

刘敏, 湛含辉, 湛雪辉, 等. 2009 混凝过程中铝盐水解聚合反应平衡的流体动力学控制 [J]. 环境科学学报, 29(9): 1911-1917

Liu M, Zhan H H, Zhan X H, *et al*. 2009. Fluid dynamic control of hydrolysis reaction equilibrium of Al salts in the coagulation process [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 29(9): 1911-1917

# 混凝过程中铝盐水解聚合反应平衡的流体动力学控制

刘敏<sup>1</sup>, 湛含辉<sup>1\*</sup>, 湛雪辉<sup>2</sup>, 戴玉春<sup>1</sup>

1 湖南工业大学包装与材料学院环保研究所, 株洲 412007

2 长沙理工大学化学与环境工程学院, 长沙 410076

收稿日期: 2008-11-23 修回日期: 2009-03-09 录用日期: 2009-06-15

**摘要:** 为了明确混凝过程中搅拌剪切等动力学因素对铝盐水解聚合反应平衡的影响, 采用配制模拟水样作为混凝水系, 用 Fe<sub>4</sub>Non 逐时络合比色法对水解产物形态进行表征, 并将获取结果与用去离子水组成的纯净水系获取的结果进行对比分析. 同时, 研究了模拟混凝水系中搅拌剪切条件对铝盐水解反应产物形态分布的影响, 考查了铝盐的碱化度和模拟混凝水系的 pH 值对混凝体系中搅拌剪切条件作用于铝盐水解产物形态分布的影响, 并提出了体系搅拌剪切条件影响混凝水系中铝盐水解反应平衡的作用机理. 结果表明, 混凝过程中的铝盐水解产物形态分布明显受到体系搅拌剪切条件的影响, 并且随着混凝水系中铝盐水解程度的增大和转化率的提高, 铝盐的水解产物形态分布受到反应体系中搅拌剪切条件的影响加大.

**关键词:** 搅拌剪切条件; 混凝体系; 铝盐水解; 扩散控制过程

文章编号: 0253-2468(2009)09-1911-07 中图分类号: X131 文献标识码: A

## Fluid dynamic control of hydrolysis reaction equilibrium of Al salts in the coagulation process

LIU Min<sup>1</sup>, ZHAN Hanhui<sup>1\*</sup>, ZHAN Xuehui<sup>2</sup>, Dai Yuchun<sup>1</sup>

1 College of Packaging and Materials Research Institute of Environmental Protection, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007

2 Institute of Chemistry and Environment Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410076

Received 23 November 2008; received in revised form 9 March 2009; accepted 15 June 2009

**Abstract** To identify the effects of kinetics factors such as stirring and shearing on Al salts hydrolysis reaction equilibria, simulated water samples are used as a coagulation water system, and Al hydrolysis species distribution is characterized by A+Fe<sub>4</sub>Non timed complex-colorimetry. The results from coagulation systems are compared with ones from pure water systems composed of deionized water. The effects of stirring and shearing force on Al hydrolysis species distribution in coagulation systems are investigated. B values of Al salts and pH of coagulation systems are also explored to understand their effects on Al hydrolysis species distribution under stirring and shearing forces. The results show that the Al hydrolysis species distribution is obviously affected by stirring and shearing conditions in coagulation systems. And the effects of stirring and shearing force on Al hydrolysis species distribution increases constantly with the increasing in degree of hydrolysis. A reaction mechanism is suggested based on stirring and shearing forces acting on Al hydrolysis reaction equilibria in coagulation systems.

**Keywords** stirring and shearing conditions; coagulation system; Al salts hydrolysis; diffuse control process

### 1 引言 (Introduction)

已有研究表明, 混凝过程中无机铝盐的水解产物形态是决定水体胶体颗粒能否相互聚集成粗大的絮体颗粒并迅速沉降的重要先决条件而水解聚合产物形态对负电荷胶体颗粒表面的专属吸附电

中和脱稳作用也具有重要的影响 (Tang 1990). 凝聚混凝效率在很大程度上也取决于混凝过程中无机铝盐的水解产物形态分布特征. 因此, 研究混凝过程中的铝盐水解产物形态分布特征, 尤其是在混凝剂投加后最初几秒钟内絮凝剂在化学动力学与湍流流体力学混合条件下的形态转化以及电中和 /

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20876037)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 20876037)

作者简介: 刘敏 (1963-), 女, 副教授, E-mail: Liu\_minzz@sina.com; \* 通讯作者 (责任作者), E-mail: Zhanhhh@263.net

Biography: LIU Min (1963-), female, associate professor, E-mail: Liu\_minzz@sina.com; \* Corresponding author, E-mail: Zhanhhh@263.net

吸附、脱稳作用过程 (Luan *et al.*, 1997), 对于认识和理解混凝过程作用机理极为重要。

已有文献 (Hu *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2004) 对铝盐在混凝体系中的水解反应形态分布进行了相关研究。文献 (Zhan *et al.*, 2005; Wang *et al.*, 2001) 对搅拌剪切对铝盐水解形态与颗粒物的吸附效率和聚并絮凝效率的影响进行了集中研究, Wang 等 (1999) 研究了搅拌剪切方式对 Al-Ferron 法测定铝形态分布结果的影响。而对于搅拌剪切条件对铝盐水解反应平衡的影响的研究相对较少, 尤其是在混凝过程中搅拌剪切条件对铝盐水解产物分布影响的研究还未见报道。仅有文献 (Luan *et al.*, 1995) 提到,  $A_{13}$  浓度为  $3.34 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $B = 2.0$ , 搅拌速度降低 2.5 倍时,  $A_{13}$  降低约 25%,  $A_{13}$  升高 18%。因此, 本文从铝盐水解反应所处的水系组成、pH 条件和铝盐的碱化度等方面, 研究了模拟混凝水系中搅拌剪切条件对铝盐水解产物形态分布的影响。以便为给水生产和污水处理中混凝过程优化和混凝设备的开发提供参考。

## 2 材料与方法 (Materials and methods)

### 2.1 PAC 的制备

聚合铝的制备采用实验室常温滴碱方式。首先将 48.3g 分析纯  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  溶解于去离子水中经标定制备成  $0.4 \text{ mol L}^{-1}$  的贮备液。而后移取 50mL 上述贮备液于 250mL 锥形瓶中, 并用适量去离子水加以稀释, 在磁力搅拌机快速搅拌下, 缓慢滴加  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  NaOH。所加碱量随预定碱化度  $B$  值不同而不同, 最后总铝浓度为  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ 。所有样品制备完成后, 熟化 1 周后应用 Ferron 逐时络合比色法用 T-1901 紫外可见分光光度计 (北京普析通用仪器有限公司) 进行形态表征, 同时用雷磁 PHS-25 数字 pH 计酸度计进行 pH 值的测定, 所得结果列入表 1 中。

表 1 铝盐的形态表征

Table 1 Speciation characterization of Al salts

样品	$B$ 值	$A_{13}$	$A_{12}$	$A_{11}$	pH
PAC0	0	85.3%	9.4%	5.3%	3.18
PAC10	1.0	33.0%	35.7%	31.3%	3.45
PAC15	1.5	21.3%	43.5%	35.2%	3.68
PAC20	2.0	6.5%	56.5%	37.0%	3.79
PAC25	2.5	1.3%	50.0%	48.7%	4.37

### 2.2 混凝水系和纯净水系的配制

为了比较在不同水系环境中搅拌剪切条件对

铝盐水解形态分布的影响, 选择两种组成不同的水系作为代表开展研究。一种是由去离子水组成的纯净水系, 另一种是由  $NaHCO_3$  和  $NaNO_3$  组成的混凝水系。后者所代表的弱酸盐类物质具有一定调节体系 pH 的缓冲功能, 而前者没有, 两者对体系 pH 控制上的差异会引发铝盐水解产物分布上的差异, 以此考察在不同水解反应环境中搅拌剪切条件对铝盐水解形态分布的影响。

实验过程中用到的纯净水系用去离子水配制, 而混凝水系的配制如下: 在适量的去离子水中, 加入一定量  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  的  $NaNO_3$  和  $NaHCO_3$  溶液, 使  $NaNO_3$  和  $NaHCO_3$  浓度分别为  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 。在实验过程中用 NaOH 和 HCl 溶液 ( $0.1 \text{ mol L}^{-1}$ ) 调节实验所需的 pH 值。

### 2.3 实验方法

2.3.1 混凝水系和纯净水系中搅拌剪切条件对铝盐水解产物形态分布的影响 将  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $B = 0$ ) 的铝盐加入到 6 份 pH = 6.5 的混凝水系中, 加入时采用 D2004W 电动搅拌器控制不同的搅拌速度对其进行搅拌剪切, 搅拌剪切 2min 后取样, 采用 Ferron 逐时络合比色法测定铝盐的水解产物形态分布。其中, 搅拌速率设定为 0, 40, 100, 250, 400 和  $600 \text{ r min}^{-1}$ 。将混凝水系换成纯净水系, 重复上述实验过程, 得到在纯净水系中不同搅拌剪切条件下铝盐的水解产物形态分布。

2.3.2 混凝水系中搅拌剪切条件对不同  $B$  值铝盐水解产物形态分布的影响 将  $B = 0$  和  $B = 1.0$  的铝盐分别投到 pH = 6.5 的混凝水系中, 在搅拌剪切速率为 0, 40, 100, 250, 400 和  $600 \text{ r min}^{-1}$  时搅拌剪切 2min, 取样用 Ferron 逐时络合比色法测定其中铝水解产物形态分布。

2.3.3 混凝水系中搅拌剪切条件对不同 pH 条件下铝盐水解形态分布的影响 将  $B = 0$  的铝盐分别投入到 pH = 6.5 的一组混凝水系中, 在搅拌剪切速率为 0, 40, 100, 250, 400 和  $600 \text{ r min}^{-1}$  作用下搅拌剪切 2min, 取样后用 Ferron 逐时络合比色法测定其中各水解产物形态分布。将另一组混凝水系 pH 调为 8.3 重复上述实验过程, 测定铝盐在其中的水解产物形态分布, 并将实验结果与前一组的结果进行对比。

2.3.4 不同  $B$  值的铝盐在混凝水系和纯净水系中水解产物分布的比较 将浓度为  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $B = 0, 1, 0.5, 2.0$  和  $2.5$ ) 的铝盐分别加入 200mL

( $\text{pH} = 6.5$ ) 的混凝水系中, 在搅拌剪切速率为  $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时搅拌  $2 \text{ min}$  取样后用 Ferron 逐时络合比色法测定其水解产物形态分布. 将上述铝盐分别加入纯净水系中, 重复上述实验过程, 测定不同  $B$  值的铝盐在纯净水系中水解产物形态分布, 并与混凝水系中的产物分布进行对比.

### 3 结果 (Results)

#### 3.1 混凝水系和纯净水系中搅拌剪切条件对铝盐水解形态分布的影响研究

将  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} B = 0$  的铝盐分别加入到 6 份组成成分和  $\text{pH}$  条件完全相同的混凝水系中, 在不同的搅拌剪切条件下发生水解反应, 其水解产物形态分布结果如图 1 所示.

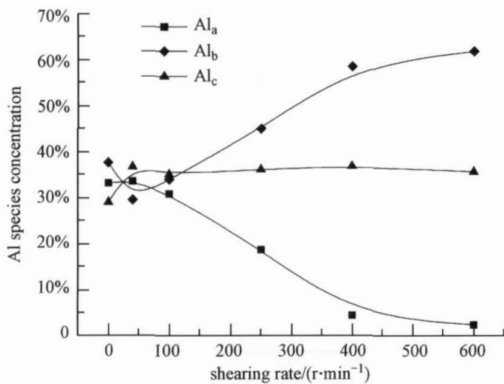


图 1 不同搅拌剪切条件下的铝形态分布

Fig 1 The Al species distribution under different stirring and shearing conditions

从图 1 中可以看出, 随着水解反应过程中搅拌剪切强度的加大, 铝盐水解产物中  $\text{Al}_a$  形态的浓度逐渐减小, 而  $\text{Al}_b$  形态浓度逐渐增大,  $\text{Al}_c$  形态浓度则基本保持恒定. 铝盐在混凝水系中发生的水解反应行为明显受到水解过程反应体系搅拌剪切条件的影响.

将  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (B = 0)$  的铝盐分别投入到两组  $\text{pH}$  条件完全相同的纯净水系和混凝水系中, 观察在不同搅拌剪切条件下铝盐发生的水解反应, 并将铝盐在混凝水系中的水解产物形态分布与在纯净水系中的水解产物分布进行对比, 实验结果如图 2 所示.

从图 2 中可以看出, 在纯净水系中铝盐的水解产物  $\text{Al}_a$  形态浓度受水解过程中搅拌剪切条件的影响很小,  $\text{Al}_a$  浓度基本恒定并维持在一个较低水平. 而在混凝水系中, 铝盐的水解产物  $\text{Al}_a$  形态浓度则

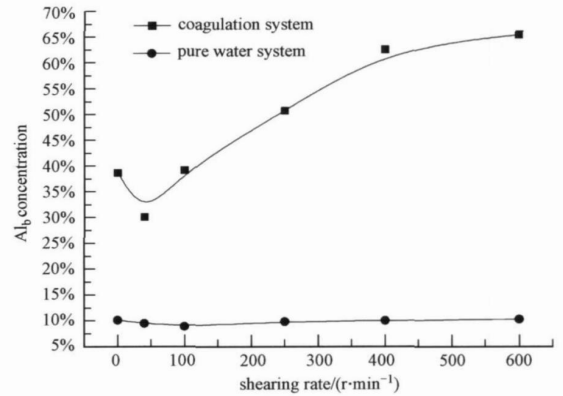


图 2 搅拌剪切对不同水系中  $\text{Al}_a$  形态分布的影响

Fig 2 The effects of stirring and shearing force on  $\text{Al}_a$  species distribution in different water systems

明显受到水解反应过程中搅拌条件改变的影响, 表现出随搅拌剪切强度加大而增大的趋势.

在纯净水系中  $\text{Al}_a$  形态浓度随体系搅拌剪切强度的变化与在混凝水系中的表现相似——基本维持恒定.  $\text{Al}_a$  形态浓度与  $\text{Al}_b$  形态浓度呈负相关性, 后续的研究结果也都验证了这一结论. 因此, 为简便明了起见, 在后续研究结果中, 用  $\text{Al}_a$  形态浓度分布的变化规律作为代表来研究体系搅拌剪切条件对铝盐水解产物形态浓度分布的影响,  $\text{Al}_a$  形态浓度基本维持恒定, 而  $\text{Al}_b$  形态浓度的分布变化则可从  $\text{Al}_a$  形态浓度分布中反向推出.

#### 3.2 搅拌剪切条件对不同 $B$ 值铝盐水解形态分布的影响研究

将浓度为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $B = 0, 1, 0.5, 2, 0$  和  $2.5$  的铝盐分别加入  $200 \text{ mL}$ 、 $\text{pH} = 6.5$  的混凝水系和纯净水系中进行铝盐水解反应, 在两种组成的水系中不同  $B$  值铝盐的  $\text{Al}_a$  形态浓度分布如图 3 所示, 研究发现, 铝盐在两种组成水系中都会发生二次水解反应, 其二次水解反应程度随铝盐  $B$  值的不同呈现明显差异.

从图 3 中可以看出, 随着铝盐  $B$  值的增大, 铝盐在两种水系中发生水解反应产生的水解产物中  $\text{Al}_a$  浓度差异在减小, 即铝盐在混凝水系中发生二次水解反应的程度随着  $B$  值的增大而减小. 因此, 选择在混凝水系水解程度最高的两种铝盐  $B = 0$  和  $B = 1.0$  考察其水解产物形态分布受搅拌剪切条件的影响.

将  $B = 0$  和  $B = 1.0$  的铝盐分别投入  $\text{pH}$  条件完全相同的两组混凝水系中, 观察在不同搅拌剪切条

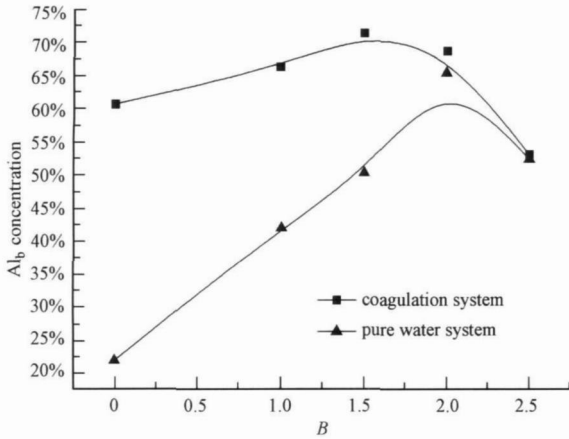


图 3 不同  $B$  值铝盐在两种水系中的  $A_{1b}$  浓度分布

Fig. 3 The  $A_{1b}$  concentration distribution of Al salts of different  $B$  values in the two systems

件下发生铝盐的水解反应,并测定其中铝水解形态分布,同时将两种铝盐的水解形态分布结果进行对比,实验结果如图 4所示。

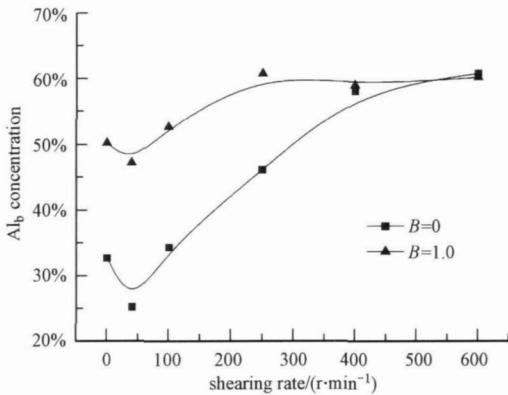


图 4 搅拌剪切对混凝水系中不同  $B$  值铝盐的  $A_{1b}$  浓度的影响

Fig. 4 The effect of stirring and shearing force on  $A_{1b}$  concentration from Al salts of different  $B$  values in coagulation systems

从图 4中可以看到,碱化度为  $B = 0$ 和  $B = 1$ 的两种铝盐在混凝水系中的水解反应行为都会受到反应过程中搅拌剪切条件的影响.总体表现出随着反应体系搅拌剪切强度的加大,铝盐水解产物  $A_{1b}$  浓度呈不断增大的趋势.其中,  $B = 1.0$ 的铝盐受水解反应过程中搅拌剪切条件的影响较小,其  $A_{1b}$  浓度波动较小;而  $B = 0$ 铝盐受体系搅拌剪切条件的影响较大,其水解产物  $A_{1b}$  浓度波动较大.说明随铝盐碱化度降低,体系搅拌剪切条件对铝盐水解反应产物分布的影响增大.这显然与这两种铝盐在混凝水系中发生二次水解反应的反应程度有关。

### 3.3 搅拌剪切条件对不同 pH 条件的混凝水系中铝盐水解形态分布的影响

为了考察在不同 pH 条件下的混凝水系中铝盐的水解反应形态受体系搅拌剪切条件影响的大小,选择在混凝水系中水解程度较高的  $B = 0$ 铝盐,并且在水解反应效率较高的 pH 范围 (Hu *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2004)附近选择 pH = 6.5 和 pH = 8.3 条件下研究搅拌剪切条件对铝盐水解产物形态分布的影响。

将  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $B = 0$ 的铝盐分别投入到 pH 条件不同的两组混凝水系中,在不同的搅拌剪切条件下发生铝盐的二次水解反应,测定其中各水解产物形态分布并将其测定结果进行对比.实验结果如图 5所示。

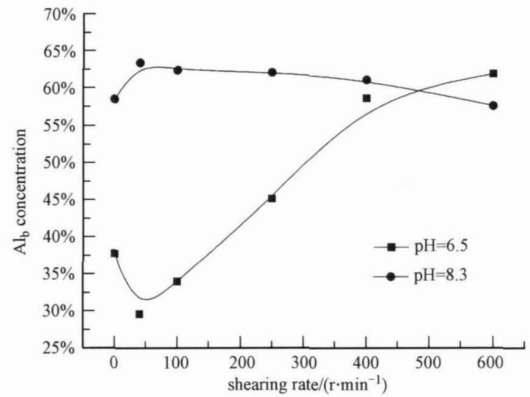


图 5 搅拌剪切对不同 pH 的混凝水系中  $A_{1b}$  浓度的影响

Fig. 5 The effect of stirring and shearing force on  $A_{1b}$  concentration in coagulation systems of different pH

从图 5中可以看出,在不同 pH 条件的混凝水系中,反应体系的搅拌条件对铝盐水解反应的影响不同.其中,在 pH = 8.3 的混凝体系中,铝盐水解产物  $A_{1b}$  浓度受反应体系的搅拌剪切条件影响较小,  $A_{1b}$  浓度的波动范围较小.而在 pH = 6.5 的混凝水系中,铝盐水解产物形态受反应体系的搅拌剪切条件影响较大,  $A_{1b}$  形态浓度的波动范围也较大,表现出随着反应体系的搅拌剪切强度的加大,  $A_{1b}$  形态浓度先略有下降然后逐渐增大的变化趋势。

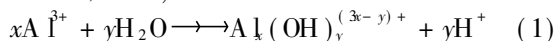
## 4 讨论 (Discussion)

从上述实验研究中可以发现,混凝体系中铝盐的水解反应行为明显受到反应体系中搅拌剪切条件的影响,其中受影响最明显的是以下几个方面的因素:①对铝盐而言,随着  $B$  值的降低,在混凝水系

中其水解产物形态分布受反应体系中搅拌剪切条件的影响增大. 其中, 影响最显著的是  $B = 0$  的铝盐, 它是在各种  $B$  值铝盐中发生二次水解反应程度最大的铝盐. ②从混凝水系的条件控制来看, 混凝水系中铝盐的水解行为在  $\text{pH}$  为 6.5 时比  $\text{pH}$  为 8.3 时受反应体系搅拌剪切条件的影响更显著. 研究表明, 铝盐在不同  $\text{pH}$  的混凝水系中发生水解反应时,  $\text{pH} = 6.5$  时的  $\text{Al}$  浓度高于  $\text{pH} = 8.3$  的  $\text{Al}$  浓度 (Hu *et al.*, 2006; Wang *et al.*, 2004). ③从反应体系的性质上来看, 与纯净水系相比, 铝盐在混凝体系中的水解行为更易受到反应体系的搅拌剪切条件的影响, 而且在混凝水系中铝盐的水解反应转化率远高于在纯净水系中的水解反应转化率. 从上述分析中可以看出, 不论是从铝盐自身性质还是反应体系的性质来看, 凡是有利于铝盐水解反应程度加大的因素受反应体系搅拌剪切条件的影响也越明显. 在混凝水系中铝盐发生水解反应的程度越大, 其受反应体系搅拌剪切条件的影响就越大. 因此, 反应体系的搅拌剪切条件是影响铝盐水解反应行为的重要因素.

#### 4.1 混凝水系中铝盐水解反应的机理特点

铝盐在水溶液中, 存在着下列水解反应平衡 (Luan *et al.*, 2001):



铝盐发生水解反应的过程中会不断产生  $\text{H}^+$ , 而  $\text{H}^+$  浓度的增大会促使水解平衡向逆反应方向移动, 阻碍铝盐的进一步水解. 在纯净水系中不存在能够与  $\text{H}^+$  反应的碱性物质,  $\text{H}^+$  浓度的升高阻碍了铝盐水解反应的继续进行, 因此, 纯净水体系中的铝盐水解反应表现出较低的水解反应程度和较低的  $\text{Al}$  形态浓度. 而在混凝水系中, 反应体系中存在的  $\text{HCO}_3^-$  可以与水解反应产生的  $\text{H}^+$  发生反应, 使反应体系中保持较低的  $\text{H}^+$  浓度, 铝盐水解反应平衡能不断地向铝盐水解方向移动, 因而得到较高转化率的水解产物形态分布.

#### 4.2 去除水解副产物 $\text{H}^+$ 反应过程的决定因素

在铝盐水解反应过程中, 若  $\text{H}^+$  去除不及时, 会导致铝盐水解反应平衡移动速率的下降甚至方向反转. 因此,  $\text{H}^+$  的去除速率也是影响水解反应进程并最终影响水解产物分布的重要因素.

在混凝水系中,  $\text{NaHCO}_3$  通过反应平衡



来吸收反应体系的  $\text{H}^+$ . 对反应 (2) 的研究发

现, 这是由扩散控制的反应, 在  $298^\circ\text{C}$  的稀溶液中, 其速率常数为  $4.7 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  (Jordan *et al.*, 1985), 即  $\text{HCO}_3^-$  与  $\text{H}^+$  的反应速率极快. 对于  $\text{HCO}_3^-$  吸收  $\text{H}^+$  的反应过程而言, 决定其过程速率的关键步骤是其中速率较低的那一步, 即由离子在溶液中的扩散速率决定, 而不是由离子间发生化学反应的反应速率来决定. 对于去除铝盐水解反应体系中  $\text{H}^+$  的过程而言, 去除  $\text{H}^+$  反应的过程速率主要由反应体系中离子间的扩散速率来决定.

#### 4.3 扩散过程中搅拌剪切条件的作用

溶液中离子、分子的扩散分为分子扩散和涡流扩散. 分子扩散是依靠分子热运动而进行的离子、分子位置变换转移的运动模式. 涡流扩散是依靠流体质点的运动而引起的物质分子或离子的扩散过程. 在以湍流为主的混凝体系中, 分子扩散和涡流扩散两种模式同时并存, 但因质点的涡流脉动比较强烈, 溶液中物质分子、离子的传递主要依靠涡流扩散.

对于依靠流体质点的运动而引起的物质分子、离子转移的涡流扩散过程, 涡流扩散速率可用式 (3) 表示.

$$N_A = -\epsilon_D \frac{dc_A}{dy} \quad (3)$$

式中,  $\frac{dc_A}{dy}$  表示浓度梯度 ( $\text{kmol} \cdot \text{m}^{-1}$ );  $\epsilon_D$  称为涡流扩散系数, 表示涡流扩散能力的大小;  $\epsilon_D$  大表示在浓度梯度方向上的质点脉动强烈, 传质快. 与分子扩散系数  $D$  不同,  $\epsilon_D$  不是流体的物理性质, 而是流动状态的函数, 也就是说与流动系统的几何形状、尺寸大小、所处位置、流速以及流体的物理性质等影响流动状态的因素有关 (Jiang *et al.*, 1993).

由于涡流的扩散速率是流动状态的函数, 而流动状态中流体流速是其中的重要影响因素, 而流体的流速大小直接受流体流动过程中体系施加的搅拌剪切作用力的影响. 因此, 反应体系中施加的搅拌剪切作用力的改变会通过流体的涡流扩散速率直接影响反应物分子、离子间的扩散运动速率, 从而影响反应体系中对  $\text{H}^+$  的吸收速率, 进而影响到铝盐水解反应的进度和效率.

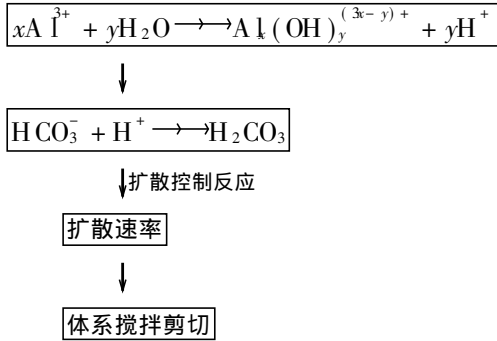
#### 4.4 混凝过程中铝盐水解反应平衡的动力学作用机理

在混凝过程中, 影响和控制铝盐最终产物形态分布的水解反应转化率, 除了受体系  $\text{pH}$ 、铝盐的碱化度  $B$  值等因素影响外, 还取决于反应体系施加的

搅拌剪切条件.

#### 4.4.1 搅拌剪切条件对铝盐水解反应程度的影响

搅拌剪切条件影响混凝体系中铝盐水解反应的作用流程如下:



在混凝体系中,铝盐的水解反应平衡转化率在很大程度上取决于反应过程中产生的  $H^+$  的去除速率,而去除  $H^+$  的反应过程中是一个扩散控制反应过程,其过程速率主要取决于反应体系中参与反应的分子、离子的扩散速率,而扩散速率的大小又严重依赖对反应体系施加的搅拌剪切条件.因此,反应体系的搅拌剪切条件通过影响体系的扩散速率进而控制了水解反应过程中产生的  $H^+$  的去除速率,通过  $H^+$  去除速率影响铝盐水解反应平衡的移动方向和速率,从而最终影响到铝盐水解反应程度和水解产物的转化率.

4.4.2 搅拌剪切条件对铝盐水解反应形态分布的影响 文献 (Zhao *et al.*, 2004) 表明,  $Al_2$  形态的生成分为下列两步反应进行:



生成  $Al_1$  形态的反应 (4) 是快速反应,生成  $Al_2$  形态的反应 (5) 是慢速反应,反应 (5) 是整个  $Al_2$  生成过程的速率控制步骤.  $Al_1$  与  $Al_1$  之间的反应属于非均相反应,两者之间的扩散混合效率对其反应速率存在较明显的影响,扩散混合效率越高,生成  $Al_2$  形态的反应速率也越大.搅拌剪切条件会直接影响体系中  $Al_1$  和  $Al_1$  形态的扩散混合效率,从而影响到  $Al_2$  形态的生成速率.

综上所述,混凝体系中搅拌剪切条件可以从以下两个方面影响铝盐水解产物的形态分布:① 搅拌剪切条件通过加大  $H^+$  的去除反应速率,促进铝盐水解反应的深入进行,进而生成更高浓度的  $Al_1$  和  $Al_1$  形态;② 搅拌剪切条件通过提高混凝体系中  $Al_1$  和  $Al_1$  形态的扩散混合效率,来提升  $Al_2$  形态的生成速度.在第 2 种情况下,提高  $Al_1$  与  $Al_1$  混合效率,

加速生成  $Al_1$  形态会使  $Al_1$  浓度减小,而在去除  $H^+$  和加速水解反应进程中,  $Al_1$  浓度会增大,这双重作用使  $Al_1$  浓度波动减小.因此,随着体系搅拌剪切条件的变化,  $Al_1$  浓度基本保持不变.对于  $Al_1$  形态而言,加快  $H^+$  去除速率和提升  $Al_1$  和  $Al_1$  之间的扩散混合效率均有助于提升  $Al_1$  形态浓度,因此,最终  $Al_1$  浓度表现为随着体系搅拌剪切强度的增大而增大的趋势.

## 5 结论 (Conclusions)

1) 混凝水系中随着搅拌剪切强度的增大,铝水解产物形态分布中  $Al_1$  形态含量逐渐升高.

2) 随着铝盐  $B$  值降低,  $pH$  进入最佳水解范围,铝盐的水解反应转化率提高,混凝体系的搅拌剪切条件对铝盐水解产物形态分布的影响增大.

3) 铝盐水解副产物  $H^+$  的去除反应过程和  $Al_1$  形态的生成反应过程都属于扩散控制过程,它们受混凝体系搅拌剪切条件的控制,这是造成铝盐水解聚合反应平衡受体系搅拌剪切条件影响并导致其最终水解产物形态分布受搅拌剪切条件控制的主要原因.

责任作者简介:湛含辉 (1961—),男,湖南工业大学教授,主要从事水处理技术及设备的研究和开发工作. E-mail Zhanhhhl@ 263.net 联系电话: 13607337631.

## 参考文献 (References):

- 胡承志,刘会娟,曲久辉. 2006  $Al_3$  形态在混凝中的作用机制 [J]. 环境科学, 27(12): 2467—2471
- Hu C Z, Liu H J, Qu J H. 2006 Coagulation behavior of  $Al_3$  species [J]. Environmental Science, 27(12): 2467—2471 (in Chinese)
- 蒋维钧,雷良恒,刘茂林. 1993 化工原理(下册)(第 1 版) [M]. 北京:清华大学出版社, 36—37
- Jiang W J, Lei L H, Liu M L. 1993. Chemical Engineering Principle (the first edition) [M]. Beijing Tsinghua University Press 36—37 (in Chinese)
- 栾兆坤,曲久辉,汤鸿霄. 1997 聚合铝的形态稳定性及其电特性的研究 [J]. 环境化学, 16(6): 506—514
- Luan Z K, Qu J H, Tang H X. 1997 Species stability and electrokinetic characteristics of polyaluminum chloride in coagulation and flocculation processes [J]. Environmental Chemistry, 16(6): 506—514 (in Chinese)
- 栾兆坤. 2001. 混凝基础理论研究进展与发展趋势 [J]. 环境科学学报, 21(增刊): 1—9
- Luan Z K. 2001. The research evolution and development trend on the base theory of coagulation and technology [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 21(s1): 1—9 (in Chinese)

- 栾兆坤, 冯利, 汤鸿霄. 1995 水解聚合铝溶液中形态分布的定量模拟研究 [J]. 环境科学学报, 15(1): 39-47
- Luan Z K, Feng L, Tang H X. 1995 Studies on quantitative model for species distribution of hydroxyl polyaluminum chloride [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 15(1): 39-47 (in Chinese)
- 乔丹 P C, 宋心琦. 1985 化学动力学与传递 (第 1 版) [M]. 北京: 清华大学出版社, 168
- Jordan P C, Song X Y. 1985. Chemical Kinetics and Transfer (the first edition) [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 168 (in Chinese)
- 汤鸿霄. 1990 无机高分子絮凝基础研究 [J]. 环境化学, 8(3): 1-5
- Tang H X. 1990. Basic studies of inorganic polymer flocculants [J]. Environmental Chemistry, 8(3): 1-5 (in Chinese)
- Wang D S, Wei S, Yi X, *et al*. 2004 Speciation stability of inorganic polymer flocculant - PACl [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 243: 1-10
- 王东升, 汤鸿霄, 栾兆坤. 1999 颗粒物悬浮体系中聚合铝凝聚絮凝形态表征 (I): A+Ferron 法应用研究 [J]. 环境科学, 20(9): 1-5
- Wang D S, Tang H X, Luan Z K. 1999 Characterization of coagulation-flocculation species in the particle system (I): The application of Ferron method [J]. Environmental Science, 20(9): 1-5 (in Chinese)
- 王东升, 汤鸿霄. 2001. 分形理论在混凝研究中的应用与展望 [J]. 工业水处理, 21(7): 16-19
- Wang D S, Tang H X. 2001 Application of fractal theory on coagulation a critical review [J]. Industrial Water Treatment, 21(7): 16-19 (in Chinese)
- 湛含辉, 张晓琪, 湛雪辉, 等. 2005 混凝机理物理模型中混合剪切阶段的研究 [J]. 环境科学与技术, 6 4-6
- Zhan H H, Zhang X Q, Zhan X H, *et al*. 2005 Study on mixing shearing process in coagu-flocculation physical model [J]. Environmental Science and Technology, 6 4-6 (in Chinese)
- 湛含辉, 湛雪辉, 李小东. 2005 混凝 (沉降) 反应中“流体剪切力与物理化学”的相互效应研究 [J]. 矿冶工程, 25(6): 38-40
- Zhan H H, Zhan X H, Li X D. 2005. The research on the mutual effect of "shear stress and physicochemistry of flow" in coagulation (sedimentation) [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 25(6): 38-40 (in Chinese)
- 赵华章, 彭凤仙, 栾兆坤, 等. 2004 微量加碱法合成聚合氯化铝的改进及  $Al_3$  形成机理 [J]. 环境化学, 23(2): 202-207
- Zhao H Z, Peng F X, Luan Z K, *et al*. 2004 The improvement on the microinjection of base method for synthesizing polyaluminum chloride (PAC) and the discussion on the formation mechanism of  $Al_3$  species [J]. Environmental Chemistry, 23(2): 202-207 (in Chinese)