

流动电流检测器的检测机理 及其数学模式

—SCD 混凝投药控制系统相关因素研究 (I)

曲久辉 李圭白 崔福义 李虹

(给水排水教研室)

摘 要

本文提出了流动电流检测器 (SCD) 探头中流动电流的产生机理。根据双电层的理论原则推导得出了 SCD 探头的流动电流模型, 并对此模型进行了验证。

关键词 混凝剂控制; 流动电流; 双电层; 电位

中国图书资料分类号 TU991.21

0 前言

用流动电流检测器 (SCD) 对水处理混凝投药进行控制, 在节省药剂, 改善水质等方面都具有明显的优越性^[1], 是水处理研究的重要成果。在已有的报道中, 多数是研究这项技术的应用方法及其效果, 而对 SCD 的基本理论及基本性质的研究则还很不够。为能使这项先进技术得到更好地应用和发展, 对其过程中的理论问题进行深入研究是十分必要的。为此, 本文以 SCD 探头为研究对象, 讨论了其产生流动电流的机理、数学模型及相关因素。研究结果对 SCD 的应用和改进具有重要的指导意义。

1 SCD 探头的检测机理

图 1 是 SCD 基本构造示意图, 其检测机理可以归纳为: 筒和活塞表面带电 → 电荷分离 → 流动电流产生 → 电极响应及信号输出。

1.1 固体表面带电

一般固体表面带电可以被认为这是由于电离、吸附离子、离子溶解、晶格取代、摩擦

国家自然科学基金资助课题

收稿日期: 1991-09-04

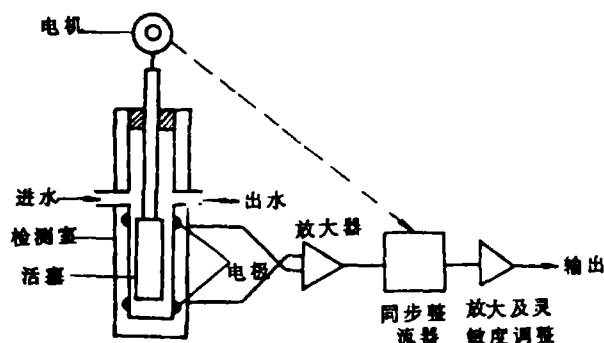


图1 SCD基本构造示意图

等作用引起。对于SCD探头中的筒和活塞,由于其自身性质决定,它们的表面可以对水中的正负离子进行不等量吸附而获得电荷,使其表面带电。影响到这种不等量吸附的原因主要有两个^[2]:一是水化能力强的离子往往留在溶液中,水化能力弱的离子则容易被吸附到固体表面。所以固体表面带负电的可能性要比带正电的可能性大;二是与固体表面具有相

同组成的离子最易被吸附。因此,在天然水中SCD探头的筒及活塞表面一般均荷负电。

1.2 电荷分离:流动电流产生

由于筒及活塞表面带有负电荷,那么按照亥姆霍兹、古依,查普曼等古典理论,首先,在筒、活塞和液体的界面上,有选择地吸附水中的正离子。附着于固体表面的负电荷层和水中与之相距甚微而扩散着的正离子的电荷层就构成了所谓的双电层,以至界面上电荷产生了不均匀的分布。然后由于活塞运动而产生的空吸和压缩,液体在筒和活塞之间的狭小环形空间流动,使溶液中扩散层的电荷与固定层的电荷发生分离并随水产生定向运动,由此而产生流动电流。另一方面,固着于固体表面的离子,由于与它相对应的扩散层的离子消失,因而它从被束缚中解放出来,一部分在复合中被中和,残余的过剩离子,通过固体表面移向大地,这样就构成了界面上电荷分布的连续过程。此外,由于电荷的复合而限制了最大的电荷密度。

在探头中产生的流动电流被两端电极检出,然后经放大、同步整流后被输出。信号处理过程如图2所示^[3]。

1.3 对混凝剂的监测

SCD探头实际所反映的是通过它的液体使其表面的带电情况。当含负电胶体的天然浑浊水流经探头时,流动电流值常为负值。向水中投加铁或铝盐等无机混凝剂时,提供的大量正离子将涌入双电层的扩散层乃至吸附层,使双电层变薄,SCD值上升。混凝剂投量越大,SCD上升幅度就越大,甚至可以变正。因此,SCD对混凝剂的监测,实际上所反映的是投加混凝剂以后,以影响探头表面双电层特性为主体的离子分布特性,而不完全是混凝剂对水中悬浮胶粒的凝聚结果。

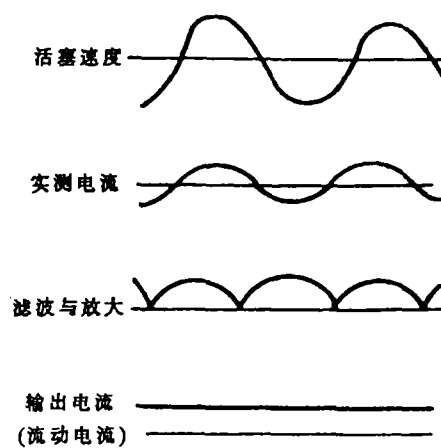


图2 SCD信号处理过程

2 SCD 探头的流动电流模型

在以往的流动电流研究中,多以毛细管或多孔塞为研究对象:使液体在受到一定压力时,流经毛细管或多孔塞,这样使得固体表面的吸附层的电荷与扩散层中电荷分离,产生流动电流。由此方式推导出的流动电流关系式不能直接用于 SCD^[4]。以下根据 SCD 的探头检测特性,推导得出实际 SCD 的流动电流模型。为此,首先作如下假设:

- (1)对探头中所产生的信号,采取如图 2 所示的处理过程。
- (2)水在筒和活塞的环形空间中流速恒定,且进出水速度相同。
- (3)水在环形空间中流动为层流,层流边界层大小可以忽略不计。

若在整个环形空间具有均匀分布的空间电荷分布为 ρ , 而具有与它相反符号的表面电荷密度为 σ , 它是存在于双电层的被固定于活塞和套筒壁的部分中。由此得环形空间断面上的电荷量为:

$$q_1 = \pi(R_1^2 - R_2^2)\rho \quad (1)$$

式中: q_1 为电荷量; R_1 为套筒半径; R_2 为活塞半径。在套筒周边上的电荷量为:

$$q_2 = 2\pi R_1 \sigma_1 \quad (2)$$

式中: σ_1 为套筒表面电荷密度。

在活塞周边上的电荷量为:

$$q_3 = 2\pi R_2 \sigma_2 \quad (3)$$

式中: σ_2 为活塞表面电荷密度。

根据假定有:

$$-q_1 = q_2 + q_3 \quad (4)$$

即

$$-\pi(R_1^2 - R_2^2)\rho = 2\pi(R_1\sigma_1 + R_2\sigma_2) \quad (5)$$

由公式 $\zeta = \frac{\sigma K^{-1}}{\varepsilon}$ 可得:

$$-(R_1^2 - R_2^2)\rho = 2\varepsilon\left(\frac{\zeta_1 R_1}{k_1^{-1}} + \frac{\zeta_2 R_2}{k_2^{-1}}\right) \quad (6)$$

式中: ζ_1 、 ζ_2 分别为套筒及活塞表面的 ζ 电位, k_1^{-1} 、 k_2^{-1} 分别为套筒和活塞表面的双电层厚度。

由式 (6) 可得空间电荷密度为:

$$\rho = -\frac{2\varepsilon(\zeta_1 R_1 k_1 + \zeta_2 R_2 k_2)}{(R_1^2 - R_2^2)} \quad (7)$$

因为流动电流 I_{sc} 是空间电荷密度和单位时间流量的乘积,故

$$I_{sc} = \pi\rho(R_1^2 - R_2^2)\bar{V} \quad (8)$$

式中: $\bar{V}$ 为环形空间中水流平均速度。

将式 (7) 代入式 (8) 得:

$$I_{sc} = -2\varepsilon(\zeta_1 R_1 k_1 + \zeta_2 R_2 k_2)\pi\bar{V} \quad (9)$$

可见,由 SCD 探头中产生的流动电流与水在环形空间中平均流速成正比。同时

与探头表面特性相关的 ζ 电位和双电层厚度也与流动电流具有线性关系。

在单位时间内环形空间的体积流量应等于活塞运动而引起的水体积改变:

$$\bar{V}_{\text{活塞}} A_{\text{活塞}} = \bar{V} A_{\text{环}} \quad (10)$$

活塞平均速度($\bar{V}_{\text{活塞}}$)与电机转速(ω)及活塞行程(S)有关:

$$\bar{V}_{\text{活塞}} = 2\omega S \quad (11)$$

因此有

$$\pi(R_1 - R_2)^2 \bar{V} = 2\omega SR_2^2 \quad (12)$$

由式(8)及式(12)可得:

$$I_{uv} = - \frac{4\omega SR_2^2 \epsilon (\zeta_1 R_1 k_1 + \zeta_2 R_2 k_2)}{(R_1 - R_2)^2} \quad (13)$$

上式是包含了探头几何尺寸、探头表面电性质、电机转速及活塞行程这些主要因素的流动电流表达式。此式表明,流动电流(SCD中)实际上是套筒及活塞双电层的相对位移所产生的流动电流的共同贡献。因而式(13)可分解成:

$$I_{uv1} = - \frac{4\omega SR_2^2 \epsilon R_1}{(R_1 - R_2)^2} \zeta_1 k_1 \quad (14)$$

$$I_{uv2} = - \frac{4\omega SR_2^2 \epsilon}{(R_1 - R_2)^2} \zeta_2 k_2 \quad (15)$$

I_{uv1} 、 I_{uv2} 分别是由探头套筒及活塞表面双电层分离所产生的流动电流,它们均与其各自的 ζ 电位及双电层厚度成线性关系。

如活塞和套筒使用同种材料,则其表面电性质相同。于是 $\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta$, $k_1 = k_2 = k$, 此时,式(13)可简化为:

$$I_{uv} = - \frac{4\omega R_2^2 \epsilon S (R_1 + R_2) k \zeta}{(R_1 - R_2)^2} \quad (16)$$

对特定仪器来说,探头尺寸、电机转速、行程都是一定的,所以上式可简化为:

$$I_{uv} = G k \zeta \quad (17)$$

式中: $G = - \frac{4\omega R_2^2 \epsilon S (R_1 + R_2) k}{(R_1 - R_2)^2}$, 即流动电流与 ζ 电位成简单的线性关系。

3 对流动电流模型的实验验证

从以上所得流动电流模型可见,决定SCD中流动电流大小的实际上是 ζ 电位和传感器几何尺寸这两个最主要因素。前者代表了探头表面双电层特征这一本质要素,而后者则反映了探头几何尺寸这一物理要素与流动电流的相关特性。

3.1 对流动电流与 ζ 电位线性关系的验证

流动电流与 ζ 电位的正比例关系,是流动电流模型(13)及其简化式(16)所表达的最重要关系。这一规律已在Dentel等人^[9]的实验结果中得到反映。为进一步证明这一关系的存在以及所得流动电流模型的正确性,笔者在不同条件下进行了实验验证。

图3是在300°浑浊水(以松花江底泥配制,以下同)中投加0(A点)、100(B点)、200

(C点)、300(D点)、500(E点)、550(O点)mg/l 硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 以下同)时,由SCD所测得的流动电流与由微电泳仪所测得的电泳淌度(ζ 电位,以下同)之间相关实验结果。可见,随水中混凝剂浓度增加,流动电流与 ζ 电位呈正线性关系变化。这进一步说明,混凝剂使浑浊水流动电流改变和使胶体 ζ 电位的变化,不过是胶体表面电特性变化的不同表现形式,而在本质上完全一致。这一重要结论,正是用流动电流控制混凝投药的理论依据。

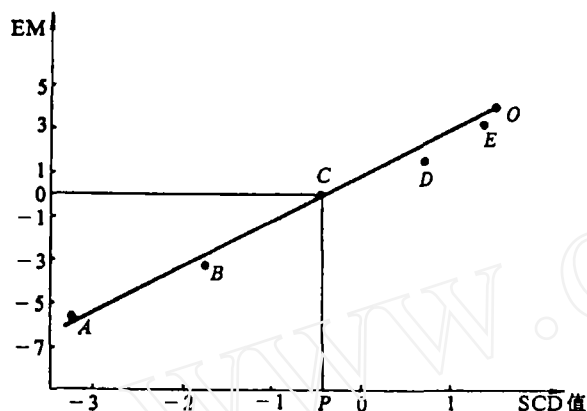


图3 不同硫酸铝投量时,流动电流与 ζ 电位的关系
EM—电泳淌度; P点—等电点(胶体 ζ 电位为零)

pH是影响混凝过程、也是影响 ζ 电位的重要因素。为考察在不同pH条件下,流动电流与 ζ 电位的变化关系,我们首先在300°浑浊水中投加180mg/l 硫酸铝,分别用NaOH和HCl调至所设定的pH,将各pH下流动电流与 ζ 电位值绘于图4。图中A、B、C、D、E、F所对应的pH分别为10.32, 9.50, 9.40, 7.50, 5.60。由图可见,随pH改变,流动电流与 ζ 电位之间存在着良好的线性关系。这也说明,水中 H^+ 或 OH^- 对胶体或SCD探头表面的荷电性质的改变,可以由流动电流与 ζ 电位得到本质上完全一致的反映。

在300°浑浊水中分别加入0(A点)、10(B点)、20(C点)、30(D点)mg/l 腐殖酸(FA),流动电流与 ζ 电位的变化规律也进一步证明了二者线性关系的存在。

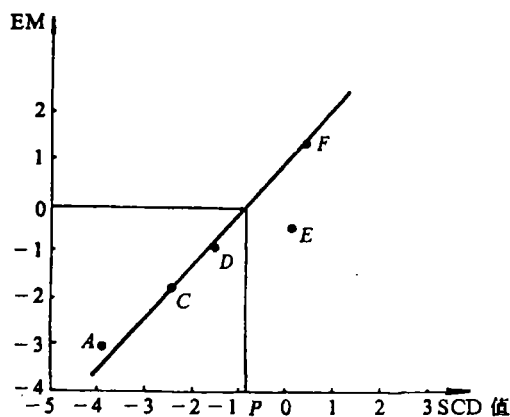


图4 不同pH下流动电流与 ζ 电位的关系

EM—电泳淌度; P点—等电点(胶体 ζ 电位为零)

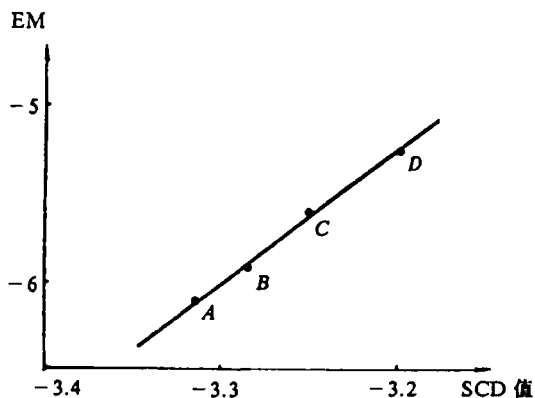


图5 不同FA浓度下,流动电流与 ζ 电位的关系

EM—电泳淌度

综上所述,在各种不同水质条件下,流动电流与 ζ 电位,在一个相当宽的范围内具有线性关系,这不仅证明本文所得结论的正确性,而且也进一步证明了流动电流作为对胶体电荷特性变化的响应因子,用于混凝投药控制的可靠性。

3.2 对流动电流与探头几何尺寸相关性的验证

(1) 活塞相对于套筒的行程与流动电流成正比

实验时,适当将活塞连杆加长,使活塞底部在其运行的最低点更接近于套筒底部电极,这相当于增加了活塞相对于套筒的行程。比较加长前后流动电流值的变化发现,在活塞连杆加长了 0.3cm 以后,流动电流绝对值明显增加,结果如表 1 所示。

表 1 活塞相对于套筒的行程与流动电流的关系

水质条件	自来水	300° 浑浊水	500° 浑浊水	300°浑浊水 加 100mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	300°浑浊水 加 100mg/l $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500°浑浊水 加 100mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	500°浑浊水 加 100mg/l FeCl_3
活塞连杆 加长前	-2.21	-2.87	-3.10	-0.043	-1.06	-0.56	-1.22
活塞连杆 加长 0.3cm	-2.76	-3.20	-3.44	-0.75	-1.45	-0.91	-1.67

可见,适当增加活塞相对于套筒行程,可有效改善 SCD 检测信号的强度,增加检测灵敏度。

(2) 活塞与套筒相对尺寸与流动电流的关系

活塞与套筒的相对几何尺寸大小对流动电流的影响,主要表现在对式 (16) 中 R_1^2 及 $(R_1 - R_2)^2$ 的改变。实验证明,有限增加活塞半径 R_2 ,可以使流动电流绝对值明显增加。如表 2 所示,由于活塞在使用了一段以后被磨损, R_2 减小,流动电流绝对值下降。这说明,活塞与套筒相对尺寸大小与流动电流成正比。

表 2 活塞与套筒相对尺寸与流动电流的关系 *

水质条件	自来水	300° 浑浊水	500° 浑浊水	300°浑浊水 加 100mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	300°浑浊水 加 100mg/l $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	500°浑浊水 加 100mg/l $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	500°浑浊水 加 100mg/l $\text{FeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
已磨损活塞	-2.75	-3.20	-3.41	-0.75	-1.45	-0.92	-1.67
新用活塞	-3.25	-3.75	-3.96	-1.37	-1.88	-1.60	-2.12

* 活塞原加工尺寸相同

以上实验证明,由流动电流模型式 (13)、(16) 所表达的流动电流与 SCD 探头几何尺寸的关系也是正确的。

参 考 文 献

- 1 Bryant, R.L. .On-Line Control of Coagulant Dosage Using the Streaming Current Detector. Industrial Water Engineering 1983(5)
- 2 陈宗淇等.胶体化学.高等教育出版社,1986
- 3 S. K. Dentel. & K. M. Kingery. Theoretical Principles of Streaming Current Detection, Wat. Sci. Tech. Vol. 121,1989

- 4 肖 , D.J., 张中路等译. 胶体与表面化学导论. 化学工业出版社, 1989
- 5 S.K. Detrtel & K.M. Kingery. Evaluation of the Streaming Current Detector. Water Research, 1989(4)

Detection Mechanism and Mathematical Model of Streaming Current Detector —— Study on Relative Factors in Coagulant Dosage Control System by SCD

Qu Juihui Li Guibai Cui Fuyi Li Hong

Abstract

In this paper, the mechanism of streaming current produced by SCD sensor is put forward. According to the theoretical principle of double electric layers, the mathematical model of streaming current in SCD sensor is got and verified.

Key words coagulant dosage control; streaming current; double electric layers; ξ potentia