

流动电流的基本特性

——SCD 混凝投药控制系统相关因素研究(Ⅱ)

曲久辉 李圭白 崔福义

(给水排水教研室)

摘 要

本文以水中胶体粒子为研究对象,推导得出了理想流动电流模型并探讨了与其相关的动电因素。在此基础上,首次提出了胶体流动电流对混凝机理的双电层解释以及理想流动电流模型在 SCD 混凝控制系统中的实际意义。

关键词 流动电流; 胶体粒子; 双电层; 混凝

中国图书资料分类号 TU991.21

混凝是水处理的重要环节,而根据水质要求向被处理水中投加最适量的混凝剂则是混凝过程的关键。目前在国内所尝试采用的混凝投药控制方法都还因存在不少难以克服的缺点而无法推广应用。但值得欣慰的是,采取流动电流检测系统对混凝投药进行控制已获得成功。

流动电流是胶体的动电特性之一。它是当液体作相对于荷电固体表面运动时,由于双电层分离而产生的。但在以往的胶体化学研究中,对胶体的这一动电特性研究较少,即使在为数不多的研究中,人们也基本上以毛细管本身作为研究对象,而往往忽视胶体粒子自身的流动电流性质。自从 1966 年 Gerdes 首次提出利用流动电流进行水及污水混凝控制的可能性^[1]以后,研究人员对此进行了一系列的研究工作^[2~3],使流动电流检测系统(SCD)得以在水处理厂开始推广应用^[4]。这种混凝控制方法,克服了以往方法的缺陷,具有反应灵敏、控制及时、效果明显等优点。但由于从胶体粒子自身性质出发,对流动电流的基本理论和基本特性的研究尚很少报导^[5],人们对流动电流还缺乏认识。本文以理想状

收稿日期:1991-01-21

曲久辉 男 37 岁 博士后
国家自然科学基金资助项目

态下水中胶体粒子的流动电流模型为研究对象,对其基本特性及相关因素进行初步探讨,以促进流动电流在水处理混凝投药控制中的理论研究及推广应用。

1 水中胶体粒子的流动电流模型

设有一长为 l , 半径为 r 的毛细管, 其内壁均匀的被一层直径为 R , 所带净电量为 Q , 的球形粒子所覆盖, 且复盖率为 100%。如果 $r-R$ 远大于双电层厚度 k^{-1} , 则被胶体粒子复盖后的毛细管壁可视为平面, 且相对应的两个平面不会重叠。吸附模型如图 1 所示。

若沿轴线 oo 施加一压力 P , 使管内液体发生运动, 而被吸附的胶体粒子瞬时不动。液体在管中流速 $v(x)$ 是与中心线距离 y 的函数。考虑到距中心轴线 y 处液体所受到的两种阻力作用, 即外加压力下的流动力和该液层与邻近液层之间的粘滞阻力, 则在单位时间内流过半径为 $r-R-x$, 厚度为 dy 的空心圆柱体的液体体积流量为:

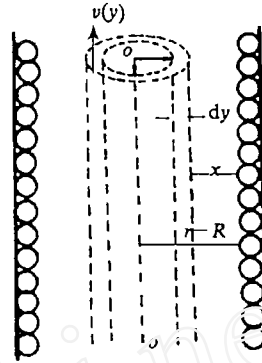


图 1 毛细管吸附水中球形胶粒模型

$$\frac{dQ}{dt} = - \frac{\pi P [2(r-R)x - x^2] [r-R-x]}{2\eta l} dx \quad (1)$$

式中, x 为液层与被吸附于毛细管壁的胶体粒子表面的距离; η 为液体粘度。在空心圆柱体中相应的流动电流为瞬时体积流量与电荷密度 ρ 乘积的加和:

$$I_{nr} = \int \rho \frac{dQ}{dt} \quad (2)$$

由于双电层距固体表面很近, 所以流动电流仅局限于紧靠吸附于毛细管壁的胶体粒子表面处, 故有 $r-R-x$ 约等于 $r-R$ 。考虑到这一点, 并将式(1)代入式(2), 则有:

$$I_{nr} = - \int \frac{\pi P (r-R)^2 x \rho}{\eta l} dx \quad (3)$$

根据泊松方程: $\frac{d^2\psi}{dx^2} = - \frac{\rho}{\epsilon}$ 并利用边界条件: $x=0$ 时, $\psi=\xi$, 以及 $x=r-R$ 时, $\frac{d\psi}{dx} = 0$,

将 x 从 $r-R \rightarrow 0$ 范围内积分, 可得:

$$I_{nr} = \frac{\pi P (r-R)^2 \epsilon}{\eta l} \xi \quad (4)$$

式中: ϵ 为介电常数。

此式即为所假定条件下水中胶体粒子的流动电流模型。虽然这个模型是在理想状况下推导出来的, 但它却能反映出与最主要影响因素之间的关系。

2 水中胶体粒子流动电流模型的动电相关因素

2.1 流动电流与粒子所带电量的关系

设有一球形粒子,其完整的双电层模型可以表示为:

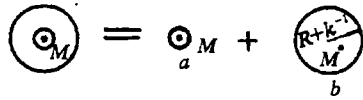


图2 球形粒子的双电层模型

在滑动面 M 点上的电位即为 ξ 电位。 M 点在电动单元所产生的电位 ψ_a 为:

$$\psi_a = \frac{Q_s}{4\pi\epsilon R} \quad (5)$$

而在扩散层中所产生的电位 ψ_c 为:

$$\psi_c = -\frac{Q_s}{4\pi\epsilon(R+k^{-1})} \quad (6)$$

因此,在扩散双电层中所产生的 ξ 电位为:

$$\xi = \frac{Q_s}{4\pi\epsilon R(1+kR)} \quad (7)$$

将此式代入流动电流表达式(4),可得流动电流与吸附的胶体粒子所带电量关系式:

$$I_{sr} = \frac{Q_s P(r-R)^2}{4\eta l(1+kR)} \quad (8)$$

上式表明,流动电流与胶粒表面所带净电量成正比。因式(8)除 Q_s 以外均为正值,所以流动电流的符号与胶体粒子所带电量的正负相同。由此可以设想,当向憎液溶胶中加入具有反号离子的电解质时,随着胶体表面电荷的中和,其流动电流的绝对值应减小,胶体稳定性亦应下降。

2.2 流动电流与双电层厚度和粒径的关系

由式(8)可见,胶体的流动电流与粒径和双电层厚度有重要关系

当球形粒子很小,双电层较厚,即 kR 很小时, $kR \ll 1$, 故 $1+kR \approx 1$, 同时 $r \gg R$, 则

$$I_{sr} = \frac{Q_s P r^2}{4\eta l} \quad (9)$$

此时,流动电流值与粒径和双电层厚度无关。这说明,小体积的胶体粒子同时具有较厚双电层时,所产生的流动电流值,在双电层变化不大时,不会有明显变化,但当 k^{-1} 变化较大时,流动电流值也会受到较大影响。

当球形胶粒较大,双电层厚度 k^{-1} 较小,即 kR 值较大时, $kR \gg 1$, 则式(8)可简化为:

$$I_{sr} = \frac{Q_s P(r-R)^2}{4\eta l k R} \quad (10)$$

此时,因粒子体积的大小和双电层的厚薄,流动电流将有不同的值。而且,对于特定的憎

液溶胶来说,双电层的微小变化都会使流动电流发生改变。

在中等 kR 时,双电层厚度和粒子大小对流动电流影响如式(8)所示。可见,双电层是影响流动电流大小的决定因素。

2.3 流动电流与离子强度的关系

双电层厚度的意义是:

$$k^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k T}{e^2 N_A \sum_i C_i Z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

式中 N_A 为阿弗加德罗常数; C_i 为 i 离子在 ψ 电位处的浓度; Z_i 为价电子数; T 为绝对温度; $k = 1.38 \times 10^{-2} \text{JK}^{-1}$; $e = 1.6 \times 10^{-9} \text{C}$ 。

将 k^{-1} 代入式(10),得

$$I_{sr} = \frac{QP(r-R)^2}{4\eta l R} \left(\frac{\varepsilon k T}{e^2 N_A \sum_i C_i Z_i^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

又由离子强度的定义:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad (13)$$

式(12)可表示为:

$$I_{sr} = \frac{QP(r-R)^2}{4\sqrt{2} \eta l R} \left(\frac{\varepsilon k T}{e^2 N_A I} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

上式表明,随溶液离子强度升高,流动电流的绝对值减小。这是由于离子强度升高,双电层被压缩所致。这里考虑的是 kR 较大时的情况,实际上,中等 kR 时,离子强度对流动电流的影响仍不可忽视。

2.4 流动电流与表面电导的关系

现在考虑流动电流的另外两点动电特性。第一,随着毛细管中液体的流动,在毛细管一端的液体中电荷不断积累,因而产生电导电流 I_e 。当 I_e 与 I_{sr} 相等时,即在毛细管两端产生了流动电位 E_s ,此时出现了流动电流与其逆过程——电渗的动态平衡。第二,在双电层的扩散层中,由于离子分布而导致这一区域的电导率超过溶液体相的电导率,当 kR 很小时,表面电导 L_s 对流动电流的影响可以忽略不计,但当 kR 较大时,表面电导对流动电流有重要影响。

现假定:1)毛细管半径与所吸附的胶体粒子的直径之差远大于双电层厚度 k^{-1} ; 2)毛细管长度远大于液体的特性流动长度; 3)扩散层流动是层流。

由于在平衡时 $I_{sr} = I_e$,而电导电流 I_e 是由体相电流和表面电流的共同贡献。根据欧姆定律可求得流动电流与表面电导的关系为:

$$I_{sr} = \frac{\pi(r-R)^2 E_s}{l} \left(L_0 + \frac{2L_s}{r-R} \right) \quad (15)$$

式中 L_0 和 L_s 分别为体相电导和表面电导。由此可见,毛细管中出现的电导的不均性将直接影响到电流的大小,影响表面电导的主要因素是扩散层中的反号离子浓度和价态。所以,因扩散层中离子浓度及其价态不同,将产生不同大小的流动电流。从另一意义上来说,双电层越厚,表面电导就应越高,流动电流值也就越大。这进一步说明,影响双电层的一切因素,都将对流动电流产生影响。

3 理想流动电流模型的实际意义

虽然以上所讨论的是理想状态下的流动电流模型,但它却有重要的实际意义。

3.1 对混凝机理的双电层解释

在以往的混凝机理的研究中,多以 ζ 电位来解释混凝过程中胶体粒子的电性变化并衡量其脱稳程度,即使在将流动电流应用于混凝控制时,也强调它与 ζ 电位的相关性。事实上,流动电流是与 ζ 电位有重要联系但又与其不同的胶体化学的重要动电特性,可作为衡量胶体稳定性的重要指标,因而可同 ζ 电位一样,对混凝机理作出等价解释。

如上所述,胶体双电层厚度是流动电流大小的决定因素,这同 ζ 电位完全一致。所以,对于天然水中粘土等胶体粒子,由于其表面荷负电,当投入铁、铝等无机混凝剂时,所提供的大量正离子将扩散进入胶体扩散层乃至吸附层,而胶体表面总电位不变,所以结果将使双电层厚度变薄。由式(8)可见,流动电流值亦将减小,当大量正离子涌入吸附层以致扩散层完全消失时,双电层厚度 k^{-1} 为零,流动电流值也为零,则胶体完全脱稳聚沉。如继续增加混凝剂投加量,更大量涌入吸附层的正离子将使胶粒表面电性变正,双电层厚度反而增加,流动电流将呈上升趋势。因而,仅对水中胶体粒子而言,在等电点即 $I_{\text{等}}=0$ 时,将是理论上的混凝剂的最佳投量。但由于检测方法的原因,即使在水中胶体粒子等电点的情况下,流动电流值也不可能为零。

3.2 对SCD检测机理的解释

80年代在英美等国开始应用于水处理厂混凝控制系统的流动电流测定仪(SCD),就是利用了水中胶体粒子吸附于固体表面,而在外力作用下,水和胶体粒子发生相对运动产生流动电流的原理。图3是SCD的传感器部分工作原理图。

当被处理水样进入SCD贮样室时,水中胶体粒子部分,瞬时地吸附于活塞和筒的表面,当活塞在电机驱动下上下往复运动时,液体在筒和活塞的狭缝中间流动,而被吸附的胶体粒子相对不动,这就造成了胶体双电层中扩散层相对于紧密层的位移,因而产生了流动电流,然后被两端的电极所响应。可见,SCD实际上所表征的是水中胶粒或离子的荷电性质。所以,对于天然水中的致浊物质而言,其表面负电性越高,SCD所显示的绝对值就越高。随

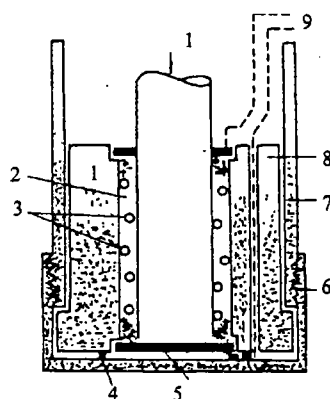


图3 SCD工作原理示意图

1. 运行活塞; 2. 被处理水样; 3. 吸附的胶粒; 4. 密封圈;
5. 电极; 6. 帽; 7. 贮水槽; 8. 孔; 9. 微电流

着混凝过程中混凝剂对胶粒电中和脱稳的进行,SCD所示值应上升。当 SCD处于某一数值时,则对应着最佳的混凝效果。

需要指出,以上所讨论的理想流动电流模型是假定了毛细管壁完全被单层球形粒子所复盖因而流动电流应完全取决于所吸附的胶体粒子的特性。但在 SCD 的实际工作过程中,筒及活塞表面不可能被胶粒百分之百地复盖。那么,SCD 的检出值是筒、活塞及其吸附的胶体粒子三方面综合作用的结果。因此,即使是完全清澈的水,SCD 之检出结果也不可能为零。而对于天然浑浊水,因其浊度不同,筒及活塞表面被胶粒的占有率不同,由 SCD 所测得的流动电流值也就不同。然而,由于所讨论的流动电流模型与 SCD 实际模型的一致性,与理想状态相关的各种动电因素对 SCD 同样适用。对此笔者将作进一步的探讨。

参 考 文 献

- 1 Gerdes, W.F. A New Instrument—The Streaming Current Detector. 12th National Analysis Instrument Symposium Houston TX, U.S.A (1966)
- 2 Smith, C.V. & Somerset, I.J. Streaming Current Technique for Optimum Coagulant Dose. ISA. Sym.1969
- 3 Dentel, S.K. & Kingery, K.M. An Evaluation of Streaming Current Detectors. AWWA Research Foundation. Denvercolo, 1988
- 4 Dentel, S.K. & Kingery, K.M. Using Streaming Current Detectors in Water Treatment. Journal AWWA, 1989(3)
- 5 E. Donath & A. Voigt. Streaming Current and Streaming Potential on Strutured Surfaces. Journal of Colloid and Interface Science,1986(1)

Basic Characteristics of Streaming Current ——Study on Relative Factors of SCD Coagulation Control System(II)

Qu Jiuhui Li Guibai Cui Fuyi

Abstract

Taking colloid particals in water as the study object, this paper deduces an ideal streaming current model and discusses some electrokinetic factors related to streaming current. In addition, the paper puts forward the double-layer explanation about the coagulation mechanism of streaming current and the practical significance of ideal streaming current in SCD coagulation control system.

Key words streaming current ; colloid particals ; electrical double layers ; coagulation