

流动电流与 ζ 电位相关规律的实验分析

曲久辉 李圭白 崔福义 李虹

(博士后流动站)

(给水排水教研室)

摘 要

本文通过实验,研究了在各种不同水质及水处理条件下,流动电流与水中胶体粒子 ζ 电位的关系,证明了流动电流与 ζ 电位在比较广泛的范围和意义上具有线性相关规律。因而,二者在反映胶体表面荷电特性方面具有等效意义。

关键词 水处理;流动电流; ζ 电位;线性相关;投药控制

中国图书资料分类号 TU991.21

0 前言

利用流动电流检测器(SCD)控制水处理混凝投药的最基本的理论依据,即是流动电流与 ζ 电位的相关性。理论研究表明^[1],在毛细管、多孔塞或SCD中,二者均有正线性关系。国外有的学者^[2]也通过简单实验,证明二者线性关系的成立。然而,对天然水中悬浮的胶体粒子的 ζ 电位与流动电流之间,在什么情况下这种线性关系才能存在、其存在的条件及范围是什么、有什么特殊规律性、对SCD控制混凝投药的应用有什么影响等诸多问题,尚待研究。本文通过实验分析方法,对这些问题进行了全面探讨,提出了流动电流与 ζ 电位的相关规律、相关范围以及相关特性,从而为SCD在混凝投药控制中的应用提供了依据。

1 实验方法

1.1 实验材料

美国 Milton Roy 公司流动电流检测器(SCD),实验时放到第三挡(以下同);微电泳仪;无级变速搅拌器;pH计;10 L圆形水槽。

收稿日期:1993-11-22

曲久辉 男 37岁 博士后

国家自然科学基金项目

2% 硫酸铝 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 以下同) 溶液; 1% 氯化铁 ($\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 以下同); 松花江底泥。

1.2 实验方法

在有机玻璃槽中盛入 8 L 水样(浑浊水用松花江底泥配制), 将 SCD 探头直接放入水样中, 用搅拌器以 640 r/min 快速搅拌使水样时刻保持均匀。由于水槽为圆形, 在快速搅拌下, 水迅速旋转, 使进入检测器探头的水样可随时更换, 然后打开 SCD 开关, 记录稳定的流动电流值 (SCD 值)。为保证 SCD 检测的灵敏度和稳定性, 每组实验结束后, 用蒸馏水或 H_2O_2 水溶液清洗探头, 使 SCD 恢复至初始数值。为保证 SCD 检测的连续性, 按所需要检测的物质浓度, 采取向水样中连续投加试剂的方法。在搅拌器的快速搅拌下, 加入的物质迅即扩散, 同时 SCD 显示出一个稳定的数值。与此同时, 测定 ζ 电位(电泳淌度)。比较特定水质条件下流动电流与 ζ 电位的关系。

2 SCD 探头表面的 ζ 电位与流动电流的关系

研究表明^[3], SCD 的检测值由背景电流和非背景电流构成:

$$I_t = I_b + I_x \quad (1)$$

式中: I_t 为 SCD 检测的实际流动电流值, I_b 为背景电流, I_x 为非背景电流:

$$I_b = G'\zeta_b \quad (2)$$

$$I_x = G'\zeta_c \quad (3)$$

所以

$$I_t = G'(\zeta_b + \zeta_c) \quad (4)$$

式中: ζ_b 和 ζ_c 分别为探头表面的 ζ 电位和水中吸附于探头表面胶粒的 ζ 电位。在 SCD 检测清水的条件下, 所检测到的流动电流为完全背景电流, 即 $I_x = 0$, 则 $I_t = G'\zeta_b$ 。因而, 探头表面的 ζ 与流动电流呈简单的线性关系。

背景电流 I_b 将受水中某些离子的特性及其浓度的影响。图 1 是在自来水中投加不同浓度的某些物质时, 流动电流的变化曲线。可见, 随水中阳离子浓度升高, 流动电流值上升, 而且高价阳离子要比低价阳离子对流动电流影响大。当增加水中阴离子浓度和单

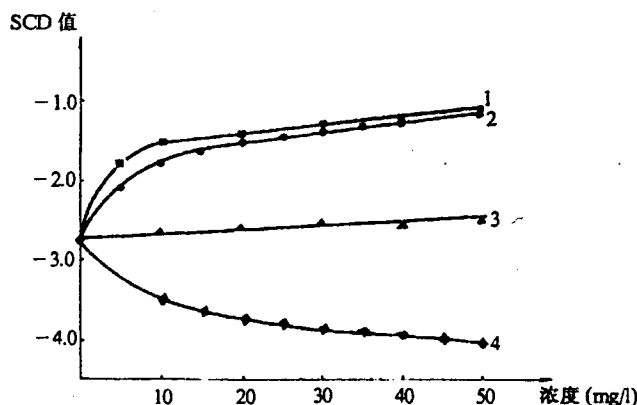


图 1 几种物质对背景电流的影响

1. 加单宁; 2. 加三氯化铁; 3. 加氯化钙; 4. 加溴化钠

宁时, 流动电流的变化也与在浑浊水(含胶体粒子)水质条件下相同。由于流动电流与 ζ 电位的一致性, 电解质加入后应引起探头表面 ζ 电位相应地变化。

3 电解质作用下的胶体粒子的 ζ 电位与流动电流的关系

天然浑浊水的胶体粒子表面应荷负电, 所以随水的浑浊度增加, 被吸附到 SCD 探头表面的荷负电的胶体粒子增多, SCD 值下降。根据胶体化学理论, 电解质的阳离子可以压缩胶体粒子的双电层, 使其绝对 ζ 电位降低。因此, 在水中电解质和胶粒互相作用以后, 由 SCD 所检测到的流动电流值也要相应改变。

图 2、图 3 分别是在 300° 浑浊水中投加不同浓度的硫酸铝和三氯化铁后, 流动电流与水中胶体 ζ 电位的相关变化结果。可见, 随水中混凝剂阳离子浓度增加, 流动电流与胶体粒子的 ζ 电位呈近似线性相关规律。这说明混凝剂阳离子对水中悬浮胶体粒子的电中和及双电层压缩作用, 通过流动电流与 ζ 电位得到了本质上完全一致的反映。由于混凝剂阳离子在对胶体粒子双电层压缩的同时, 会不断地涌入扩散双电层的吸附层, 所以, 如果混凝剂投量达到某一浓度值, 则将使扩散层完全消失, 此时双电层厚度 $k^{-1}=0$, 这就是理论上的胶体等电点。 $\zeta=0$, 即图 2 和图 3 的 P 和 P' 点。再继续增加混凝剂浓度, 将使胶体粒子表面电性由负变正。但由于 SCD 中背景电流的存在, 流动电流值虽然与 ζ 电位同步变化, 但在等电点时仍未呈负值。而在等电点稍后, 由负变正。这说明, 整个 SCD 探头表面已完全荷正电。

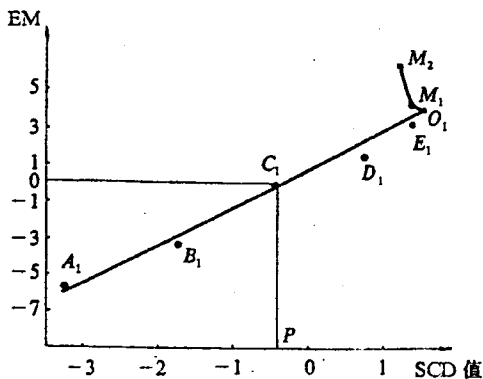


图 2 不同硫酸铝投量时流动电流与 ζ 的关系

$A_1, B_1, C_1, D_1, E_1, O_1, M_1, M_2$ 代表硫酸铝浓度分别为 0, 50, 150, 300, 500, 550, 1000, 1500mg/l

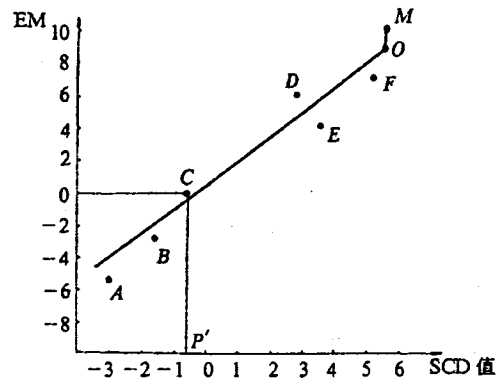


图 3 不同三氯化铁投量时流动电流与 ζ 电位的关系

A, B, C, D, E, F, O, M 代表三氯化铁的浓度分别为 0, 100, 400, 800, 1000, 1500, 2000, 3000mg/l

由于流动电流反映的是整个 SCD 探头及水中悬浮胶体表面的电特性的变化, 因而, 在水处理混凝过程中, 混凝剂投加到被处理水中以后, 引起的流动电流值的改变基本在混合阶段完成, 而后续的处理过程, 流动电流基本保持恒定。图 4 是在 300° 浑浊水中投加 50mg/l 硫酸铝, 通过快速混合 2min, 反应 15min, 沉淀 20min 后, 流动电流与 ζ 电位的相关实验结果。图中 A、B、C、D、E 点分别代表 300° 原水、铝盐刚加入、混合

1min、反应 5min 和 15min 时的 SCD 值及 ζ 电位值。可见，混凝剂刚加入时，流动电流与 ζ 电位呈正比例关系变化，但在混合 5 min 以后，SCD 值处于恒定数值，而 ζ 电位仍缓慢变化。在此情况之下，流动电流与 ζ 电位出现线性偏离，胶粒电泳速度变慢时，并未引起流动电流值的改变。

以上实验结果表明，电解质对流动电流的影响，仅在其刚加入并扩散时才表现得比较明显。因而，流动电流随 ζ 电位线性变化的过程即是电解质对胶体表面电中和或双电层压缩的过程。

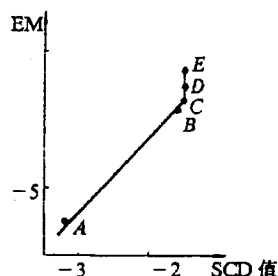


图4 混凝处理过程中流动电流与 ζ 电位的关系

4 不同 pH 下胶体粒子 ζ 电位与流动电流的关系

Dentel 等人^[4]以含 300mg/l 高岭土的浑浊水为本底，研究了流动电流和 ζ 电位随 pH 变化规律，证明在 pH 变化过程中，二者呈近似的线性关系变化。事实上，在混凝处理过程中，pH 的变化将引起混凝剂各种存在形态比例的变化，因而对混凝效果有重要影响。那么，混凝剂投加以后，在 pH 变化条件下，流动电流与 ζ 电位关系如何？为此，笔者在用松花江底泥配制的 300° 浑浊水中，分别投加 180mg/l 硫酸铝和 100mg/l 三氯化铁，分别用氢氧化钠和盐酸溶液调节所设定的 pH 值，测定各 pH 下的流动电流与 ζ 电位值，结果如图 5 所示。图中，A、B、C、D、E、F 对应的 pH 分别为 10.3、9.5、9.4、7.5、6.5、8.0 和 5.6。可见，随 pH 降低，流动电流与 ζ 电位按正比例关系上升。

pH 变化引起流动电流和 ζ 电位的改变，一方面是由于 pH 变化过程中， H^+ 和 OH^- 对探头或胶体表面荷电特性的影响，另一方面是由于混凝剂存在形态的比例变化。但这种改变能有效反映在投药状态下水中胶体粒子表面的电特性，也能有效反映在 pH 变化条件下混凝剂投量的适宜程度。

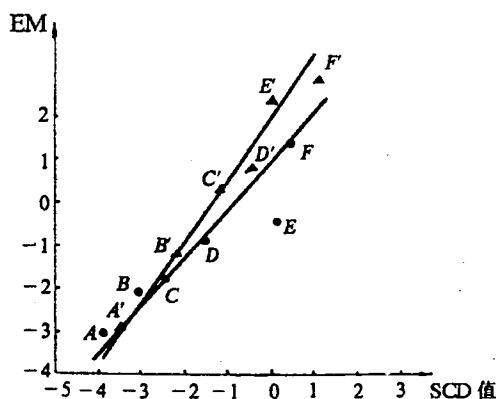


图5 不同 pH 下流动电流与 ζ 电位的关系

5 流动电流与 ζ 电位的等电点偏离

由以上实验结果可以发现，在某些条件下，流动电流与 ζ 电位在等电点（胶体粒子 ζ 电位等于零）时发生偏离（图 2 图 3 中的 P 和 P' 点）。这种偏离的特点是：流动电流值低于零而胶体粒子的 ζ 电位已达到等电点，即产生负偏差。由式 (4) 可知，在负偏差下， $I_s < 0$ ，故 $G'(\zeta_b + \zeta_c) < 0$ ，由于 $\zeta_c = 0$ ，所以 $\zeta_b < 0$ ，即向水中投加某种物质以后，导致胶体粒子表面电荷为 0，但并未能使整个 SCD 探头表面达到等电点。

Dentel 等人^[2]在不同条件下进行的实验表明，流动电流和胶体的 ζ 电位在等电点大约有一 16 个单位的 SCD 值偏差（相对数值）。笔者也发现了同样的规律。比如，在利用三氯化铁和硫酸铝进行混凝处理时，在等电点附近流动电流与 ζ 电位（电泳淌度）存在负

偏差, 其差值大约为 -0.15 个单位的SCD值(相对值)。图1和图2中的 P 和 P' 点即为其负偏差点。

产生流动电流与 ζ 电位的等电点偏离, 是由背景电流引起的。但由于二者之间的线性相关性质以及流动电流值的相对含义, 负偏差并不影响流动电流与 ζ 电位在反映胶体荷电特性方面的等效作用。

6 结论

流动电流与胶体的 ζ 电位在多种水质条件下和较宽的范围内具有良好的线性关系。这种线性关系不仅表现在等电点前, 而且还表现在等电点以后; 不仅表现在具有浊度、投加混凝剂和改变pH时, 而且还表现在水中存在不同物质时所引起的二者的成比例的变化。由于这些特性, 使流动电流可以在比较广泛的意义上, 对多种不同情况下胶体的荷电特性作出有效解释, 尤其是对水处理的混凝过程机理的研究以及对其过程的控制具有重要意义。

由于背景电流的存在, 引起流动电流与 ζ 电位等电点的偏离, 但并不影响二者的线性相关意义, 因而背景电流对总体流动电流的实质意义亦无影响。

参 考 文 献

- 1 姚允斌, 裘祖楠编. 胶体与表面化学导论. 南开大学出版社, 1988
- 2 S.K.Dentel and K. M. Kingery. Theoretical Principles of Streaming Current Detector. Wat. Sci. Tech Vol.21, Brighton. PP. 443-453, 1989
- 3 曲久辉, 崔福义, 李虹. 流动电流与 ζ 电位相关模式研究. 哈尔滨工业大学学报, 1994(1)
- 4 S.K.Dentel, A.V. Thomas and K. M. Kingery. Using Streaming Current Detectors in Water Treatment. J. AWWA, March, 1989

Analysis on the Relative Law between ζ Potential of Colloid Particles in Water and Streaming Current

Qu Jiuhui Li Guibai Cui Fuyi Li Hong

Abstract

In this paper, the relationship between the ζ potential of colloid particles in water and the streaming current is investigated in different conditions by experiments. The law of linear relationship between the ζ potential and the streaming current is proved to be existing in a wide range. Therefore, the two are equivalent in responding the electric characteristics of colloid particles.

Key words water treatment; streaming current; ζ potential; linear relationship; coagulant dosage control