

AGLOMERACE ČÁSTIC A DEFLUIDAČNÍ JEVY VE FLUIDNÍ VRSTVĚ

MILOSLAV HARTMAN, OTAKAR TRNKA,
KAREL SVOBODA a VÁCLAV VESELÝ

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
e-mail: hartman@icpf.cas.cz

Došlo 20.11.02, přepracováno 6.3.03, přijato 15.4.03.

Klíčová slova: fluidní vrstva, aglomerace částic, defluidace

Obsah

1. Úvod
2. Pohled do historie
3. Příčiny a fyzický obraz defluidace
4. Faktory ovlivňující defluidaci
5. Defluidace při teplotách rovných nebo blízkých teplotě okolí
6. Defluidace při zvýšených nebo vysokých teplotách
 - 6.1. Pyrolýza plastů
 - 6.2. Spalování popelnatého uhlí a biomasy
7. Závěr

1. Úvod

Fluidní vrstva jako procesní jednotka nabízí pro realizaci chemických a fyzikálních transformací látek řadu výhod. Díky velmi dobrému promíchávání částic je teplota v celém objemu vrstvy prakticky stejná. Další předností je, že rychlost sdílení tepla i hmoty je ve fluidní vrstvě mimořádně vysoká. Prostředí fluidní vrstvy je proto vhodné pro realizaci reakcí citlivých na teplotu nebo operací se silným tepelným zabarvením (např. sušení a spalování). Protože se fluidní vrstva chová podobně jako tekutina, značně usnadňuje manipulaci se zrnitými materiály. Převládající vertikální rozměr, jakož i nepřítomnost pohyblivých částí u fluidních jednotek představují výhody i z pohledu stavebního a strojního.

V chemických procesech se fluidní vrstvy využívá např. při katalytické výrobě vinyl-acetátu, polymerizaci olefinů, chloraci kovových oxidů a při spalování nebo zplyňování uhlí, odpadu či biomasy. V procesech fyzikálních se fluidní vrstva používá např. při sušení, potahování, ohřevu nebo chlazení částic a v adsorpčních operacích.

Hydrodynamické chování fluidní vrstvy je složité, ale již základní fyzikální představa suspenze tuhých částic vertikálně protékajících (vznášených) plynem naznačuje případná úskalí tohoto systému. Je evidentní, že pracovní oblast rychlostí fluidačního média (obvykle plynu) nemůže být příliš široká a je závislá – vedle dalších faktorů – především na distribuci velikostí a dalších vlastností částic zrnitého materiálu ve vrstvě i na vlastnostech fluidačního tekutiny. Zatímco podíly

jemných částic mohou být při dané rychlosti plynu z vrstvy unášeny, hrubé částice mohou v jejich spodních partiích segregovat. Segregace částic může vést až k defluidaci, tj. ke tvorbě zón nehybných částic. Tento jev – někdy také označovaný jako „zaléhávání“ fluidní vrstvy – je velice nežádoucí, neboť znamená ztrátu výše zmíněných výhod fluidní vrstvy a může vést k průmyslovým haváriím.

Způsob fluidace či režim fluidních vrstev se široce mění v závislosti na velikosti a hustotě částic a na rychlosti plynu. Charakteristiky a vymezení různých režimů fluidní vrstvy může čtenář nalézt např. v některých z našich dřívějších prací^{1–3}.

Z různých příčin (např. přílišná vlhkost, vysoká teplota či chemická reakce) mohou být částice lepidivé (přilnavé) nebo se lepidivými stávají. V důsledku toho se mohou shlukovat či aglomerovat a vytvářet tak shluky (slepence), které jsou obtížně fluidovatelné. Vhodným opatřením (zásahem) lze aglomeraci a následnou segregaci narušit (např. zvýšením lineární rychlosti plynu) a škodlivé defluidaci je možno předejít. Samotná aglomerace nemusí být vždy nežádoucí, neboť ji lze s výhodou využít např. při granulaci jemných prášků. Vysoká hybnost větších částic a potlačený kontakt mezi nimi umožňuje ve fluidní vrstvě zpracovávat (např. sušit) i pastovité, tzn. značně lepidivé látky.

Jiným nežádoucím jevem je vynášení (únos) jemných lepidivých částic z vrstvy. Unesené částice potom mohou vytvářet obtížné inkrustace na stěnách reaktoru, teplosměnných plochách, v cyklonech, příp. i v následných separačních zařízeních. Tyto jevy obvykle také vedou k vážným provozním poruchám.

V předložené práci je podán stručný obraz stavu poznatků o aglomeraci částic a defluidálních jevech ve fluidní vrstvě.

2. Pohled do historie

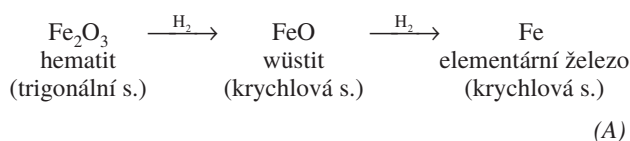
Ve srovnání s průlomovými vynálezy, jakými byly ve fluidaci Winklerův fluidní generátor v roce 1926, nebo katalytické krakování v roce 1942, se poznatky o defluidaci v odborné literatuře objevují až se značným časovým odstupem.

Mezi prvními, kteří zmínili nežádoucí defluidální jevy, byli v roce 1966 Agarwal a Davis⁴. Zabývali se redukcí zrnité, blíže nespecifikované železné rudy vodíkem při teplotách 590–815 °C. Autoři⁴ zjistili, že vrstva vykazovala tendenci „zaléhat“, když byl reakční produkt zredukován více než z 90 % a pracovní teplota byla vyšší než 620 °C. Po vychlazení defluidované vrstvy byly částice slepené jen lehce a reaktor bylo možno bez mechanických potíží vyčistit.

K defluidaci docházelo někdy náhle, v jiných případech postupně. Defluidální jevy se projevovaly poklesem tlakového spádu přes vrstvu a zhoršením kontaktu mezi plynem a částicemi. Mezi okolnostmi, které ovlivňovaly tendenci fluidní vrstvy „zaléhat“ (cit.⁴), lze vysledovat tři základní faktory: chemická konverze částic, teplota vrstvy a rychlost plynné fáze.

Grandsden a spol.⁵ pracovali s velmi podobným reakčním

systémem – redukovali hematit vodíkem při teplotách 600–900 °C:



Také tito výzkumníci⁵ se museli vypořádat s defluidací vrstvy, i když k ní docházelo při teplotách poněkud vyšších (nad 710 °C) než v cit.⁴ Zjistili také, že při těchto teplotách dochází k nukleaci a následnému růstu nodusů elementárního železa na vnějším povrchu částic. Při teplotách nižších než 710 °C, kdy k defluidaci nedochází, probíhají tyto morfologické změny ve vnitřku pórovitých částic wüstitu. Je tedy zjevné, že přítomnost chemické reakce a fyzikálně-chemické vlastnosti nové fáze, tvořící se na povrchu částice, mají pro aglomeraci a defluidaci primární důležitost.

3. Příčiny a fyzický obraz defluidace

Prvotním jevem každé defluidace je shlukování (aglomerace, sintrování, slinování či spékání) drobných částic do větších agregátů. K tomuto procesu může docházet jak při nižších teplotách (např. při sušení), tak i při teplotách velmi vysokých (např. při spalování nebo zplyňování uhlí). Ke shlukování částic dochází působením adhezivních sil vyvolaných přilnavostí jejich povrchů. Značná hybnost částic rychle se pohybujících ve fluidní vrstvě ($m_p \cdot v_p$) však působí proti kohezivním silám a má tendenci tvořící se shluky rozvolňovat.

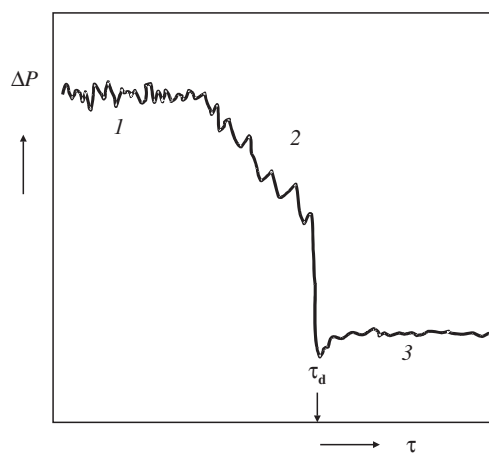
Malé a lehké částice jsou k aglomeraci náchylnější než částice velké a těžké. V tomto ohledu se také uplatňuje velký specifický (vnější) povrch jemných částic. O tom, zda k aglomeraci částic dojde či nikoliv, rozhoduje souběh celé řady faktorů jako jsou povrchové vlastnosti částic (přilnavost), jejich velikost a hustota a i rychlost proudění a fyzikální vlastnosti plynné fáze. Na aglomeraci je nutno pohlížet jako na velmi složitý jev, jenž dosud nebyl plně objasněn.

Výhodné vlastnosti fluidní vrstvy, zmíněné v úvodu, jsou vázány na vhodný pracovní režim. Vedle charakteru částic, daného hlavně Archimedovým kritériem Ar , hydrodynamický režim fluidní vrstvy silně ovlivňuje tzv. přebytková rychlost $U - U_{mf}$ představující rozdíl mezi (zvolenou) pracovní rychlostí plynu U a jeho rychlostí u prahu fluidace částic U_{mf} ve vrstvě. Tak např. pro režim bublinové fluidní vrstvy se přebytková rychlost ($U - U_{mf}$) pohybuje v rozsahu cca 0,05–0,30 m.s⁻¹ pro částice typu B a D Geldartovy klasifikace⁶. Je evidentní, že v důsledku aglomerace původních částic se mohou větší či menší rychlostí tvořit částice (shluky, aglomeráty) mnohem větší, jejichž prahová rychlost fluidace je podstatně vyšší než U_{mf} původních částic. Takto se pracovní režim vrstvy mění: klesá intenzita míchání a může docházet k segregaci, tj. k hromadění větších částic v oblasti distributoru fluidačního plynu.

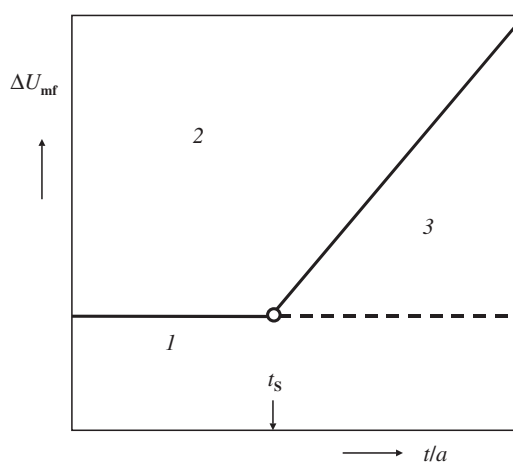
Když jsou vzniklé aglomeráty natolik velké, že jejich prahová rychlost fluidace je větší než pracovní rychlost (tj. $U_{mf,s} > U$), nemohou být udržovány ve vznosu a vytvářejí nehybnou vrstvu se všemi jejími atributy. Tento krajně nežádoucí jev je označován jako defluidace či zalehnutí fluidní

vrstvy. Defluidovaná (zalehlá) vrstva však není rozprostřena po distributoru rovnoměrně a obsahuje kanály různého průřezu, kterými plyn prochází. V tomto stavu je kontakt mezi částicemi a plynem velmi málo efektivní.

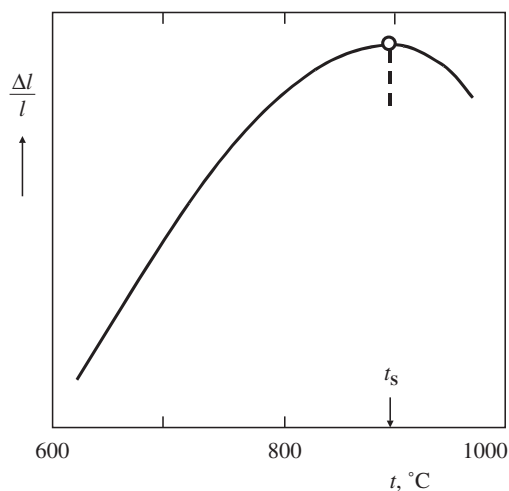
Tlakové změny ve fluidní vrstvě vyvolané postupující aglomerací a následnou defluidací jsou znázorněny na obr. 1. Pro dobrý stav fluidní vrstvy jsou charakteristické rychlé tlakové fluktuace malých amplitud. S nástupem aglomerace (tj. na prahu defluidace) se frekvence fluktuací snižuje a tlakový spád (tlaková ztráta) přes vrstvu klesá. Ve stavu defluidace proudí prakticky veškerý plyn kanály vzniklémi v zalehlé vrstvě. V důsledku toho je tlaková ztráta takovéto vrstvy značně nižší než tomu bylo ve fluidním stavu a k fluktuacím tlaku nedochází. Je příznačné, že pokud vrstva nezůstala de-



Obr. 1. Tlaková ztráta fluidní vrstvy ΔP při postupné aglomeraci a následné defluidaci; 1 – normální fluidace, 2 – aglomerace, postupné zhoršování kontaktu, 3 – defluidace (zalehnutí) vrstvy; τ_d – čas defluidace, τ – čas



Obr. 2. Vliv teploty t (přilnavosti a) částic na režimy vrstvy tuhých částic; 1 – statická vrstva, 2 – fluidní vrstva, 3 – defluidovaná (zalehlá) vrstva; t_s – teplota počátku sintrování (aglomerace), ΔU_{mf} – rozdíl prahové rychlosti fluidace aglomerujících a neaglomerujících částic



Obr. 3. Relativní tepelná roztažnost $\Delta l / l$ nehybné vrstvy měděných kuliček o průměru 0,51–0,58 mm (cit.⁷); t_s – teplota počátku sintrování (899 °C), t – teplota vrstvy

fluidována dlouho, může se přiměřeným zvýšením rychlosti plynu opět uvést do fluidního stavu.

Vliv aglomeračních tendencí na chování fluidní vrstvy je znázorněn na obr. 2. Jak je z obrázku patrné, od jisté hodnoty roste prahová rychlost fluidace s aglomeračním „potenciálem“ částic. To znamená, že k rozvolnění defluidované vrstvy je zapotřebí tím vyšší rychlosti plynu (větší energie), čím jsou aglomerační tendence částic silnější.

V případě aglomerace vyvolané účinky vysoké teploty je primární veličinou teplota počátečního sintrování (slinování, spékání) či prahová teplota sintrování t_s . Tento materiálový údaj lze stanovit z nezávislých měření tepelné roztažnosti sloupce částic v dilatometru, jak je ilustrováno na obr. 3. První projevy zvýšené přilnavosti částic vedoucí ke zhoršené fluidovatelnosti jsou patrné již při teplotách blížících se prahové teplotě sintrování (viz obr. 2 a 3).

Je příznačné, že teplota počátečního sintrování je výrazně nižší než je teplota bodu tání. Tak např. teplotní práh sintrování měděných kuliček o průměru 0,51–0,58 mm činí 899 °C (cit.⁷), zatímco body tání mědi a oxidu měďnatého jsou 1084, resp. 1446 °C.

4. Faktory ovlivňující defluidaci

O parametrech řídících defluidací jeví mnoho známo není. Dosavadní praktické zkušenosti však potvrzují významné vlivy teploty, rychlosti fluidační tekutiny a velikosti částic. Tendenci částic slepovat se při vzájemných kolizích je možno vyjádřit formálně jednoduchým vztahem⁸

$$S = h (a B / C) \quad (1)$$

kde S je náchylnost (tendence) částic k aglomeraci, a jejich přilnavost (adhesivnost), B plocha kontaktu a C je hybnost částic. Rovnice (1) naznačuje, že náchylnost vrstvy k defluidaci je úměrná přilnavosti částic, ploše jejich kontaktu a nepřímo úměrná hybnosti částic ve vrstvě.

Přilnavost, povrch a hybnost částic závisí jak na materiálu tvořícím vrstvu, tak i na pracovních podmínkách. Přilnavosti může být přiřazena nulová hodnota při teplotě počátku sintrování t_s , při teplotách vyšších přilnavost s teplotou roste (viz obr. 2). Je tedy zřejmé, že při $t \leq t_s$ není zapotřebí k zabránění aglomerace žádná přebytková hybnost částice ($(U_{mf,s} - U_{mf}) m_p$). Tato potřebná hybnost však většinou rychle roste s rostoucí teplotou vrstvy nebo přilnavostí částic. Částice jsou většinou isometrické nebo i sférické, jejichž vnější povrch je funkcí jejich velikosti (průměru). Vedle velikosti lze hybnost částic ovlivňovat především rychlostí tekutiny; kontaktní povrch je možno měnit hlavně velikostí částic.

Například zkušenosti s popelem z uhlí indikují, že náchylnost popelových částic k aglomeraci je možno zmenšit snížením pracovní teploty vrstvy, zvýšením rychlosti plynu a zvětšením velikosti částic. Významně se uplatňuje i výška vrstvy: slabší tendence k defluidaci jsou patrné u mělkých vrstev. Pokud je vrstva provozována při teplotě vyšší než je teplota prahu sintrování, rychlost plynu musí být podstatně vyšší než je normální prahová rychlost fluidace.

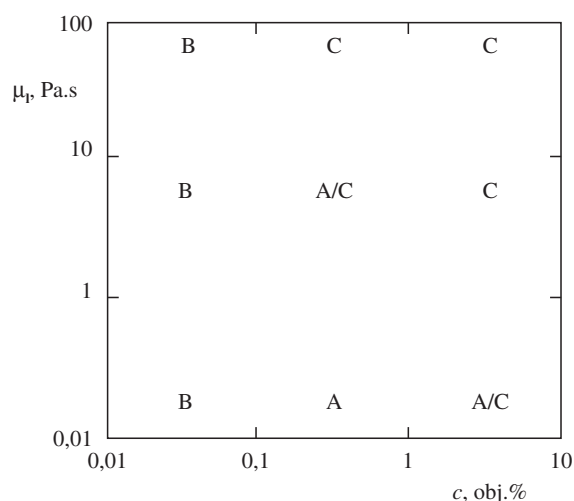
Lepivost vrstvy je faktorem vymezujícím hranice pracovní oblasti, které musí být respektovány. Stupeň lepivosti závisí na množství a charakteru lepidla substance ve vrstvě. Meze bezpečného trvalého provozu závisí složitým způsobem na řadě proměnných jako jsou chemické složení, střední velikost a distribuce velikosti částic, rychlost fluidačního plynu, teplota, tlak, geometrie reaktorové nádoby aj. Jakkoliv je struktura pracovních mezí komplikovaná, lze je experimenty jasně a s dobrou reprodukovatelností vymezit.

5. Defluidace při teplotách rovných nebo blízkých teplotě okolí

Do této kategorie patří např. fluidní sušení produktů nebo poloproduktů v potravinářském či chemickém průmyslu, jako jsou droždí, kasein, cukr, celulosové kaly aj. Všechny tyto materiály jsou v surovém stavu silně lepidly a navíc se velmi lehce deformují. Obsahují obvykle vysoký podíl vlhkosti a samy o sobě nejsou fluidovatelné. Nicméně, když jsou tyto látky vhodným způsobem uváděny do fluidní vrstvy částic více či méně již předsušených, je jejich fluidní sušení nejen technicky schůdné, ale i v mnoha směrech výhodné.

Je evidentní, že takovéto jednotky pracují v blízkosti prahu defluidace neustále. Jejich hladký chod je podmíněn kvalifikovaným řešením celého procesu včetně jeho řízení. V ČR to byl Zdeněk Beran se svými spolupracovníky (VÚCHZ Brno, VUT Brno), kteří na základě svého původního „know-how“ úspěšně realizovali i v zahraničí řadu fluidních sušen lepidly a pastovitých látek v provozním měřítku (např. cit.^{9–11}). Jak je v takovýchto případech pravidlem, průmyslově využitelné poznatky o chování lepidly systémů nejsou bohužel v běžné literatuře dostupné.

Za účelem studia mechanismů defluidací jeví možno snadno vyvolat či ovlivňovat lepivost částic přidávkou kapalin různé viskozity a různého povrchového napětí^{12–14} při běžné laboratorní teplotě. Ukazuje se, že přidávek kapalin k suchým částicím může ovlivnit jejich fluidovatelnost (vlastnosti fluidní vrstvy) v jednom nebo druhém směru, a to v závislosti hlavně na množství a viskozitě kapaliny ve vrstvě. Malé množství nízkoviskózní kapaliny působí jako mazivo,



Obr. 4. Vliv viskozity μ_1 a relativního objemu kapaliny c ve fluidní vrstvě tuhých částic na její chování (fluidovatelnost) z pohledu Geldartovy klasifikace^{3,15,16}; velikost částic $\bar{d}_p = 1,09$ mm; hustota částic $\bar{\rho}_p = 2594$ kg.m⁻³ (cit.¹⁴); A, B, C typy částic vykazují zhoršující se fluidovatelnost v tomto pořadí

zvyšuje pohyblivost částic a tím zlepšuje jejich fluidovatelnost. Při vyšších koncentracích kapaliny jsou částice lepivé, obtížně fluidovatelné a snadno vytváří kanály ve vrstvě. Tyto skutečnosti jsou ilustrovány na obr. 4. Obecně platí, že materiály kategorie A fluidují velmi dobře, částice typu B hůře a materiály třídy C jsou kohezivní a vytváří kanály. Pro podrobnější popis tříd tuhých materiálů odkazujeme čtenáře na naši dřívější práci³.

Ukazuje se, že fluidovatelnost souvisí s poměrem kohezních sil kapalných můstků λ mezi částicemi (součet viskozitních sil a sil povrchového napětí) a třecích sil vyvolaných vertikálně proudícím plynem. Jestliže $\lambda > 0,4\text{--}0,5$, vrstva se stává náchylnou k defluidaci. S rostoucími hodnotami λ se tendence defluidovat posiluje. Tyto skutečnosti demonstrují důležitost přitažlivých sil mezi částicemi i pro Geldartovu klasifikaci^{3,15,16} vrstev suchých částic, kde dominují třecí síly Coulombovy nebo síly van der Waalsovy.

Fyzikálně zajímavým, a dosud ne zcela vysvětleným jevem, je defluidace vyvolaná náhlou záměnou lehkého fluidačního plynu (např. vodíku) za těžký (např. za dusík nebo argon). Tato defluidace je pouze přechodná: po několika minutách se normální fluidace samovolně obnovuje. Vyskytuje se pouze při fluidaci malých a lehkých částic typu A dle Geldartovy klasifikace (např. částice katalyzátoru). Má se za to, že tento typ aglomerace a defluidace souvisí s rozdíly v rychlosti difuze v emulzní fázi fluidní vrstvy, viskozitě a adsorpci jednotlivých plynů na povrchu částic^{17–19}.

6. Defluidace při zvýšených nebo vysokých teplotách

6.1. Pyrolýza plastů

Jednou z oblastí, ve které jsou velmi důležité aglomerační a defluidací jevy, jsou pyrolýzní technologie k využití plas-

tových odpadů pro energetické účely nebo k recyklaci suroviny. Po uvedení inertních částic do horké fluidní vrstvy inertním plynem se polymerní částice velmi rychle ohřívá, taví se, přerušují se polymerní vazby a dochází k pyrolýze, tzn., že se uvolňují těkavé látky (hořlaviny). Zatímco např. polyethylen (PE) se takto zcela transformuje na plynné složky, poly(ethylen-tereftalát) (PET) zanechává po pyrolýze jisté tuhé reziduum (cca 12 % původní hmotnosti). Lze tedy očekávat, že aglomerační a defluidací jevy budou při pyrolýze těchto dvou vsudypřítomných plastů odlišné.

Tabulka I

Teploty bodu tání (b.t.) významných látek a eutektických směsí

Materiál	b.t. [°C]	Materiál	b.t. [°C]
Polyethylen	137	Na ₂ O . 2 SiO ₂ ^a	874
Polypropylen	252	Na ₂ SO ₄	884
Poly(ethylen-tereftalát)	265	K ₂ SO ₄	1069
		Na ₂ Fe ₂ O ₄ ^a	1135
KCl	770	K ₂ Fe ₂ O ₄ ^a	1135
K ₂ O . 4 SiO ₂ ^a	770	K ₃ PO ₄	1340
2 CaO . 3 P ₂ O ₅ ^a	774	SiO ₂ (křemen)	1450
NaCl	801	Fe ₂ O ₃ (hematit)	1565
(KPO ₃) ₆	810	Al ₂ O ₃ (korund)	2054

^a Eutektické směsi²¹

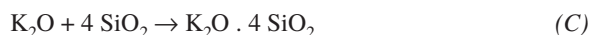
Jsou-li pelety PE nebo PET pyrolýzovány při teplotách 450–650 °C ve vrstvě inertních částic fluidované dusíkem, jsou tendence k aglomeraci částic a defluidaci vrstvy velmi silné u obou polymerů²⁰. Za stejných podmínek je k těmto jevům poněkud náchylnější systém s PE než s PET. Z tabulky I je patrné, že výše zmíněné pracovní teploty jsou podstatně vyšší, než jsou teploty bodů tání obou polymerů. Rozhodujícím faktorem pro nástup defluidace je množství polymeru přítomné ve vrstvě, ať už ve formě viskózní kapaliny, nebo přilnavých uhlíkových reziduí. Při pyrolýze PE je rozhodující veličinou poměr tloušťky polymerního filmu ulpívajícího na částicích písku k jejich průměru ($\delta/\bar{d}_p$). Kritická hodnota tohoto poměru pro počátek aglomerace se pohybuje kolem 0,011. Toto zjištění potvrzuje vyšší náchylnost k aglomeraci a defluidaci u malých částic. Rychlost akumulace roztaveného polymeru ve vrstvě je dán bilanční relací mezi rychlostí jeho nástřiku do reaktoru a rychlostí jeho pyrolýzy. Protože rychlost pyrolýzy roste se zvyšující se teplotou, je při vyšších teplotách náchylnost k defluidaci menší. Nelze také pominout skutečnost, že viskozita polymerní taveniny s rostoucí teplotou exponenciálně klesá. Se zvyšující se teplotou se tendence k aglomeraci takto postupně oslabuje a za teplot vyšších než 700 °C při pyrolýze PE k defluidaci nedochází vůbec.

6.2. Spalování popelnatého uhlí a biomasy

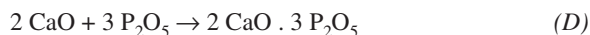
Vzhledem k nízké pracovní teplotě se fluidní spalování zdá být ideální technologií pro struskující (škvárující) uhlí. Po-

dobně jako škvárující uhlí se při spalování chovají některé materiály přírodního původu (např. sláma a dřevěné štěpky), jež mají vysoký obsah alkalických sloučenin (např. KCl). Ukazuje se však, že i při teplotách fluidního spalování jsou s těmito palivy, či spíše s jejich popelem, potíže²².

Při spalování sirnatého uhlí ve fluidní vrstvě křemenného písku (SiO_2) se tyto částice nechovají jako materiál inertní, ale pokrývají se vrstvou tvořenou hlavně thenarditem (Na_2SO_4), síranem sodno-vápenatým a anhydritem (CaSO_4 , cit.²³). Sodné sírany jsou snadno tavitelné látky ochotně vytvářející s popelovými složkami eutektické směsi s nízkým bodem tání (viz tabulka I). Nízkotavná eutektika fungují jako pojivo (tmelidlo) především pro jemné (prachové) podíly popela, obsahujícího široké spektrum chemických složek. Nejpravděpodobnějšími a z hlediska aglomerace nežádoucími reakcemi jsou vysokoteplotní reakce sloučenin alkalických kovů s oxidem křemičitým



Vznikající směsné oxidy jsou eutektika s body tání 874 a 770 °C (cit.²¹). Podobně reaguje oxid fosforečný přítomný v popelu s oxidem vápenatým



za vzniku eutektické směsi s teplotou bodu tání 774 °C.

Z přechodových kovů v popelu z uhlí dominuje železo ve formě Fe_2O_3 , jenž také reaguje s alkáliemi ($X = \text{Na}$ nebo K)



Je známo, že Fe_2O_3 reaguje s alkáliemi ochotněji než SiO_2 (cit.²⁴). Je-li proto molární poměr $\text{Fe}_2\text{O}_3 / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$ v popelu větší než jedna, reakce (B) a (C), vedoucí k nízkotavným eutektikům, by se neměly uplatňovat.

Depozici vyvolanou chemickými reakcemi²⁵ a následnými fázovými změnami probíhajícími na povrchu fluidovaných částic však lze potlačit nebo výrazně zpomalit. Často však z technologických důvodů není možno snižovat pracovní teplotu vrstvy. V takových případech se jako depresory aglomerace účinně uplatňují přísady např. hlinitých nebo železitých sloučenin²⁴.

Z tabulky I je patrné, že nejsnáze se taví eutektika nebo sloučeniny obsahující jako alkalické složky K_2O nebo Na_2O a jako kyselé složky chloridy, SiO_2 nebo P_2O_5 . Není bez zajímavosti, že teplota bodu tání samotného SiO_2 je vysoká (1450 °C).

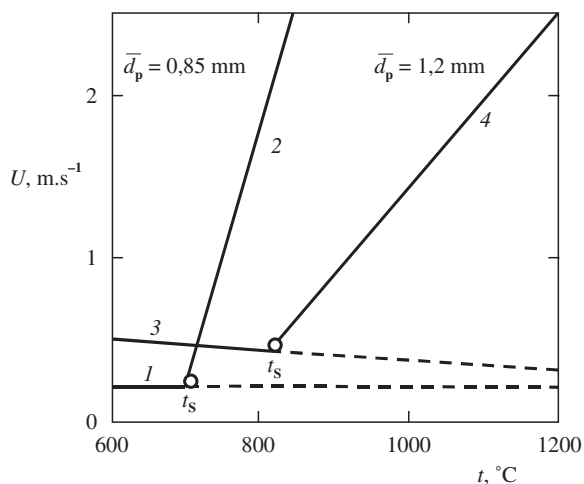
Draslík patří mezi základní živiny prakticky pro všechny rostliny. Udrží se ve velké míře v rostlinných tkáních a po jejich spálení zůstává v popelu. Tak např. popel z pšeničné slámy nebo z kůry stromů obsahuje více než 20 hm.% K_2O . Je tedy zjevné, že při spalování biomasy ve vrstvě křemenného písku jsou tendence k aglomeraci velmi silné. Jako schůdné řešení se nabízí např. společné spalování biomasy s uhlím.

Na to, zda v konkrétní vrstvě dojde k aglomeraci či nikoliv, má velmi silný vliv teplota. Pracovní teplota ve fluidní vrstvě se pro účinné spalování pohybuje obvykle kolem 850 °C. Je nutno si však uvědomit, že hořící částice mají většinou teploty

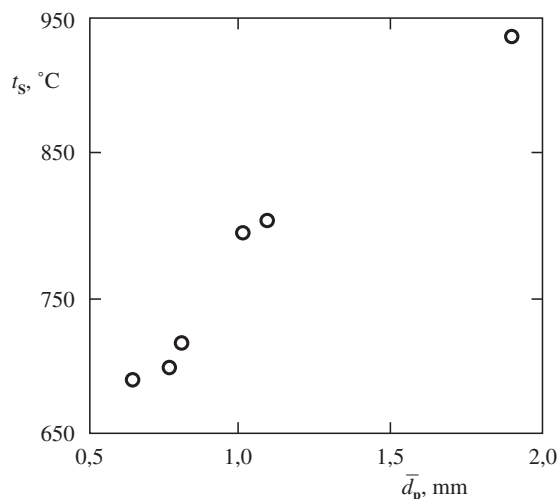
významně vyšší než je teplota vrstvy, a že o nástupu aglomerace rozhodují právě tyto teploty.

Detailní mechanismus aglomerace dosud není jasný, ale nepochybně se při ní uplatňuje řada jevů^{26–28}, jako částečné tavení (přítomnost i malých množství eutektik), plastická deformace, viskózní tok, molekulární difuze aj., které vyvolávají adhezivní síly mezi částicemi.

Existují tři rozdílné způsoby, jak určovat náchylnost vrstvy k aglomeraci: standardní stanovení tavitelnosti popela, sintrační test založený na měření pevnosti v tlaku popelových pelet a testy řízené aglomerace na laboratorním fluidním zařízení. Nejspolehlivější je třetí metoda, i když porovnání s výsledky získanými na zařízeních provozní velikosti chybí.



Obr. 5. Vliv teploty t a velikosti částic $\bar{d}_p$ na defluidaci tendence fluidní vrstvy popelu z uhlí²²; 1, 3 – prahová rychlost fluidace neaglomerujících částic U_{mf} ; 2, 4 – prahová rychlost fluidace / defluidace aglomerujících částic $U_{mf,s}$; (O) teplota počátku sintrování (aglomerace) částic t_s



Obr. 6. Dilatometricky změřené teploty počátku sintrování t_s popelu z uhlí jako funkce velikosti částic $\bar{d}_p$ (cit.²²)

Rozhodující vliv na teplotu prahu aglomerace mají chemické charakteristiky materiálu vrstvy a konkrétního paliva (popela) a z nich plynoucí fyzikálně-chemické interakce, jenž mohou vést k tvorbě snadno tavitelných eutektických směsí. V takových případech je účinek ostatních faktorů, jako je rychlost plynu nebo velikost částic, na prahovou teplotu aglomerace relativně slabý.

K nejsnáze tavitelným a tedy nežádoucím látkám, které se při spalování uhlí a biomasy mohou vyskytnout, patří chloridy, příp. sírany alkalických kovů a jejich eutektika a zejména eutektické směsi oxidů alkalických kovů s oxidem křemičitým (viz tabulka I). Náchylnost částic k aglomeraci lze snížit přidávkou vhodných materiálů do fluidní vrstvy. K nejúčinnějším patří látky schopné vázat alkalické kovy jako např. gibbsit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$), bauxit ($\text{AlO}(\text{OH})$), sillimanit (Al_2SiO_5), kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a další hlinitokřemičitanové jílovité minerály. Aglomeraci vrstvy je možno potlačit též přidávkou dolomitu ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) nebo vápence (CaCO_3). Jako inertní částice fluidních vrstev jsou vhodné materiály s nízkým obsahem přístupného SiO_2 jako gabro²⁹ (obsahuje minerály jako např. pyroxen, $\text{M}_2^{\text{II}}\text{Si}_2\text{O}_6$; amfibol, $\text{M}_7^{\text{II}}[(\text{Al}_2\text{Si})_4\text{O}_{11}](\text{OH})_2$, živce $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – KAlSi_3O_8 – $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ aj.), olivínový písek ($(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{SiO}_4$) a živce.

7. Závěr

Aglomerace částic je způsobena lepivostí jejich povrchů. Jestliže aglomerace není řízena tak kvalifikovaně, jako je tomu např. u některých fluidních sušáren, chování fluidní vrstvy se v důsledku aglomerace drasticky mění. Vrstva postupně degraduje a rychlost cirkulace vrstvy se zpomaluje, až se částice dostanou do klidového stavu, kdy plyn prochází kanály ve znehýbnělé vrstvě částic (defluidace).

Lepivost povrchu částic je vyvolána přítomností tekutin (vlhkost, tavenina) nebo sintrací tuhé fáze při zvýšených teplotách. Detailní mechanismus aglomerace není znám, ale v jejím průběhu se uplatňují jevy jako tvorba eutektických směsí, plastická deformace, viskózní tok, molekulární difuze aj. Do jisté míry lze aglomeračním tendencím ve fluidní vrstvě čelit vyšší hybností částic, tj. zvýšením rychlosti fluidačního plynu a volbou hrubších částic.

Aglomerační a defluidací procesy jsou aktuální i při fluidním spalování nebo zplyňování méněhodnotných uhlí či biomasy a jsou velmi citlivé na teplotu. Kritická teplota pro práh (počátek) aglomerace závisí především na chemické charakteristice materiálu vrstvy a paliva (popela). Například interakcemi mezi káliemi a některými křemičitými sloučeninami se na povrchu fluidovaných částic tvoří eutektické směsi s teplotou bodu tání nižší než je potřebná pracovní teplota vrstvy. Aglomerační tendence jsou dále posilovány dalšími faktory, jako je lokální redukční atmosféra či zvýšená teplota na povrchu reagujících (hořících) částic.

Nastupující aglomeraci ve vysokoteplotní vrstvě je možno potlačit přidávkou vhodných materiálů jako jsou dolomit, vápence a látky na bázi oxidu hlinitého. Mezi praktické materiály vrstvy odolné vůči aglomeraci patří různé přírodní aluminosilikáty s nižším obsahem oxidu křemičitého. Potíží s aglomerací při spalování biomasy se lze vyhnout společným spalováním s (neaglomerujícím) uhlím.

Seznam symbolů

a	přilnavost (adhezivnost) částic ve vrstvě
B	dotyková plocha částic, $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$
$c = (V_f/V_s) \cdot 100$	relativní objem kapaliny ve vrstvě, obj. %
$C = m_p \cdot v_p$	hybnost částice, $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$\bar{d}_p$	střední velikost částic, obvykle určená síťováním, m
f	funkce
g	tíhové zrychlení ($= 9,807$), $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
h	funkce v rovnici (I)
Δl	diference výšky (délky) nehybné vrstvy způsobené změnou teploty, m
l	výška vrstvy při normální teplotě, m
m_p	hmotnost částice, kg
ΔP	rozdíl tlaku, Pa
S	náchylnost (tendence) částic k aglomeraci
t	teplota, °C
t_s	teplota počátku sintrování, °C
U	mimovrstvová rychlost plynu v zařízení, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_{mf} = f(\text{Ar})$	prahová rychlost fluidace neadhezivních částic, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$U_{mf,s}$	prahová rychlost fluidace za podmínek, kdy se uplatňuje přilnavost částic, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
v_p	rychlost částice ve fluidní vrstvě, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
V_1	objem kapaliny přidané do vrstvy, m^3
V_s	objem částic ve vrstvě, m^3

Bezrozměrná kritéria

$$\text{Ar} = \bar{d}_p^3 \cdot g \cdot \rho_f \cdot (\rho_p - \rho_f) / \mu_f^2 \quad \text{Archimedovo kritérium}$$

Řecké symboly

δ	tloušťka adhezivního filmu kapaliny (taveniny) na částici, m
λ	poměr kohezních sil mezi částicemi ke třecím silám, vyvolaným vertikálním proudem plynu
μ_f	viskozita fluidační tekutiny (plynu), Pa.s, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
μ_l	viskozita kapaliny, Pa.s, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ_f	hustota fluidační tekutiny (plynu), $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ_p	hustota částice, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
τ	čas, s
τ_d	čas defluidace, s

Tato práce byla podpořena Grantovou agenturou ČR (grant č. 203/02/0002) a Grantovou agenturou Akademie věd ČR (granty č. 4072201 a 4072001).

LITERATURA

- Hartman M., Yates J. G.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 961 (1993).
- Hartman M., Coughlin R. W.: Collect. Czech. Chem. Commun. 58, 1213 (1993).
- Hartman M., Beran Z., Svoboda K., Veselý V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 60, 1 (1995).
- Agarwal J. C., Davis W. L.: Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 62 (67), 101 (1966).
- Gransden J. F., Sheasby J. S., Bergougnou M. A.: Chem. Eng. Prog. Symp. Ser. 66 (105), 208 (1970).

6. Hartman M., Svoboda K., Veselý V., Ziolkowski D.: Chem. Listy 81, 1233 (1986).
7. Gluckman M. J., Yerushalmi J., Squires A. M., v knize: *Fluidization Technology* (Keairns D. L., ed.), str. 395. McGraw-Hill, New York 1976.
8. Siegel J. H.: Powder Technol. 38, 13 (1984).
9. Beran Z., v knize: *Drying '92, Part B* (Mujumdar A. S., ed.), str. 1303. Elsevier, Amsterdam 1992.
10. Beran Z., Hartman M., Bednařík J., Koza F.: Užiténý vzor 3847 (1995).
11. Beran Z., Koza F.: Užiténý vzor 6906 (1997).
12. Pata J., Čárský M., Hartman M., Veselý V.: Ind. Eng. Chem. Res. 27, 1413 (1988).
13. Kuwagi K., Takano K., Horio M.: Powder Technol. 113, 287 (2000).
14. McLaughlin L. J., Rhodes M. J.: Powder Technol. 114, 213 (2001).
15. Geldart D.: Powder Technol. 7, 285 (1973).
16. Yates J. G.: *Fundamentals of Fluidized-Bed Chemical Processes*. Butterworths, London 1983.
17. Rietema K., Hoebink J.: Powder Technol. 18, 257 (1977).
18. Kai T., Takahashi T.: AIChE J. 43, 357 (1997).
19. Kai T., Kamei T., Takahashi T.: AIChE J. 44, 491 (1998).
20. Arena U., Mastellone M. L.: Chem. Eng. Sci. 55, 2849 (2000).
21. Levin E. M., McMurdie H. F., Hall F. P.: *Phase Diagrams for Ceramists*. American Ceramic Society, Ohio 1964.
22. Basu P., Sarka A.: Fuel 62, 924 (1983).
23. Vuthaluru H. B., Linjewile T. M., Zhang D., Manzoori A. R.: Fuel 78, 419 (1999).
24. Lee J.-K., Gu J.-H., Kim M.-R., Chun H.-S.: J. Chem. Eng. Jpn. 34, 171 (2001).
25. Tardos G., Pfeffer R.: Powder Technol. 85, 29 (1995).
26. Skrifvars B.-J., Hupa M., Backman R., Hiltunen M.: Fuel 73, 171 (1994).
27. Skrifvars B.-J., Öhman M., Nordin A., Hupa M.: Energy Fuels 13, 359 (1999).
28. Öhman M., Nordin A.: Energy Fuels 12, 90 (1998).
29. Mann M. D., v knize *Circulating Bed Technology VII* (Grace J. R., Zhu J., de Lasa H., ed.), str. 645. Can. Soc. Chem. Eng., Ottawa 2002.

M. Hartman, O. Trnka, K. Svoboda, and V. Veselý
(Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): Agglomeration of Particles and Defluidization Phenomena in the Fluid Bed

Fluidized-bed reactors can be employed in various thermal processes like combustion, gasification or pyrolysis aimed at gaining energy or material recovery. Stable long-term operations can be plagued with particle agglomeration which can dramatically degrade the quality of fluidization. The stickiness of particles mainly depends on chemical interactions between the bed material and the fuel. Although the agglomeration and defluidization of beds of sticky particles are well-reproducible phenomena, their mechanisms are not fully understood yet. It appears that processes such as plastic deformation, viscous flow, molecular diffusion, etc., develop adhesive forces between particles bringing about their agglomeration that can eventually lead to defluidization. The agglomeration and defluidization processes are very sensitive to temperature. At usual combustion temperatures, the mineral residue of a fuel (e.g., alkalis-containing ash) reacts with inert bed particles (e.g., silica sand) forming mixed oxides and corresponding low-melting-point eutectics on the surface of particles. The factors that enhance the formation of agglomerates include local reducing conditions and high temperature on the surface of the burning fuel particles. When planning a high-temperature operation with materials prone to agglomeration, the phenomena of cohesion and defluidization should carefully be observed in small-scale tests. The tendency of a bed to agglomerate can be reduced or minimized by additives such as dolomite, limestone, kaolin and other clays or using low-silica bed materials.