定压力和温度条件下的流化同样适用。

$$Ar = 1.03 \times 10^6 \left( \frac{\rho_p - \rho_f}{\rho_f} \right)^{-1.275} \quad (1-5)$$

$(\rho_p - \rho_f)/\rho_f \approx 1000 \sim 2000$ , 如果流化介质为空气,常压条件下方程式(1-5)可