

新型流体电荷传感器的研究与应用

曲久辉 崔福义 李 虹 王福珍

(机械工程系)

摘 要 介绍了一种新的流体中电荷检测的方法和原理。通过实验和分析,研究了 SCD 对特性离子及水中胶体电荷和天然有机大分子的响应规律。

关键词 流动电流; ζ 电位; 表面电荷

中国图书资料分类号 TU991.21

0 引言

1966 年, Gerdes^[1] 根据流动电流的产生原理,设计了一套简易的流动电流检测器(Streaming Current Detector 简称 SCD),目的是检测水处理混凝剂投加量相对于浑浊度的改变情况。到 80 年代初期,在 Gerdes 设计的基础之上,研制成功了用于水处理过程中投药控制的 SCD^[2],促进了水处理投药自动化的进程。根据已有的研究成果,本文对 SCD 传感器作了进一步系统的研究,采用新材料新工艺,研制成功了一种新型的用于流体电荷检测的 SCD。

1 流体电荷传感器的设计及工作原理

根据胶体及表面化学原理,当固体表面与极性液体相接触时,其界面总是带电的。由于固体表面性质不同,将有选择地吸附溶液中的带电质点,从而在固体表面附近形成扩散双电层结构。当液体处于静止状态时,固体表面的这种带电性质可由 ζ 电位的大小来反映。当液体处于流动状态时,固体表面附近的双电层将发生分离,处于双电层中的固体表面的吸附层不动,而扩散层的带电质点则随流体而定向运动,并产生所谓的流动电流。根据这一原理设计的流动电流传感器如图 1 所示。

该传感器主要是由套筒、活塞和电极构成。活塞与套筒之间有很窄的狭缝,相当于一环形毛细管空间。活塞可以在电机驱动下做往复运动,流经的流体被吸入、挤出,使其在缝隙中快速流动。由于活塞及套筒表面可以瞬时吸附流体中的特性荷电质点,在固-液界面形成扩散双电层,因而产生了流动电流并被套筒两端电极

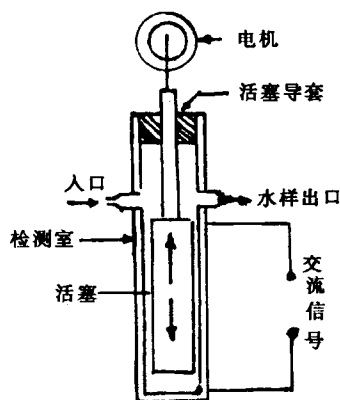


图 1 SCD 探头示意图

Fig.1 SCD sensor

文稿收到日期:1993-10-10

本文联系人:曲久辉,博士后/哈尔滨工业大学机械工程系

检出。然后经整流、放大、滤波等信号处理过程输出。因此,由SCD所检测到的流动电流实际上是一个相对值或表现值。

固体表面性质不同,对流体中的带电质点吸附程度不同,因而所检测到的流动电流值大小也不同。所以,选择适当的传感器,将能有效反映流体电荷的变化,达到监测及控制之目的。

2 SCD 对流体中特征离子的响应规律

为考察SCD对流体中共存特性离子的响应规律,本文采用关联分析方法^[3],研究共存的总体离子浓度变化所引起的流动电流值改变。

2.1 水中共存阳离子的响应规律

选择 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 五种常见阳离子作为研究对象,按每种离子在共存离子中的比例组合,进行14种组合方式的浓度实验。实验结果证明,SCD对阳离子有十分敏感的响应。随水中总体离子浓度的增加,流动电流值上升,尤其在总体离子浓度较低阶段,流动电流变化幅度较大,而随浓度升高,变化幅度减小。此五种离子的响应次序可由关联分析结果表述。

以由离子总浓度变化引起的流动电流改变值的绝对值作为参考序列 X_0 , 则 $X_0(i)$ ($i=1, 2, \dots, 14$) 为实验序号为 i 时的流动电流值与序号为 $i-1$ 时的相应值之差的绝对值。分别以 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Mn^{2+} 在相邻二浓度组之间浓度的增值为比较序列 $X_1, X_2, \dots, X_5$, 则 $X_i(i)$ 为实验序号为 i 与实验序号为 $i-1$ 的 Fe^{3+} 浓度之差,余此类推。则:

$$X_0 = (X_0(1), X_0(2), \dots, X_0(14))$$

$$= (0.40, 0.3, 0.4, 0.08, 0.3, 0.1, 0.05, 0.3, 0.03, 0.1, 0.03, 0.2, 0.02, 0)$$

$$X_1 = (X_1(1), X_1(2), \dots, X_1(14))$$

$$= (1.1, 0.1, 0.9, 0.6, 0.9, 2.3, 0, 1.1, 0, 0.8, 0, 0, 0, 0)$$

$$X_2 = (X_2(1), X_2(2), \dots, X_2(14))$$

$$= (0.08, 0.08, 0.6, 0, 0.16, 0, 0, 0.8, 0.4, 0.5, 0, 1.0, 0, 0)$$

$$X_3 = (X_3(1), X_3(2), \dots, X_3(14))$$

$$= (2.0, 4.0, 5.0, 1.0, 6.0, 3.0, 0, 11, 0, 3.0, 1.0, 5.0, 10, 0)$$

$$X_4 = (X_4(1), X_4(2), \dots, X_4(14))$$

$$= (0, 3.0, 2.0, 0, 10, 0, 5.0, 5.0, 0, 5.0, 3.0, 2.0, 10, 5.0)$$

$$X_5 = (X_5(1), X_5(2), \dots, X_5(14))$$

$$= (0, 1.0, 4.0, 10, 6.0, 5.0, 0, 4.0, 0, 6.0, 4.0, 1.0, 5.0, 14)$$

对上述数列进行无量纲化,求各点差值绝对值并将求得的二级最小差0和二级最大差4.20代入关联系数式^[3]得:

$$\xi(K) = \frac{2.10}{|X_0(k) - X_i(k)| + 2.10} \quad (1)$$

用上式求得五种离子的关联系数 ξ 并将其代入关联度公式:

$$r_i = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \xi_i(k) \quad (2)$$

式中: r_i 为 X_i 与 X_0 的关联度, N 为数列中数据个数。

得: $r_{Fe^{3+}}=0.75$, $r_{Al^{3+}}=0.74$, $r_{Ca^{2+}}=0.64$, $r_{Mg^{2+}}=0.62$, $r_{Mn^{2+}}=0.59$ 。因而此五种阳离子与流动电流的关联序即 SCD 对离子的响应序为:

$$Fe^{3+} > Al^{3+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Mn^{2+}$$

2.2 对水中共存阴离子的响应规律

选择水中常见阴离子 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 S^{2-} 等七种常见阴离子作为研究系统。实验结果表明, SCD 对水中阴离子同样响应灵敏。随水中总体阴离子浓度增加, 流动电流值变化显著。

按与阳离子同样的方法, 对各共存离子与流动电流的相关性进行关联分析, 求得其关联系数式:

$$\xi = \frac{1.64}{|X_0(k) - X_i(k)| + 1.64} \quad (3)$$

按式(3)求得各阴离子关联系数分别代入式(2), 求得各关联度分别为: $r_{Cl^-}=0.52$, $r_{F^-}=0.84$, $r_{Br^-}=0.73$, $r_{I^-}=0.81$, $r_{SO_4^{2-}}=0.50$, $r_{HCO_3^-}=0.49$, $r_{S^{2-}}=0.88$ 。

因此得各共存阴离子与流动电流之关联序为:

$$S^{2-} > F^- > I^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^-$$

SCD 对 S^{2-} 响应最大, 而对与之共存的 HCO_3^- 响应最小。

3 SCD 对水中荷电胶体的响应规律

本文以高岭土和松花江底泥作为致浊物, 其中的粘土胶体表面荷负电。

向水中连续投加 240 目的高岭土或松花江底泥, 致浊物含量以 mg/L 为计量单位。实验结果证明, 水中致浊物浓度较低时, 流动电流值(SCD 值)基本不变。但当高岭土浓度达 9mg/L, 松花江底泥浓度达 15mg/L 时, 流动电流值开始下降。此后, 随水中致浊物浓度升高, 流动电流变得更低, 结果如图 2 所示。当水中高岭土达约 7000mg/L, 松花江底泥达约 8000mg/L 时, 流动电流值则不再随致浊物量变化。这说明 SCD 对水中胶体浓度能较敏感地响应, 但存在一个响应极限。

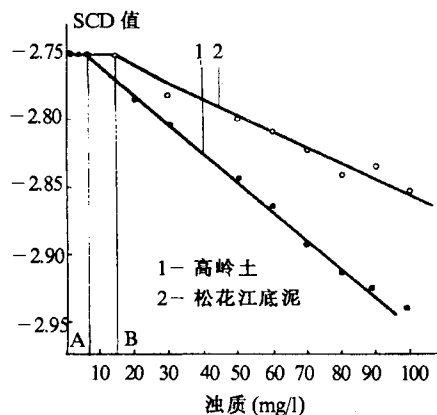


图 2 SCD 对天然水中胶体的响应

Fig.2 Response of SCD on colloid in natural water

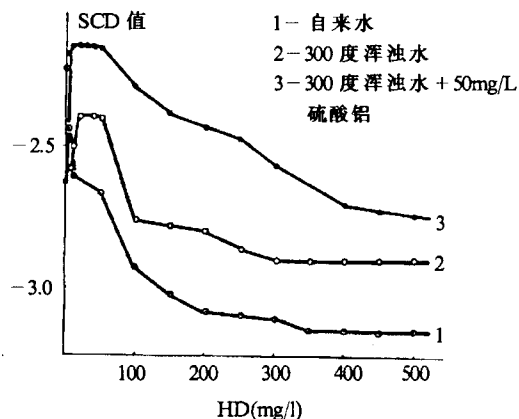


图 3 SCD 对 HD 的响应

Fig.3 Response of SCD on HD

表 1 在含 1000mg/L 松花江底泥浑浊水中投加 Al^{3+} 时的流动电流变化Tab.1 SC change dosing Al^{3+} into water contained 1000mg/L Shonghua River smud

加入硫酸铝量 (mg/L)	0	50	100	150	200
300 SCD 值	-3.20	-1.97	-0.38	0.02	0.25

由于水中所含粘土表面荷负电,向其中投加含阳离子的电解质时,将中和胶体表面负电荷,流动电流值明显上升。可见,SCD 对水中胶体电荷的改变响应灵敏。

4 对水中天然有机大分子的响应规律

天然水中常含有如腐殖酸、单宁类的有机大分子,一般以其负离子形式存在并极易吸附于胶体表面,形成负电结构。实验证明,SCD 对这类物质的电荷也有很好的响应。

图 3 是在不同情况的水中加入不同量单宁(HD)后所引起的流动电流值的变化结果。当加入水中的 HD 浓度较低时,由于其分子所含的酚羟基,主要表现为 HD 与其它电负性较强的物质的键合,生成含氢表面的大分子并附着于固体表面,因而使流动电流值升高。当其浓度较高时,则主要表现出其负电特性,而使流动电流值下降。

5 结论

新型流体电荷传感器对流体中的荷电质点有灵敏的响应。就水中的共存离子而言,SCD 对高价金属离子响应更为灵敏,而对化合型阴离子则响应灵敏度较低。利用这一特性,可对水等流体中的荷电质点特性变化进行有效监测或控制。

参 考 文 献

- 1 Gerds W T. A New Instrument—The SCD. 12th National Analysis Instrument Symposium. Houston YX, U.S.A. 1966, 221—225
- 2 Byart Robert L. On Line Control of Coagulant Dosage Using the Streaming Current Detector. International Water Engineer. 1983, 20(5):1019—1025
- 3 邓聚龙. 灰色控制系统. 华中理工大学出版社, 1985

Study and Application on a New Sensor of Colloid Charges in Fluid

Qu Jiuhui Cui Fuyi Li Hong Wang Fuzhen

(Dept. of Mechanical Engineering)

Abstract A new detect method and principle for charges in fluid was introduced, and the response law of SCD on special ions, colloid charges and HD in water also was investigated by experiments and analysis.

Key words Streaming current; ξ potential; surface charge