

流动电流与 ζ 电位相关模式研究

曲久辉 崔福义 李虹 王福珍

(机械工程系)

摘要 根据 SCD 的工作原理及探头表面特性的差别,通过对水在 SCD 探头中运动特性的分析,建立了流动电流与 ζ 电位的相关模式,证明流动电流与 ζ 电位呈线性关系。

关键词 流动电流; ζ 电位; 相关模式

中国图书资料分类号 O648.123

0 引言

新型流体电荷传感器即流动电流检测器 (SCD), 在流体电荷检测、水处理混凝投药控制^[1, 2]等方面都有重要的研究与应用意义。在它的研究与应用中, 涉及到一个很重要的关系, 就是流动电流与 ζ 电位的关系。因为, 按表面及胶体化学理论, ζ 电位是唯一能反映固液界面荷电特性的本质因素。

典型的流动电流与 ζ 电位的数学相关模式是以毛细管作为研究对象建立起来的^[3]。测量的毛细管两端装有两个可逆电极, 整个体系是密封的, 通电时, 电极表面不能有气泡产生。在毛细管两端加上电场后, 当电场力和粘合力达到平衡时, 扩散层的离子迁移就达到稳定。根据这一原理推导得出的流动电流与 ζ 电位相关式为:

$$I_s = \frac{AP\varepsilon}{\eta l} \zeta \quad (1)$$

式中: I_s —流动电流; A —毛细管截面积; ε —流体介电常数; η —流体粘度; l —毛细管长; ζ — ζ 电位。

(1) 式表明, 在毛细管或多孔塞测量装置中, 流动电流与 ζ 电位为正比例关系, 同时毛细管几何形状、液体特性等都将直接影响流动电流大小。但在实际工作中, I_s 和毛细管表面 ζ 电位都无法精确测定, 因而二者关系并不明确。同时, 由于这一关系式受推导过程及研究对象的限制, 所以仅适用于毛细管式多孔塞测量流动电流的情况, 对 SCD 并不适用。本文根据双电层的理论原则及 SCD 的工作原理, 全面分析了其探头表面荷电特性的差别及水在探头中的运动规律, 建立了 SCD 探头中流动电流与 ζ 电位精确的数学模式, 并进行了理论分析。

1 探头表面的吸附模式

对于流动电流在 SCD 中的产生机理, 一些研究认为是由于水中胶体粒子在探头表面吸附并形成双电层结构分离的结果。事实上, 在液体当中完全没有胶粒的情况下, 流动电流依然

文稿收到日期: 1993-08-27

本文联系人: 曲文辉, 博士后/哈尔滨工业大学机械工程系 (150001)

存在, 并因液体的离子组成不同而具有不同数值, 这是一种极端情况。另一种极端情况是, 探头表面的活性质点 100% 被胶体粒子所复盖, 此时 SCD 探头已对胶粒达饱和吸附, 流动电流值将不随流体中胶体量变化而改变。实际上, 既使在检测含胶体粒子的流体时, SCD 探头也只能被胶粒部分占据。此时由 SCD 所检测的流动电流应由二部分贡献。假定: 第一部分为“背景电流” I_{SB} , 第二种是“非背景电流 I_{SC} , 则:

$$I_s = I_{SB} + I_{SC} \tag{2}$$

背景电流反映的是 SCD 探头表面所吸附的离子与其反离子所构成的扩散双电层分离的结果, 而非背景电流反映的则是吸附于探头表面的胶体粒子所构成的电荷特性。

在 SCD 探头中, 一般活塞与套筒表面都可以吸附带电粒子而形成双电层结构, 因而探头中产生的总流动电流应由二者所产生的流动电流的共同贡献, 即:

$$I_s = I_{s1} + I_{s2} \tag{3}$$

其中 I_{s1} 和 I_{s2} 分别为活塞和套筒产生的流动电流。

2 一般条件下流动电流与 ζ 电位的相关模式

2.1 基本假定

(1) 在 SCD 探头中, 套筒的半径为 R_1 , 活塞的半径为 R_2 , 电极间距离为 l , 水在套筒与活塞的环形空间流动, 缝隙大小为 $R_1 - R_2$ 。

(2) 水在环形空间的流动为层流, 且在此环形空间的中心处流速最大, 其半径为 $R = (R_1 + R_2)/2$ 。

(3) 环形空间的中心轴线处两个相反方向的空间中的任一点距离 r 远大于双电层厚度 K_1^{-1} 和 K_2^{-1} (分别为套筒及活塞表面的双电层厚度), 则活塞和套筒的表面可看作平面, 且相对应的两个平面不会相交。套筒及活塞间的流体分布如图 1 所示。

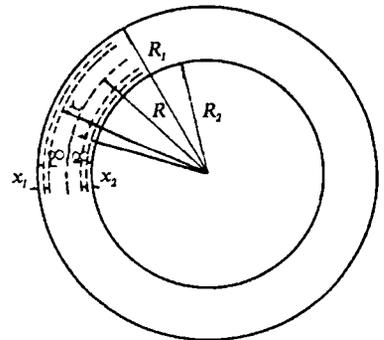


图 1 探头中液体流动模型
Fig.1 Fluid model in SCD sensor

2.2 在 SCD 探头中的水流速度模型

液体在环形空间中的流速 $v(r)$ 是与中心线距离 $|r - R|$ 的函数。由于套筒和活塞的表面积大小不同, 表面性质不同因此它们距中心轴线处的速度模型也不同。在此首先求出 $R < r < R_1$ 环形空间内的水流速度模型。

若由于活塞运动造成的环形空间中的两端压力差为 P , 则驱使液体流动的力应为 $\pi[r_2 - R_2]P$, 若流体可以润湿筒壁, 则 $v(R_1) = 0$ 。在环形空间中, 如流体以匀速运动, 则任一层的粘滞阻力应为 $2\pi r l \eta \frac{dv_1}{dr}$, 于是服从下式:

$$\frac{dv_1}{dr} = \frac{P}{2l\eta} \left[\frac{R_2}{r} - r \right] \tag{4}$$

在此部分环形空间的水流速度为

$$v_1(r) = \int_{R_1}^r \frac{dv_1}{dr} dr \tag{5}$$

对(5)式积分并记 $r=R_1-X_1$, 则可求得此部分环形空间中的流速:

$$v_1(R_1-X_1)=\frac{P}{2l\eta}\left[\frac{1}{2}(2R_1-X_1)X_1+R_1^2\ln\frac{R_1-X_1}{R_1}\right] \quad (6)$$

按同样方法可求得 $R_2<r<R$ 环形空间中的体流速度式为:

$$v_2(R_2-X_2)=\frac{P}{2l\eta}\left[\frac{1}{2}(2R_2-X_2)X_2+R_2^2\ln\frac{R_2-X_2}{R_2}\right] \quad (7)$$

2.3 SCD 探头中水的体积流量模型

现以体积流量代替电渗流的线速度。

当 $R<r<R_1$ 时, 在单位时间内, 流过 R_1-R 的环形空间, 厚度为 dr 的液体体积为 $\frac{dQ_1}{dt}$, 它等于此部分环的面积 $A_1=\pi(r+dr)^2-\pi r^2$ 乘以电渗流的线速度。

由于 $dr=-dX_1$, 所以

$$A_1=2\pi(X_1-R_1)dX_1 \quad (8)$$

$$\frac{dQ_1}{dt}=\frac{P\pi(X_1-R_1)}{2\eta l}\left[(2R_1-X_1)X_1+2R_1^2\ln\frac{R_1-X_1}{R_1}\right]dX_1 \quad (9)$$

此式即为体积速度方程, 同法可求得在 $R_2<r<R$ 环形空间中的体积流量式为:

$$\frac{dQ_2}{dt}=\frac{P\pi(X_2-R_2)}{2\eta l}\left[R_2^2-(R_2+X_2)^2+2R_2^2\ln\frac{R_2-X_2}{R_2}\right]dX_2 \quad (10)$$

2.4 SCD 探头中的流动电流模型

在空心圆柱体中, 相应的流动电流为:

$$I_s=\int\sigma\frac{dQ}{dt} \quad (11)$$

式中 σ 为体积电荷密度。由于双电层距固体表面很近, 故 X_1 和 X_2 较 R_1, R_2, R 可忽略。

当 $R<r<R_1$ 时, 将(9)代入(11)式并作简化处理得

$$I_{s_1}=-\int\sigma_1\frac{P\pi R_1^2}{\eta l}X_1dx_1 \quad (12)$$

根据泊松方程

$$\frac{d^2\varphi_1}{dX_1^2}=-\frac{\sigma_1}{\varepsilon} \quad (13)$$

(式中 φ 为电位, ε 为介电常数)并对(12)式 X_1 从 $0\rightarrow R_1-R$ 积分得:

$$I_{s_1}=\frac{P\pi R_1^2\varepsilon}{\eta l}\int_0^{R_1-R}X_1\frac{d^2\varphi_1}{dX_1^2}dX_1 \quad (14)$$

利用边界条件, 当 $X_1=0$ 时, $\varphi_1=\xi_1$; 当 $X=R_1-R$ 时, $\varphi_1=0$ 和 $\frac{d\varphi_1}{dX_1}=0$, 于是

$$I_{s_1}=G_1\xi_1 \quad (15)$$

此即为当 $R < r < R_1$ 时的流动电流与 ζ 电位的相关式。式中 $G_1 = \frac{P\pi R_1^2 \varepsilon}{\eta l}$

同样求得 $R_2 < r < R$ 环形空间中流动电流与 ζ 电位的的关系式为:

$$I_{s_2} = G_2 \zeta_2 \quad (16)$$

式中 $G_2 = -\frac{P\pi R_2^2 \varepsilon}{\eta l}$

在 SCD 探头中,总的流动电流为:

$$I_s = I_{s_1} + I_{s_2} = G_1 \zeta_1 + G_2 \zeta_2 \quad (17)$$

如果探头材料相同,其表面荷电性质相同,则 $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$,那么(17)式可简化为

$$I_s = G \zeta \quad (18)$$

式中 $G = G_1 + G_2$ 。此式表明,由 SCD 所检测到的流动电流值,与 ζ 电位呈简单的线性关系。

根据流动电流的定义可知,由于在同一探头中 $\frac{dQ}{dt}$ 相同,故有:

背景电流:

$$I_{sB} = \int \sigma_B \frac{dQ}{dt} \quad (19)$$

非背景电流:

$$I_{sC} = \int \sigma_C \frac{dQ}{dt} \quad (20)$$

故有

$$I_B = G' \zeta_B \quad (21)$$

$$I_C = G' \zeta_C \quad (22)$$

式中 $G' = \frac{P\pi \varepsilon}{\eta l} (R_1^2 - R_2^2)$, ζ_B 为探头表面双电层滑动层处的 ζ 电位, ζ_C 为吸附于探头表面的胶体粒子的扩散双电层滑动层处的 ζ 电位。

将式(21)和(22)代入式(2),有

$$I_s = G'(\zeta_B + \zeta_C) \quad (23)$$

此即在 SCD 探头表面(活塞及套筒表面)部分被胶体粒子占据情况下流动电流与 ζ 电位的相关模式。

在流体中无胶粒情况下,由 SCD 所检测到的仅为背景电流,此时,(23)式简化为式(21)之形式,若探头表面已 100% 被胶粒占据,则此时检测到的为完全非背景电流,式(23)简化为(22)之形式。

由式(23)可见,在水中含有胶体粒子的条件下,当其量增大, ζ_C 增加时,若 ζ_B 改变很小,可以认为流动电流主要取决于胶体粒子增多所引起的探头表面的电性改变,则流动电流与流体中胶粒 ζ 电位呈线性关系。实验研究也证明^[4] 这种线性关系确实存在。

3 结论

理论研究表明,无论在毛细管或多孔塞内,还是在 SCD 中,流动电流均与 ζ 电位呈线性关系。这说明,流动电流对流体荷电特性的反映是通过与液体流经的固体表面处 ζ 电位的变化相关的,而且在本质上完全一致。

参 考 文 献

- 1 Bryant R L. On Line Control of Coagulant Dosage Using the Streaming Current Detector. International Water Engineering, 1983, 20(5)
- 2 Byart Robert L. Water Treatment Control Using the Streaming Current Monitor. Proc. Annu. Conf Am Wate Works Assoc., 1987
- 3 陈宗洪,戴国光. 胶体化学. 高等教育出版社, 1986
- 4 Dentel, Stevenk, Kingy, Kristine M. Streaming Current Detectors Application and Experience. Proc Annu Conf. Am Water works Asso., 1987

Study on the Relative Model between Streaming Current and ζ Potential

Qu Jiuhui Cui Fuyi Li Hong Wang Fuzhen

(Dept. of Mechanical Engineering)

Abstract Based on the work principle of SCD and the difference between the surface properties in sensor, the relative model between streaming current and ζ potential was set up through the analysis of fluid characteristics in SCD sensor. It also was proved that the linear relationship existed between streaming current and ζ potential.

Key words Streaming current; ζ potential; relative model