1996年6月

水中无机阳离子混凝剂的电动检测特性研究*

曲久辉

(中国科学院生态环境研究中心环境水化学国家重点实验室,北京 100085)

摘要为了在本质特征上定量说明水中无机阳离子混凝剂浓度与胶体稳定性的关系,提出了一种新的研究混凝 过程胶体电荷变化的本质参数——流动电流(SC).研究了无机阳离子混凝剂的性质和浓度与电动特性参数之间 的一般规律及等电点特征,考察了以 SC 表征混凝剂对水中胶体颗粒物作用的特性与效能,从而提出了一种研究 混凝和在线监测水中胶体电荷相对于混凝剂投加量变化的有效方法.

关键词 《电位,流动电流,无机阳离子混凝剂,电动检测特性.

ζ电位作为胶体电动特性的重要参数,也可 作为水处理混凝过程中投加药剂后悬浮物脱稳 程度的有效表征指标.但是,ζ电位的测定操作 难、时间长、精度差,无法用于在线和连续的监 测.流动电流(Streaming Current, SC)也是胶体 的电动特性之一,由于它与ζ电位在理论上线 性相关^[1],因而也应具有本质上表征水中胶体 颗粒表面电荷变化的功效.利用流动电流传感 器(Streaming Current Sensor, SCS)检测以 SC 形式表征的电动特性参数,不仅仍具有与ζ电 位线性相关的理论与实际意义,而且可以在最 本质的特征上定量说明水中无机阳离子混凝剂 浓度与胶体稳定性的关系,从而弥补了以ζ电 位表述混凝过程电动特性方面的缺陷.

1 实验方法

1.1 SCS 检测原理

所研究的主要电动特性参数 SC 由 SCS 检测.图 1 是 SCS 的基本构造,它主要是由套简和活塞(统称 SCS 探头)、电极以及驱动装置构成.各部分之间的数学关系为:

 $I = \frac{\sigma C R_2^2}{(R_1^2 - R_2^2)} \times \left(\frac{\gamma \omega \sin \omega t}{2 \sqrt{(L+R)^2 - \gamma^2 \sin 2\omega t}} \right) (1)$ 式中, I 为瞬时流动电流值; σ 为电荷密度; γ 为

活塞位移参数; t 为时间; C 为活塞和套筒的周 边之和; R_1 为套筒内径; R_2 为活塞内径; L 为 传动连杆的长度; ω 为电机转动角速度. 水中的 特性荷电质点, 如负电胶体、混凝剂离子及其 它正负离子等, 在流经探头表面时, 即发生了 瞬间吸附并建立相应的扩散双电层结构. 当活 塞在电机趋动下作往复运动造成探头中水的流 动时, 引起双电层分离从而产生了相应的动电 (习惯称作电动)因子流动电流. 由此得到的 SC 值与 ζ 电位具有理论^[2]和实际^[3]上的正线性相 关规律:

$$I_{\rm S} = G\zeta/k \tag{2}$$



* 国家自然科学基金资助项目 收稿日期: 1995-10-12 式中,G为 SCS 的仪器参数^[2]; k为探头表面的 双电层厚度.

1.2 实验方法

将 SCS 探头全部沉入 8 L 水样中,用搅拌 器以 640 r/min 快速搅拌. 连续加入混凝剂,分 别记录初始、变化和稳定的 SC 值. 与此同时, 用微电泳仪测定 ζ 电位(以 EM 表示). 每次实 验结束后用蒸馏水或 H₂O₂ 水溶液清洗 SCS 探 头,使 SC 恢复至初始数值.

浑浊水用经水力筛选后的 240 目松花江底 泥 加 自 来 水 配 制, 混 凝 剂 采 用 固 体 Al₂(SO₄)₃•18H₂O和 FeCl₃•6H₂O,使用浓度 为 2%.

2 结果与讨论

2.1 混凝剂的性质和浓度与电动参数间的一般 关系

分别在 300 度和 500 度的浑浊水条件下考

察 Al₂(SO₄)₃・18H₂O 和 FeCl₃・6H₂O 浓度与と 电位和 SC 值的关系,结果列于表 1-3. 在未投 加混凝剂或其浓度较低时, ζ 电位和 SC 均为负 值. 这说明,所研究的松花江底泥胶体和 SCS 探头均为负电性表面, 随混凝剂浓度增加, と电 位和 SC 都为上升趋势, 而且混凝剂的投加量越 大,则电动参数的正增值幅度也就越明显.当 水中混凝剂高达某浓度时, C 电位在先、SC 在 后开始发生符号改变,表明水中胶体颗粒和 SCS 探头表面都已变为正电性质, 这与混凝剂 对胶体的聚沉过程的双电层变化特性是完全一 致的.可见,在任何一种浑浊度下,SC 与 (电 位一样都能有效地从电动特性的本质方面,反 映无机阳离子混凝剂浓度变化所引起的水中胶 体颗粒的表面电荷改变及其所将获得的凝聚效 果.

2.2 极限响应特性

在水中混凝剂投加过量引起胶粒表面 电 荷

表1 水中混凝剂浓度/mg・L⁻¹与ぐ电位(EM)的关系

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0	50	150	300	500	550	1000	2000
ζ电位(EM)	-5.71	-3.33	0	1.52	3.16	3.91	4.64	6.52
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	0	100	400	800	1000	1500	2000	3000
ζ 电位(EM)	-5.44	-2.92	0.31	4.06	6.06	6.95	7.03	10.3

表 2 不同浑浊度下 Al₂(SO₄)₃・18H₂O 浓度/mg・L⁻¹与 SC/mA 的关系

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	0	0.5	1	5	10	50	100	160	200	250	300	350	400	450	500	550	600
SC(150度)	-3.01	-2.96	-2.87	-2.28	-2.17	-1.36	-0.77	0.11	0.39	0.59	0.88	1.05	1.24	1.40	1.54	1.62	1.67
SC(300度)	-3.20	-3.20	-3.16	-2.65	-2.38	-1.59	-0.75	0	0.28	0.47	0.76	0.92	1.25	1.36	1.47	1.64	1.65
SC(500度)	-3.41	- 3. 41	-3.41	-3.20	-2.88	-1.61	-0.90	-0.14	0.23	0.41	0.70	0.83	1.12	1.21	1.41	1.51	1.59
SC(1000度)	-3.98	-3.98	-3.98	-3.86	-3.70	-1.88	-1.01	-0.30	0.18	0.33	0.50	0.72	0.95	1.18	1.35	1.47	1.50
SC(2000度)	- 4. 31	-4.31	-4.31	-4.24	- 4.08	-2.40	-1.42	-0.44	-0.13	0. 2 5	0.33	0.51	0.89	1.09	1.26	1.44	1.44

表 3 不同浑浊度下 FeCl₃·6H₂O 浓度/mg·L⁻¹与 SC/mA 的关系

FeCl ₃ • 6H ₂ O	0	1	5	10	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1500	2 000
SC(100 度)	-2.96	-2.80	-2.46	-2.10	-1.40	-1.03	-0. 6 0	0.39	0	1.06	2.48	3.10	3.42	3.75	4.19	5.37	6.16
SC(250度)	-3.13	-3.02	-2.78	-2.60	-1.85	-1.45	-1.04	-0.70	-0.18	0.88	2.35	2.94	3.38	3.66	4.11	5.26	5.90
SC(500度)	- 3. 41	- 3. 32	-3.02	-2.74	-2.16	-1.67	-1.30	-0.92	-0.54	0.72	1.81	2.42	2.90	3.31	3.63	5.10	5.75
SC(1000度)	- 3.96	-3.88	-3.60	-3.27	-2.61	-2.27	-1.81	-1.38	-0.82	0.07	1.70	2.33	2.79	3.20	3.50	4.63	5.52
SC(1500度)	-4.20	-4.20	3.84	-3.67	-2.93	-2 . 44	-1.84	-1.21	-0.87-	-0.4	1.41	2.06	2.48	2.97	3. 33	4.42	5.41

性质改变以后, ζ 电位在很高混凝剂投加量时仍 能有效反映胶体电荷的变化. 然而, SCS 对投 加到水中的无机阳离子混凝剂量却具有极限检 出特性. 定义 SCS 能检测的最低混凝剂量为检 测下限 D_L ,而其最高量为检测上限 D_H .表4给 出了 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 和 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 在不同 浑浊度条件下的 D_L 和 D_H .结果表明, SCS 对 水中混凝剂具有较低的 D_L 、较高的 D_H 及较宽

表 4 SCS 对混凝剂的 D_L 和 D_B/mg・L⁻¹

挥浊度(NTU)	0	60	100	150	250	300	500	1000	1500	2000
$D_{L}(Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O)$	0.15	0.3		0.6		0.9	1.8	2.0		4.2
$D_{\mathrm{H}}(\mathrm{Al}_2(\mathrm{SO}_4)_3 \cdot 18\mathrm{H}_2\mathrm{O})$	620	590		570		560	550	550		550
$D_{L}(\text{FeCl}_{3} \cdot 6\text{H}_{2}\text{O})$	0.1		0.3		0.3		0.4	0.9	1.5	
$D_{\rm H}({\rm FeCl}_3 \cdot 6{\rm H}_2{\rm O})$	2250		2150		2000		1950	1900	1850	

的检测范围. 当然, 在水中混凝剂浓度过低或 过高时, SCS 均不能正确反映药剂投量继续增 减所引起的体系电动特性改变, 而只有在 D_L 和 D_H 范围以内 SCS 的检测值才确能代表当前研 究体系的电动性质. 对 D_L 和 D_H 具有影响的主 要因素是混凝剂的性质和水的浑浊度. SCS 对 FeCl₃ • 6H₂O 的 D_L 较 Al₂(SO₄)₃ • 18H₂O 低, 而 D_H 又比 Al₂(SO₄)₃ • 18H₂O 高, 可检测范围 也明显比 Al₂(SO₄)₃ • 18H₂O 宽. 同时, 浊度增 加使 SCS 对 2 种混凝剂的 D_L 上升、 D_H 下降.

在到达 SCS 的检测极限以后, SC 与 ζ 电位 的线性关系则不再成立,这主要表现在:随混 凝剂浓度的增加 ζ 电位仍在继续上升, 而 SC 值 则无任何变化, 如图 2、图 3 中的黑点所示.此 时, ζ 电位与 SC 的关系已完全偏离了线性规 律.

2.3 电动参数的等电点特征

根据胶体凝聚的化学原理, 当凝聚剂的浓 度足够高时,其中的反号离子就会将胶体颗粒 的双电层压缩为零,此时胶体表面为电中性,ζ =0,即为理论上的胶体等电点.但所不同的 是,此时在同样的混凝剂投量下,由 SCS 所检 测的 SC 值并不为 0. 图 2、图 3 分别是在 300 度 浑浊水中投加不同浓度的 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 和 在 500 度浑浊水中投加不同浓度的 FeCl, • $6H_2O 后$, SC 与 ζ 电位(EM)的相关实验结果. 图中各点从左到右分别代表在 300 度浑浊水中 Al₂(SO₄)₃ • 18H₂O浓度为 0, 50, 150, 300, 500, 550, 1000 和 1500 mg/L, 500 度浑浊水中 FeCl₃ · 6H₂O 浓度为 0, 100, 400, 800, 1000, 1500, 2000 和 3000 mg/L 时的电动参数值. 可 见,随水中混凝剂浓度改变,SC值与く电位呈 线性相关变化,这种规律在胶体的等电点(2= 0)前后完全一致. 只是在 SC=0 时, 5 电位已远 大于 0. 这说明, 在水中胶体颗粒已达到电中和 脱稳时, SCS 探头表面依然呈负电性质, 因而 要达到其相应的等电点状态, 必然要消耗更多 的无机阳离子混凝剂, 这种情况显然与(3)式所 描述的线性关系不符, 这主要是由 SCS 探头表 面的吸附特性所引起. 对于特定的 SCS 探头, 其表面吸附性能所代表的"背景电流"^[4]值应该 是一常数, 所以实际上的 SC 与ζ电位的关系必 须以此常数进行校正:

$$I_{\rm s} = B + G\zeta/k \tag{3}$$

可见,由 SCS 所检测的电动参数 SC 是一相对 值.



图 2 SC 与 EM 的关系(改变 Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O 浓度)



图 3 SC 与 EM 的关系(改变 FeCl₃・6H₂O 浓度)

在所研究的条件下,到达 SCS 所代表的等 电点的条件,主要取决于所使用的混凝剂种类 和水质情况.如表2和表3所示.尽管 FeCl₃•6H₂O比Al₂(SO₄)₃•18H₂O在相当程度 和范围内具有更为明显的电动特性,但它到达 SCS等电点的浓度却比Al₂(SO₄)₃•18H₂O高出 200 mg/L以上(不包括在清水中的情况),而在 该等电点以后,其单位投加量对SC的贡献明显 上升,直到在水中浓度达到1500 mg/L时仍能 被SCS有效检测.同时,原水浑浊度越高,则 到达SCS等电点所需消耗的混凝剂量越大.如 浑浊度为150度时,水中投加了145 mg/L Al₂(SO₄)₃•18H₂O时SC值已到达零点,而在 2000度时,则达到该等电点大约需要220 mg/L

4

的 Al₂(SO₄)₃ • 18H₂O. 这表明,水中消耗混凝 剂阳离子的共存物质越多,则实现相同电动效 果所需消耗的混凝剂量也就越大.

2.4 SCS 对混凝剂的响应灵敏度

研究表明, SCS 对水中混凝剂浓度变化具 有良好的响应精度.在此以单位混凝剂浓度变 化量 ΔC 所引起的 SC 改变值 Δ SC 作为响应灵 敏度(即 Δ SC/ ΔC)指标来表示 SCS 对混凝剂的 检测精度.表5 是在实验系统中,向自来水中连 续投 Al₂(SO₄)₃ • 18H₂O 和 FeCl₃ • 6H₂O 进行重 复实验所得的结果.

实验结果表明,SCS能非常敏感地分辨混凝

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O/mg \cdot L^{-1}$	0.15	0. 2	0.4	0.6	0.8	1.0						
ΔSC	0.02	0.04	0.12	0.18	0.23	0.27						
$\Delta SC/\Delta C \times 10$	1.4	2.0	3.0	3.0	3.0	2.7						
$FeCl_3 \cdot 6H_2O/mg \cdot L^{-1}$	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0						
∆SC	0.04	0.15	0.40	0.64	0.75	0.85						
$\Delta SC/\Delta C \times 10$	4	7.5	10.0	10.7	9.4	8.5						

事。 505 对混凝烈的检测灵敏度

剂浓度的微量改变.对此具有影响的主要因素 是:(1)当水中混凝剂浓度大于 5 mg/L 以后, SCS 的响应灵敏度随混凝剂一次投加量的增大 而明显降低.(2)水中已有的混凝剂将一定程 度地抑制 SCS 对后加入混凝剂的灵敏响应,而 且已有的混凝剂浓度越高,SCS 的检测灵敏度 越低.(3)在水中混凝剂投加浓度低于 400 mg/ L、浑浊度高于 2000 度的情况下,提高水的浊 度将导致 SCS 对混凝剂的响应灵敏度下降.(4) 在 SCS 所代表的等电点附近,检测灵敏度突然 上升,此后却又缓慢下降,这一特征对混凝过 程中胶体颗粒的等电点电动特性研究具有一定 的意义.上述影响主要是由于水中混凝剂及其 作用后的质点在 SCS 探头表面的吸附特性和电 荷变化所引起.

3 结论

以 SCS 所检测的流动电流作为电动特性因 子来表征无机阳离子混凝剂对水中悬浮固体颗 粒物的作用效果,不仅具有与ζ电位同样的本 质意义,而且可以实现某些应用ζ电位所无法 实现的过程表述,可作为混(絮)凝剂及混(絮) 凝过程研究与控制的有效电动参数之一.

参考文献

- 1 Steven K Dental and Kingery. Wat. Sci. Tech., 1989, 21: 443-453
- 2 曲久辉等. 哈尔滨工业大学学报, 1994, 26(1): 63-67
- 3 曲久辉等.哈尔滨建筑工程学院学报,1993,26(5):61-65
- 4 曲久辉等. 哈尔滨工业大学学报, 1994, 26(2):

HUANJING KEXUE

Abstracts

Study on Electrokinetic Detection Characteristics of Inorganic Cationoid Coagulants in Water. Qu Jiuhui (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): Chin. J. Environ. Sci. 17(3), 1996, pp. 1-4

A new essential factor of electrokinetic characters, streaming current (SC) was introduced into the study of coagulation processes, and the relative law and isoelectronic point between electrokinetic parameters and concentration or efficiency of inorganic cation coagulants were studied. Furtherly, in the paper the characteristics and functions to express coagulants affecting on colloid particles by SC have been investigated and an effective method was presented for studying on the relationship between the coagulation, detecting colloid potential in line and optimum dosage of coagulants.

Key words: ζ potential, streaming current, inorganic cationoid coagulants, electrokinetic detection characteristics.

Function Determination for Biodegradation of Monosodium Glutamate (MSG) Wastewater with Fusants between Photosynthetic Bacteria and Yeast. Cheng Shupei et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Nanjing University, Nanjing 210093); Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 5-7

The protoplasts of Rhodopseudomonas sphaeroides (eukaryote, Nt'Sm') and Saccharomyces cerevisiae (prokaryote, Nt'Sm') were induced with PEG (MW = 6000) to fuse for the construction of the fusant cell (Nt'Sm'). The fusants F13, F15 and F20 screened from the fusion production with high flocculation were used to test the kinetics parameters for degradation of MSG wastewater in the shaking reaction for 7-8 h, while the initial BOD₅ concentration of the wastewater were from 191 to 690 mg/L. The values of maximum specific growth rate μ_{max} and its half velocity constant $K_{s\mu}$, the maximum specific degradation rate q_{max} and its half velocity constant K_{sq} , the true growth yield coefficient Y and the endogenous decay rate coefficient K_d were measured in the reaction. The results of this research suggest that the fusants F13, F15 and F20 have better ability for degradation of the organic waste in MSG wastewater. Key words: Rh. sphaeroides, S. cerevisiae, fusant, monosodium glutamate wastewater, biodegradation kinetic.

Study on Purification of Waste Gases Containing Toluene by Using a Biofilter. Huang Ruohua et al. (Dept. of Environ. and Chem. Eng., Kunming Univ. of Sci. and Tech., Kunming 650093): Chin. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 8-10

From this study, a fact can be affirmed that in China, it is feasible to purify the waste gas containing organic compounds in low concentration by using the biological trickling filter with biofilm packing-material, inoculated with a mixed culture from a biostation of treating wastewater in a coke-oven plant. The results of preliminary experiment showed that with the increasing of the concentration of toluene in influent gas and gas flow, and decreasing of the flow of circulating liquid simultaneously, the biochemical elimination of toluene in waste gas can be increased, which can reach 157.13 mg per hour per litre packingmaterial with biofilm in the tower. From the experimental results, it can be inferred that the process of purifying the waste gas containing toluene in low concentration by using the biofilter belongs to mass transfer. By contrast, a good suitability of the kinetic model established in this study for practical process is verified.

Key words: biofilter, toluene, waste gas, biological degradation, kinetics.

A Study on the Determination of Biodegradability of Polluted Organic Substances Using Production of Carbon Dioxide Test. Jiang Zhanpeng et al. (Dept. of Environ. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084); Chm. J. Environ. Sci., 17(3), 1996, pp. 11-14

In this paper, a rational PCD test for determining biodegradability of organic substance under aerobic conditions was established. The volume of bioreactor is 2 L, the concentration of organic substance is 100 mg/L (as DOC), the amount of the inoculum is 500 mg/L (as MLSS), the temperature is 25°C, the duration of test time is 14 days. Index of biodegradation (IB) was elaborated through analysis of biodegradability of