

流体力化学概念的提出与定义

湛含辉¹, 罗彦伟¹, 龙小兵², 张晶晶¹, 彭春来¹

(1.湖南工业大学 环保研究所, 湖南 株洲 412008; 2.湖南株洲化工集团有限责任公司, 湖南 株洲 412004)

摘要: 含有微量化学药剂的固液两相流体广泛存在于工业生产领域中, 在该两相流体体系中, 药剂的充分分散、与颗粒发生有效接触碰撞、以及保证有充分的接触时间就显得相当重要, 而流体剪切条件对上述过程影响很大, 把流体剪切条件的这种影响称为流体力化学效应。在介绍流体力化学概念提出的同时, 对流体力化学给出了较为严格的定义, 同时对其初步研究及应用领域进行了简单综述。

关键词: 固液两相流体; 流体剪切条件; 化学反应速率; 流体力化学效应

中图分类号: R318.08

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2007)03-0030-05

The Definition and Proposition of Fluid Force Chemistry

Zhan Hanhui¹, Luo Yanwei¹, Long Xiaobing², Zhang Jingjing¹, Peng Chunlai¹

(1.Environmental Protection Research Institute, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China;

2.Hunan Zhuzhou Chemical Industry Group Co. Ltd, Zhuzhou Hunan 412004, China)

Abstract: Solid-liquid of two-phase flow with tiny chemical reagent is popular among industry production area, in which the dispersion of chemical reagent that having effective collision with colloid particle as well as enough contact time are quite important. The fluid shear condition has much influence on the above process. Such influence is also called fluid force chemistry effect. The concept of fluid force chemistry is illustrated, and a quite rigid definition is brought forward. In addition, the initial study and applying field are briefly introduced.

Key words: solid-liquid two-phase flow; fluid shear condition; reaction rate; fluid force chemistry effect

0 引言

固液两相流体广泛存在于工业生产中, 其中含有微量化学药剂的固“液”两相流体也十分普遍, 该固“液”两相流体中常伴随有“表面物理化学效应”发生, 即在该两相流体中, 微细颗粒与微量药剂发生物理化学反应, 或者表面带有活性的颗粒之间发生物理、化学吸附。如: 水处理混凝沉降过程中微细颗粒与絮凝药剂的作用; 矿物浮选过程中浮选药剂与目的矿物的作用; 水煤浆制备过程中亲水性稳定剂与煤粒表面的作用; 石油钻井液配制过程中添加剂与粘土矿物的作用; 有害物质吸附分离过程中有害物质与吸附剂表面的作用; 化学沉淀结晶反应中晶核形成和生长的过

程; 用化学沉淀法制备纳米粒子的过程; 纳米材料制备过程中分散剂与纳米粉体的作用过程等。

在这些固“液”两相流体工业生产领域中, 由于“液”相中含有的化学药剂甚微(百分之几到万分之几), 要使“表面物理化学效应”完全、迅速地发生(即微量化学药剂充分分散、与颗粒充分接触碰撞以及发生有效接触碰撞), 生产经验和一些实验研究表明, 需要合适的流体剪切条件, 即合适的流体剪切条件, 可以获得高效率的“表面物理化学效应”, 从而使反应时间缩短、成本降低、提高企业生产效率和经济效益。因此, 研究流体剪切条件对该反应体系的作用机理, 对完善上述固“液”两相流体工业生产领域体系的反应彻底性以及提高它们的反应效率有着重要的实际意

收稿日期: 2007-03-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50574111)

作者简介: 湛含辉(1961-), 男, 湖南汨罗人, 湖南工业大学教授, 博士后, 主要从事水处理技术及设备的研究和开发工作。

义, 同时对该领域企业生产效率和经济效益的提高也有重要意义。

1 流体力化学效应的提出

“流体力化学”这一术语是作者在研究流体剪切力在混凝反应、煤浮选、活性污泥法净化水等方面应用取得成果的基础上, 基于机械力化学提出的。

1.1 机械力化学的概念及发展

机械力化学是化学领域中的一个分支, 是研究机械力作用下物质的物理化学变化的一门学科。有关机械力化学的概念是在20世纪初W.Ostwald^[1, 2]从分类学的角度第一次提出来的, 他强调该学科是以机械方式诱发化学反应的学科。当时只是从化学分类学的角度提出这一概念, 对机械力化学的基本原理还不是很清楚。自1951年起, K.Peters^[3]等人开始了机械诱发化学反应的研究, 并在1962年第一届欧洲粉碎会议上正式发表了“机械力化学反应”的论文, 详细论述了粉碎技术与机械力化学的关系、机械化学的发展历史以及已取得的一些成果, 明确指出了机械力化学反应是机械力诱发的化学反应, 强调了机械力的作用, 同时还指出机械力包含范围是广泛的, 既可以是粉碎过程中所施加的作用力, 又可以是一般的机械压力、摩擦力, 还可以是液体和气体冲击波作用所产生的压力。

1952年, Smakal应用“机械力活化作用”来描述在机械力作用下, 物质化学反应性增强而没有物质变化的过程^[4, 5]。1990年, A.Z.Juha'sz^[6]认为, 机械力化学是固体颗粒在机械能的作用下, 由变形、缺陷和解离等引起物质在结构、物理—化学性质以及化学反应性等方面的变化。1991年, K.Tacoba更加系统地论述了机械力化学的原理、工艺及其应用, 使其成为一门新兴的学科^[5]。同年, 国际机械力化学会正式成立, 从此机械力化学研究逐步进入一个全新的局面, 由此使得机械力化学成为一门专门的学科。

1.2 流体力化学效应的提出

湛含辉^[7, 8]在研究混凝机理时提出“絮凝剂在混合阶段, 即药剂的分散以及与颗粒的接触发生(物理化学)作用阶段, 水力条件(流体动力)——力的因素很重要, 把这种作用称之为流体力化学作用, 也就是说流体力化学效应存在”。

在化工工艺领域, 经常发现在化工反应初始阶段, 给流体施加适当的剪切后, 工艺后续处理效果得到明显改善, 这就是宏观上的流体力化学效应; 微观上的流体力化学认为流体中加入药剂后, 在初始阶段, 施加适当的流体剪切条件, 其实质是改善或加快了流体中物质发生的物理、化学变化的进程, 或者是改变了物质发生的物理、化学变化, 这种作用即为流体力化学效应。

2 流体力化学的定义及研究内容

2.1 流体力化学的定义

固液两相流体中加入微量化学药剂后会发生如下复杂反应过程: 药剂在流体中的扩散并与流体混合的过程、部分药剂发生水解反应的过程、药剂与胶体颗粒发生物理化学作用的过程, 与药剂作用后的胶体颗粒间发生的物理化学反应的过程等等。流体(剪切)条件诱发这些反应过程中的某一阶段或同时几个阶段发生的物理化学变化, 或流体(剪切)条件加快了物理化学反应速率, 我们称之为流体力化学。

严格地说, 流体力化学是流体剪切条件对药剂与胶体颗粒或颗粒之间发生的物理化学作用的影响以及交互作用规律。

2.2 流体力化学的内容

流体力化学包括两层含义, 即“流体力”(即流体剪切条件)因素和“化学”因素两方面内容。下面从这两方面对其进行阐述。

2.2.1 流体力化学中的“流体力”因素

流体剪切条件因素由流场分布、流体剪切力大小与分布和作用时间3个因素来表征。

1) 流场分布 碰撞理论认为, 物质间发生化学反应的必要条件是它们之间首先必须接触碰撞。显然, 接触碰撞的次数(频率)越多(高), 物质间能发生化学反应的几率越大, 而固液两相流体中药剂与胶体颗粒或颗粒之间的碰撞频率取决于流场分布。

流场是物质碰撞的场所, 合适流场可以使物质间发生大量接触碰撞。流体力化学中所说的流场主要是指可控操作的“二次流”流场, 如图1所示。

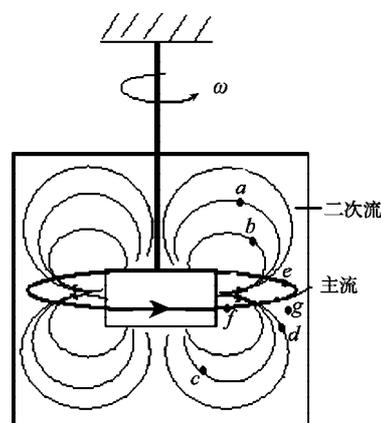


图1 二次流场示意图

Fig. 1 The schematic diagram of second flow field

图1为圆筒形搅拌槽中的二次流场示意图, 从图中可以看出, 处于二次流场流线上a、b、c、d点的胶体颗粒和主流场流线上e、f点的胶体颗粒, 由于离心力、重力等惯性作用, 使它们脱离流场流线, 经过一

段时间后在容器中的 g 点处相接触碰撞。由于主流场和二次流场的分布比较规则, 几乎占满了整个容器空间内, 由此可以推断, 位于主流场和二次流场的胶体颗粒在惯性力的作用下在整个容器空间内每时每刻都能发生接触碰撞。所以, 在二次流场下, 胶体颗粒能够达到最大程度的碰撞频率; 再者, 二次流场是可以人为控制的, 因此能够用来为生产服务。

2) 流体剪切力大小及分布 碰撞理论认为: 并不是反应物分子间的每次碰撞都能起反应, 只有反应物分子间的碰撞是有效碰撞时, 即反应物分子必须具有超过某一数值的内部能量, 同时反应物分子间的碰撞取向必须适当, 反应物分子间才会发生反应。因此, 药剂与颗粒或颗粒之间发生反应不但要接触碰撞, 而且要发生有效接触碰撞。

对流体力化学的主要研究对象——由胶体颗粒与药剂组成的反应体系来说, 药剂要想与颗粒接触碰撞发生物理化学作用, 必须克服一定的能垒阻力。这里所说的能垒包括两方面内容: 一方面, 由于颗粒的荷电性使颗粒周围被一层水分子所包围, 形成一层水化膜, 掩盖了固体表面可与药剂发生物理、化学作用的活性部位。大量实验表明, 水化膜中的水分子比较定向排列, 使水化膜表现出一定弹性, 成为药剂与颗粒接近发生作用的机械阻力。另一方面, 指发生化学反应所必须克服的阻力。由于化学反应是胶体颗粒表面与药剂间的化学键力起作用的结果, 因此, 要发生化学反应必须形成新的化学键。而化学成键, 就意味着药剂与颗粒发生电子云重叠。由于电子云重叠, 会表现出一定的斥力。因此, 要想发生化学成键, 必须有抵制这种斥力的能量, 即克服这种能垒所需的能量。

在没有外界提供能量的条件下, 药剂与颗粒克服这种能垒发生作用是靠布朗热运动来实现的。由于布朗运动非常缓慢, 因此作用所需时间很长, 而适当的流体剪切力可以给反应体系提供一定的能量, 可能会加快克服能垒的进程, 进而加快反应的发生, 甚至诱发反应的历程发生改变。

流体的流动有层流和湍流两种流态。雷诺数是表征流体的流动状态, 雷诺数越大, 表明流体流动的紊动越大。当雷诺数达到某一临界值时, 流体流动处于湍流状态, 这时主流流动过程中会引起次流。如果流场按主流和次流区分的话, 则有主流场和次流场之分。所以, 雷诺数在一定程度上也可以用来表征次流流动的紊乱度。雷诺数的表达式如下:

$$Re = \frac{\rho v d}{\mu}, \quad (1)$$

式中: ρ 为流体的密度; μ 为流体的粘性系数; v 为流体的运动粘性系数; d 为管道直径。

如果次流流动杂乱无章、不规则, 此时的流体剪

切力不能很好控制, 但二次流的流动是比较有组织、有序的, 可以有效控制剪切力的大小。

3) 作用时间 这里的作用时间包括两部分: 一是两个反应物质间发生反应所需的时间, 另外一部分是整个体系中的物质完全反应所需的时间。

物质间发生反应需要一定的时间, 系统所有物质彻底反应所需时间也与流场和流体剪切力密切相关, 只有发生大量的有效接触 (即合适流场和流体剪切力), 才能大幅度缩短所有颗粒发生彻底反应的作用时间, 从而提高反应效率。

胶体颗粒间要发生反应, 不但要接触碰撞, 而且要保证碰撞必须是有效碰撞。对一个反应体系来说, 大量物质发生反应, 就要发生大量的有效碰撞, 这就需要一定的时间, 以保证反应的彻底性。在常规条件下 (不考虑控制流场和流体剪切力), 由于碰撞效率不能达到最多, 而且还不能保证最大程度地发生有效碰撞, 即不能最大限度地利用能耗, 使得反应物彻底反应所需的时间就很长, 造成效率低下; 而在上述二次流场和适当的流体剪切力条件下 (二次流场保证了所有胶体颗粒间的最大程度碰撞频率, 同时适当的剪切力保证了它们之间的碰撞为有效碰撞), 能最大限度地利用能耗, 也就能使所有胶体颗粒发生彻底反应的作用时间大幅度缩短, 从而提高了效率。

特别地, 在工业生产中连续操作的槽式反应器内, 反应彻底性是个问题。这是因为连续操作的槽式反应器中, 从物料进入反应器被分散后, 其中有些物料粒子在反应器内停留了很短时间而未参与反应就可能离开反应器, 而另外一些物料粒子在反应器内虽然发生了反应却可能停留较长时间后才离开反应器, 造成反应不彻底, 导致工业生产中资源的浪费。因此, 为了使进入连续反应槽内的反应物料尽可能地发生反应, 且反应后尽快排出反应槽, 应该使反应在二次流流场分布和合适大小的流体剪切力条件进行, 只有这样才能大幅度缩短反应时间, 提高反应效率。

流体剪切力的作用时间 t 与反应效率 η 的关系可以用方差 σ 分析来表示, 如图 2。

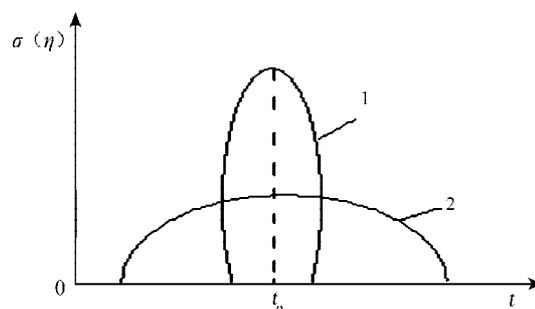


图 2 平均作用时间与反应效率的方差分析

Fig. 2 The analysis of variance between the average reaction time and reaction efficiency

图中的 t_0 表示反应彻底时流体剪切力的平均作用时间。当流体剪切力的作用时间集中落在 t_0 时, 此时的方差 σ 较小, 反应效率 η 较大, 如曲线 1 所示。如果流体剪切力的作用时间选在 t_0 比较大的范围内时, 方差 σ 比较大, 反应效率 η 较小。所以, 为了提高反应效率, 作用时间应选在平均时间的最小范围内。

2.2.2 流体力化学中的“化学”因素

流体力化学中的“化学”不仅仅指反应物之间的化学反应, 也包含有物理反应。所以, 在某种程度上来说, 流体力化学的“化学”因素是一种广义的化学反应。

通常, 流体力化学中的药剂指能与颗粒或另一种化学药剂发生反应的化学药剂。颗粒指流体中具有一定体积, 并且其表面具有物理活性或化学活性的胶体颗粒。具体说来, 流体力化学包括以下几个方面。

1) 诱发胶体颗粒表面物理化学性质的变化

①胶体颗粒表面水化膜的变化; ②胶体颗粒粒径和比表面积的变化; ③胶体颗粒表面电性的变化; ④胶体颗粒表面活性的变化。

2) 诱发药剂本身发生的物理化学反应

①药剂水解产物的变化; ②药剂分散性能的变化。

3) 诱发药剂与颗粒间发生物理化学反应

①作用后颗粒表面电性发生变化; ②发生反应所需活化能的变化。

4) 诱发与药剂作用后表面带有活性的胶体颗粒与胶体颗粒之间的物理化学反应

①反应产物外貌特征的变化; ②反应产物性能的变化。

综上所述, 流体力化学的主要研究内容是流体剪切条件(流场分布、剪切力大小、作用时间)因素, 药剂与颗粒之间的物理化学反应, 或颗粒与颗粒以及药剂与药剂间的物理化学反应, 交互作用规律。

3 流体力化学效应现象存在的领域及研究进展

1) 水处理领域中的“流体力化学现象”——对絮凝沉降效果的影响

唐海香^[9]等通过改变动力学因素对煤泥水进行絮凝沉降试验, 发现适当的搅拌强度和搅拌时间有利于絮凝剂和凝聚剂的混匀及絮团的形成, 提高絮凝效果。搅拌强度过低, 颗粒的接触碰撞几率小, 絮凝速度下降; 搅拌强度过高, 颗粒的有效碰撞几率降低, 且絮团粒度减小; 另外, 搅拌强度不同, 最佳的搅拌时间亦不同。

李冬梅^[10]等研究了絮凝条件对絮体分形结构的影响, 发现不合适的絮凝条件将导致絮体分形构造疏松

脆弱, 分形维数值低; 絮凝条件合适时, 絮体分形结构处于最佳状态, 该状态下的絮体具有粒径较大、沉速快、有效质量密度高、粒度分布均匀, 分形维数值最高的特点; 而且, 由静沉实验测得浑液面沉速高, 上清液余浊也低, 泥砂絮体分形结构达最佳时的混凝性能、沉降性能与结构密实性均较理想。

2) 浮选领域中的“流体力化学现象”

曾克文^[11]在研究浮选矿浆紊流强度对矿物浮选的影响实验中发现, 浮选机槽内矿浆紊流强度是影响浮选的主要因素。紊流强度高, 萤石最大浮选粒度下降, 脱附概率增大, 是造成萤石矿化不良的根本原因。降低紊流强度, 有利于磁选精矿反浮选脱除萤石。

3) 沉淀与结晶领域中的“流体力化学现象”

支红军^[12]在研究高密度活性氢氧化镍的研究中认为, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒的粒径与搅拌强度有关。当搅拌装置一定时, 随着搅拌强度的提高, 所得到的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 颗粒较细。

焦小燕^[13]等在碳酸氢钠沉淀镧及碳酸镧的结晶过程研究中, 研究了不同加料比 ($\text{HCO}_3^-/\text{La}^{3+}$) 时搅拌对反应产物外观形貌的影响。从实验结果发现, 搅拌对碳酸镧的沉淀和陈化结晶过程有明显的影响, 表现为低配比区域的结晶速度减小, 高配比区域的结晶速度加快, 同时也发现搅拌对结晶产物的物性, 特别是产品的外观形貌有显著影响。

宋元军^[14]等认为搅拌对晶体生长同样会产生影响, 因为搅拌速度势必会影响溶质的扩散速率及表面反应速率。

4) 吸附领域中的“流体力化学现象”

杨爽^[15]等在研究水质和搅拌速率对天然沸石铵离子交换平衡的影响实验中发现, 在相同浓度的氯化铵溶液中, 改变搅拌速度也会导致控制步骤的改变。搅拌越快, 溶液流速越大, 越倾向于粒内扩散控制; 反之, 则倾向于液膜扩散控制。

5) 其它领域中的“流体力化学现象”

康树丽^[16]等在关于水煤浆的储存与搅拌中指出, 搅拌对水煤浆的储存很重要。孙建宏^[17]等在研究剪切作用对头孢菌素 C 发酵的影响中发现, 剪切力作用对头孢菌素 C 发酵水平的影响很大, 通过实验总结出对于种子罐和处于生长期的菌丝体搅拌叶末端线速度不易超过 7 m/s。对于生长期呈节孢子状态的菌体以 7.5 m/s 的末端线速度为宜。

季光明^[18]等研究搅拌速率对纳米 ZnO 分散的影响时认为, 为了使 ZnO 团聚体得到有效的分散, 在整个分散过程中应始终保持较高的搅拌速度, 靠机械作用使团聚体尽可能充分地分散在介质中, 即分散剂分子包围在颗粒表面, 使颗粒之间尽可能避免接触。

由此可见, “流体力化学”存在很多领域中, 其条

件的控制对很多领域的生产和研究起着十分重要的作用。因此,开展流体力化学的研究显得很有必要。

4 流体力化学研究展望

所有上述现象都是流体力化学现象存在的有力见证,这些研究都指出了搅拌(流体剪切条件)对药剂与胶体颗粒以及颗粒之间发生的反应有较大影响,并试图从各方面分析产生影响的原因。然而,这些都是宏观现象上的认识,是定性方面的研究,并没有对流体剪切条件以及与发生的反应的交互作用规律进行系统的、定量的研究,这在很大程度上限制了流体剪切作用规律在实际生产中的应用。

此外,作者本人不仅提出了“流体力化学”概念,而且充分意识到了这一现象在工业生产中的重要作用,并利用已取得的研究结果研发了工业应用中的水处理,以及浮选煤方面的新型设备,运行效果比传统的设备都有所提高。但是,由于流体力化学涉及的范围比较广泛,其作用机理比较复杂,研究其机理还需投入更大的人力、物力。因此,流体力化学作用机理的研究希望能够得到广大学者的重视。

参考文献:

- [1] Bertran F. Mechanochemistry: an overview[J]. *Pure Appl Chem*, 1999, 71(4): 581-597.
- [2] Oatwald W. *Handbuch der Allgenmeinen Chemie (Vol.1)* [M]. Leipzig: Akad. Verlagsanstalt, 1919.
- [3] Perers K. Mechanochemische reaktionen[J]. *Symposition Zerkleinern*, 1962, 43(5): 78-98.
- [4] 李 冷, 曾宪滨. 粉碎机械力化学的进展及其在材料开发中的应用[J]. *武汉工业大学学报*, 1993, 15(1): 23-26.
- [5] 曾 凡, 胡永平. *矿物加工颗粒学* [M]. 北京: 中国矿业大学出版社, 1995: 153-177.
- [6] Juha'sz A Z, Opoczky L. Mechanical activation of minerals by grinding pulverizing and morphology of particles[M]. Ellis: Ellis Ellis Horwood Iimitep Publishers, 1990.
- [7] 湛含辉, 张晓琪, 湛雪辉. 无机絮凝剂混凝机理中的力化学因素[J]. *选煤技术*, 2005(1): 1-6.
- [8] 湛含辉. 混凝(沉降)反应的实验最新成果与研究方向[J]. *选煤技术*, 2004(2): 10-13.
- [9] 唐海香, 庞鼎峰, 吴大为. 动力学因素对煤泥水絮凝沉降效果的影响[J]. *煤炭工程*, 2006(8): 78-80.
- [10] 李冬梅, 施 周, 梅 胜, 等. 絮凝条件对絮体分形结构的影响[J]. *环境科学*, 2006, 27(3): 488-492.
- [11] 曾克文, 余永富. 浮选矿浆紊流强度对矿物浮选的影响[J]. *金属矿山*, 2000(9): 17-20.
- [12] 支红军. 高密度活性氢氧化镍的研究[J]. *新疆有色金属*, 2003(1): 25-27.
- [13] 焦小燕, 罗贤满, 杨宇俊, 等. 碳酸氢钠沉淀镧及碳酸镧的结晶过程研究[J]. *稀有金属与硬质合金*, 2001, 145: 4-8.
- [14] 宋元军, 黄玉东, 黎 俊. 2-氯-4, 6-二硝基间苯二酚的结晶动力学研究[J]. *化学与黏合*, 2006, 28(2): 71-73.
- [15] 杨 爽, 吴志超. 水质和搅拌速率对天然沸石铵离子交换平衡的影响[J]. *水处理技术*, 2005, 31(9): 29-32.
- [16] 康树丽, 刘薇华. 水煤浆的储存与搅拌[J]. *煤炭工程*, 2006(7): 17-18.
- [17] 孙建宏, 陈少法, 李根清. 剪切作用对头孢菌素C发酵的影响[J]. *黑龙江医药*, 2006, 19(2): 104-106.
- [18] 季光明, 陶 杰. 偶联剂对纳米 ZnO 粒子在聚丙烯中的分散性影响[J]. *南京航空航天大学学报*, 2004, 36(2): 262-266.