

3.5.2 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 离子的同时测定

Cu^{2+} 是熄灭新试铜灵的荧光，而 Ca^{2+} 是加强新试铜灵的荧光，两者又是立即与新试铜灵 发生反应，图3-29A是不同浓度 Cu^{2+} 和 Ca^{2+} 同存于水溶液中，用新试铜灵测定其荧光强度的变化情况。对图3-29B进行线性回归，知其线性相关系数均小于0.9，在水体中有这两种离子同时存在时，用新试铜灵一种荧光试剂，用线性回归方法是不能准确测定它们的浓度的。但是，从图3-26B可以看出，如该溶液使新试铜灵的荧光强度降低，结合图3.3可以判定中溶液中有 Cu^{2+} 存在。

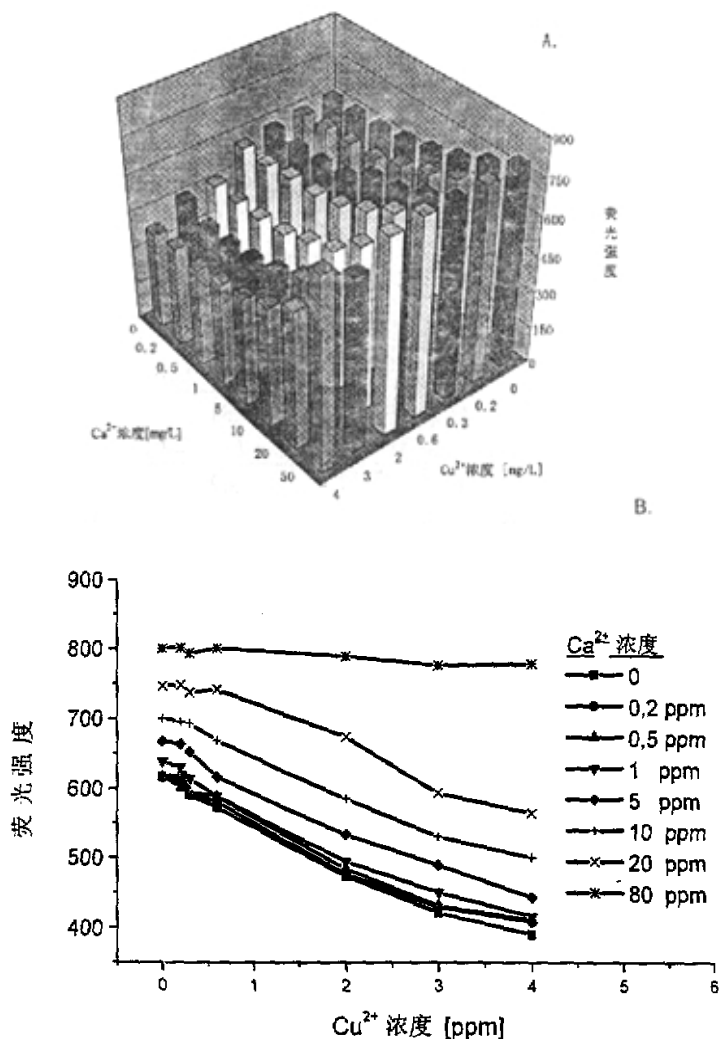


图 3.29 新试铜灵 同时测定 Cu^{2+} ， Ca^{2+} ，A.柱状图；B.不同 Ca^{2+} 浓度下 Cu^{2+}

3.6 多种金属离子同时测定

当几种重金属离子与BTC-5N, 与Newport Green™等荧光试剂反应时, 一般来说其荧光光谱严重重叠, 因此当溶液中同时含有三组分以上的成分时, 是较难用多元线性回归的方法确定各组分的浓度的。针对线性回归模型的一些局限性, 目前提出了一些改进的多变量校正方法, 其中最主要的是一类基于因子分析的校正方法。这类方法的主要特点是从多通道测量的原始数据中, 用因子分析法抽取相互独立的几个主因子, 并用这些独立的因子建立校正模型, 从而克服了普通多元线性回归在多组分同时测定时的局限性。这类基于因子分析的多变量校正方法主要有主成分回归法和偏最小二乘法 (Partial least-squares)^{[124-130][132-136]}。

偏最小二乘法是一种基于因子分析的多变量校正方法, 它不仅将响应矩阵进行分解, 提取主因子, 还将浓度矩阵进行分解提取主因子, 因此它比主成分回归具有更强地提供信息的能力^[136]。其原理如下^[133]:

首先将校正集的混合标准溶液的荧光强度矩阵 A 和浓度矩阵 C 分别用主因子分析法分解成两个矩阵的乘积, 并提取 a 个主因子, 使组分的贡献与误差得以分离:

$$A = TB + E \quad (3-23)$$

$$C = UV + F \quad (3-24)$$

其中 U 为 n 行 a 列特征浓度矩阵, V 为 a 行 m 列浓度载荷矩阵, F 为 n 行 m 列浓度残差矩阵。由上两式分解得到的 T 和 U 矩阵, 分别是除去了大部分测量误差以后的响应和浓度的信息。偏最小二乘法是用各列向量相互正交的特征响应矩阵 T 和特征浓度矩阵 U 进行回归:

$$U = TD \quad (3-25)$$

得到回归系数矩阵(又称关联矩阵) D :

$$D = (T'T)^{-1}T'U \quad (3-26)$$

偏最小二乘法的第一步, 即校正步骤包括对矩阵 A 和 C 的主成分分析及计算关联矩阵 D 。

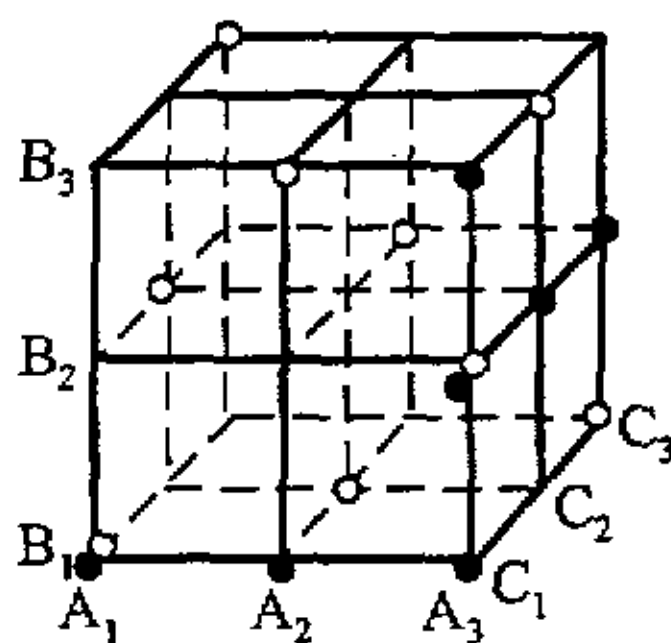
下一步就是对未知试样中各组分的浓度进行预报:

$$C_x = A_x B' D V \quad (3-27)$$

C_x 、 A_x 分别为未知试样的浓度和荧光强度矩阵； B' 、 V 由式3-23、3-24得到； D 由3-26得到。整个校正和预测过程可以采用数理统计软件SPSS 8.0完成。

3.6.1 Cd^{2+} ， Zn^{2+} ， Ni^{2+} 同时测定

采用偏最小二乘法，首先要对试验进行设计，即配制校正集的混合标准溶液。本文采取正交设计试验法，因为用正交设计试验法安排试验有很多优点，如以三因素三水平的试验为例，用单因素试验方法全面安排试验，要进行27次，而用正交试验方法，只需9次，但仍能获得基本上反应全面情况的试验资料（如图3-30所示）。



27个交叉点为全面试验法安排试验时试验点的分布位置

- 为单因素轮换法安排试验时试验点的分布位置
- 为正交试验法安排试验时试验点的分布位置

图3-30 各种试验分布位置示意图

在对 Cd^{2+} ， Zn^{2+} 及 Ni^{2+} 三种金属离子同时荧光测定试验中，采用四因素三水平的正交表 $\text{OA}_9(3^3)$ [26]配制混合溶液，安排试验，分别用BTC-5N，Newport Green作为荧光试剂测定溶液的荧光强度，见表3-6。

表3-6 校正溶液构成表

试验号	Cd ²⁺ [ppb]	Zn ²⁺ [ppb]	Ni ²⁺ [ppb]	空白列
1	80	80	80	2
2	80	20	20	1
3	80	140	140	3
4	20	80	80	3
5	20	140	20	2
6	20	20	140	1
7	140	140	80	1
8	140	80	20	2
9	140	20	140	3

表3-7是对五个混合样品溶液中采用偏最小二乘法的预测结果。由表中可以看出：用BTC-5N测定混合溶液的荧光强度值，对Cd²⁺、Zn²⁺预测时相对误差较小，用Newport Green时，对Zn²⁺、Ni²⁺预测的相对误差较小。这与它们与荧光试剂发生反应产生的荧光强度程度不同有关。Ni²⁺对BTC-5N产生荧光的贡献小，同理，Cd²⁺对Newport Green产生荧光的贡献小。

表3-7：采用偏最小二乘法预测结果

样品号	真实浓度 [ppb]			相对误差 [%]					
	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	用BTC-5N测定			用Newport Green测定		
				Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Ni ²⁺
1	30	30	110	-3.1	1.5	7.3	6.8	-3.5	1.9
2	30	70	70	1.5	-0.9	5.2	-4.5	-2.7	3.7
3	70	110	30	2.6	-1.2	-3.8	5.9	-0.9	-1.2
4	70	30	110	-1.8	4.4	2.0	1.5	1.3	4.7
5	110	70	70	0.5	1.6	-11.2	-3.1	4.2	-2.8
6	110	110	30	2.3	-2.2	-3.4	8.9	-6.3	2.5

3.6.2 四种金属离子Cd²⁺，Cu²⁺，Ni²⁺，Zn²⁺同时测定

对四种金属离子同时测定校正集采用的是四因素四水平的正交表OA₁₆(4⁴)，见表3-7。

分别用BTC-5N、Newport Green及Neocuprone测定标准混合溶液的荧光强度，由于Cu²⁺对Newport Green的荧光有熄灭作用，因此在溶液中Cu²⁺浓度为300-

1500ppb的范围内, 用Newport Green预测 Ni^{2+} 等金属离子不理想, 但用Neocuprone预测混合溶液中的 Cu^{2+} , 用BTC-5N预测 Cd^{2+} 及 Zn^{2+} 等, 还是具有较高的准确性。

表3-8: 校正溶液试验表

试验号	Cd^{2+} [ppb]	Zn^{2+} [ppb]	Ni^{2+} [ppb]	Cu^{2+} [ppb]
1	20	120	20	700
2	20	170	70	1100
3	20	70	120	300
4	20	20	170	1500
5	170	120	70	1100
6	170	170	20	1500
7	170	70	120	700
8	170	20	170	1100
9	120	120	120	1500
10	120	170	170	1100
11	120	70	20	1100
12	120	20	70	700
13	70	120	170	1100
14	70	170	120	700
15	70	70	70	1500
16	70	20	20	1100

配制六个混合液作为预测集, 其预测结果见表3-9。

表3-9: 预测结果

样品号	真实浓度 [ppb]				相对误差 [%]							
	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	用BTC-5N测定				用Neocupronine测定			
					Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}
1	30	160	110	400	3.5	-0.3	10.5	13.8	-7.8	-3.5	15.3	2.1
2	30	50	70	1200	-2.3	4.9	-7.6	6.8	-14.5	-2.7	-7.2	1.5
3	70	120	30	500	6.6	1.9	3.5	-5.6	5.9	-10.9	-9.8	-3.4
4	70	30	110	1000	-5.8	-4.6	15.6	-4.9	18.5	1.3	-5.6	6.6
5	150	80	70	800	-8.5	6.6	9.1	-10.2	-3.1	4.2	-23.8	-1.8
6	120	120	30	600	-4.9	0.5	-2.1	0.4	8.9	-16.3	14.9	-2.3

3.7 本章小结

本章利用筛选出的荧光试剂,采用流动注射系统在荧光分光光度计上对几种金属离子 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Be^{2+} 的荧光测定进行了试验研究,得到了其检测限,线性范围及其它一些因素对测定的影响等^[179-180],并应用数理统计方法对流动注射分析方法和正常的荧光光度计分析方法进行了对比分析及对同时测定几种重金属离子的试验研究。具体为:

1. 本章试验研究出适合于荧光法测定 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Be^{2+} 等金属离子的荧光试剂新试铜灵、BTC-5N、Newport Green及二水变色酸二钠,并对它们的一般特性进行的研究。
2. 利用上述荧光试剂,采用流动注射方法分别得到了检测单个金属离子 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Be^{2+} 的检测限、线性范围等。试验研究结果显示:用流动注射系统得到的测定上述几种金属离子的检测限低于德国饮用水中金属离子的允许标准。而线性范围比用正常的荧光分光光度测定方法要宽。该方法可用于含有机物质较低的海水样、河水样及自来水中金属离子浓度的测定。
3. 与正常的分析方法相比,采用流动注射系统可以节省荧光试剂,且在相同的时间内具有较高的样品分析频率。而通过统计方法比较,两者测定结果之间并无显著性的差别。
4. 利用Newport GreenTM可以实现对 Ni^{2+} 非稳态测定,虽然 Ni^{2+} 与Newport GreenTM的反应速度慢,需要20min才能达到平衡,但是,在实际测定中,不需要使反应达到平衡状态,只需测定2min即可实现对 Ni^{2+} 的准确测定。
5. 本文发现利用 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 与Newport Green 反应速度的不同,可以用Newport Green一种荧光试剂同时测定 Zn^{2+} 和 Ni^{2+} 两种金属离子。采用加入法对该方法验证,证明回收率高,相对误差小。
6. 采用多元线性回归的方法分析用新试铜灵对 Ca^{2+} 和 Cu^{2+} 离子同时测定,其预测结果准确性不高,其原因在于 Ca^{2+} 是使新试铜灵荧光加强,而 Cu^{2+} 是熄灭新试铜灵的荧光,两者没有线性加和性。

7. 采用偏最小二乘法可以较好地对三组分 (Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cd^{2+}) 溶液中金属离子的浓度进行预测。
8. 将偏最小二乘法用于预测四组分溶液中金属离子 (Ni^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Cu^{2+}) 的浓度时相对误差较大, 其原因在于 Cu^{2+} 对荧光剂荧光的有较大的熄灭作用, 溶液中 Cu^{2+} 浓度越高, 干扰其它离子的测定影响就越大。

第4章 样品的膜处理

当传感器直接用于现场实时在线检测时, 由于水体在可能存在各种杂质, 这些杂质一方面可能会干扰金属离子的荧光测定, 另一方面, 它们会造成流动注射系统的堵塞。对样品进行预处理是解决这一问题的唯一办法^[138]。理想的情况是该样品处理的方法可以将干扰测定、堵塞系统的所有物质都去除, 仅保留所需测定的金属离子, 且不增大整个系统体积, 操作简单快速易行, 可以和FIA系统很好的连接成一体, 实现采样, 处理样品在线化^[139]。因为本仪器开发的目的是不是需要有多么低的检测限, 而是对水体中的重金属离子实时检测, 当其浓度超过规定的标准时, 即发出警报。事实上由前面的试验结果可知, 该传感器对Cu, Zn, Cd, Ni, Be等离子的检测限已远远低于德国很严厉的饮用水中重金属离子的排放标准检测限, 因此, 没有必要对水样进行金属离子的富集, 而是对水样进行处理后直接采用传感器来测定水样中重金属离子的浓度。

一般去除水体杂质的方法有沉淀、过滤、浮选、吸附、离子交换, 萃取、渗析及膜处理等^[140-143]。既要保证重金属离子不能因为对水样的处理而损失和污染, 又要最大限度的去除干扰测定的杂质, 还要考虑到系统简单、容易、快速、可以和传感器进样系统可以连为一个较为紧凑的整体, 综合考虑上述几种方法, 本论文用目前样品处理中最为常用的膜处理技术进行试验。

4.1 膜处理技术

膜处理是利用天然或人工合成的高分子薄膜, 以外界能量或化学位差为推动力, 对双组分或多组分的溶质和溶剂进行分离、分级、提纯和富集的方法。

膜处理技术其实并不是一个新的话题。自1748年人类就已发现水能自然地扩散到装有酒精溶液的猪的膀胱内。猪的膀胱在这里起的就是膜的作用。本世纪以来, 人们对膜分离这一现象做了大量的研究工作。但五十年代以前, 主要进行的是膜分离技术的基础理论研究工作及膜分离技术初步在分离和富集微生物, 微粒方面的应用。

膜分离技术的发展是在六十年代以后，出现了一些新的技术，如微滤、反渗透、超滤、透析、气体分离等技术。这些技术已实现了工业化生产，并得到的应用。进入八十年代以后，膜处理技术更是进入了迅速发展时期。出现了许多新的材料、新的膜分离方法，在化学、电力、电子、医药、环境保护等领域，膜分离技术正得到越来越多的应用。

膜处理的主要优点有：

1. 在膜分离过程中没有相的变化，它不需要使液体沸腾，也不需要使气体液化，是一种低能耗、低成本的分离技术；
2. 膜分离一般在常温下进行，因此，对那些需要避免高温分离、分级、浓缩和富集的物质，显示出独特的优点；
3. 膜分离技术适用范围广泛，在有无机物、有机物及生物等基质中都可应用；
4. 膜分离装置简单，操作容易，制造方便。

正因为膜分离技术有以上的优点，使得这项技术在分析化学领域获得广泛地应用。对膜的分类可以按膜分离机理、膜分离的推动力或膜的结构形态等进行。但通常人们所用的是比较直观的方法，按膜分离方法的推动力来进行分类，在此基础上再按膜分离机理、膜结构形态进行分类。膜分离的推动力又可分为压力差、浓度差、温度差、电位差和化学反应所带来的推动力等。在不同的推动力下，有不同的膜分离过程。在以压力差为推动力的方法中，按膜的孔径大小又可以分为微滤（MF，Microfiltration）、超滤（UF，Ultrafiltration）、反渗透（RO，Reverse Osmosis）等，图4-1列出了有关以压力差为推动力的几种膜分离方法可以去除的物质的尺寸大小，表4-1是这种膜的分离特点。

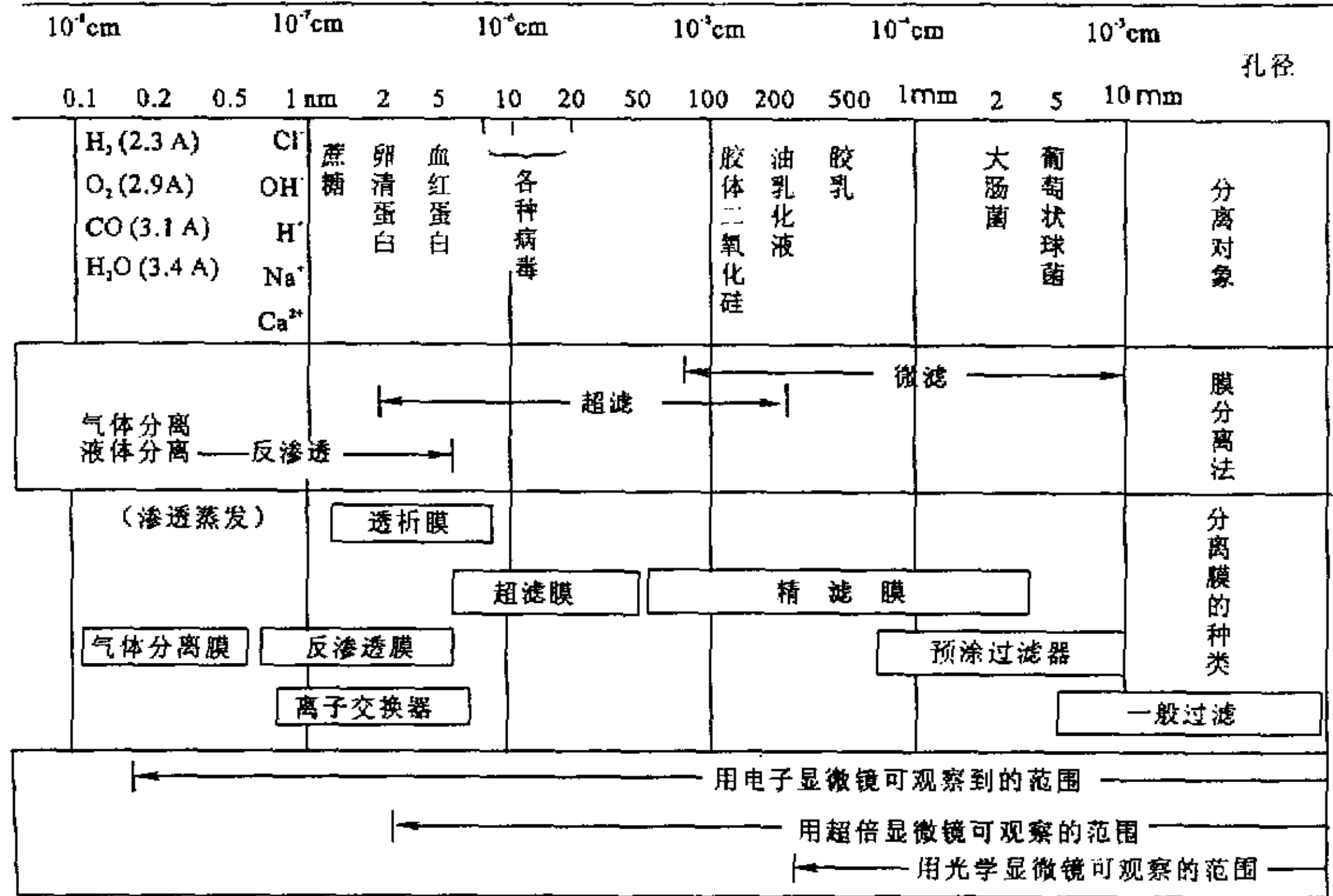


图4-1 分离膜根据孔径不同进行的分类

表4-1 有关这几种膜的分离特点

	推动力	传梯机理	透过物	截流物	膜类型
微滤膜	压力差 ~100KPa	颗粒大小, 分子形状	水、溶剂 溶解物	悬浮物、颗粒、纤维	多孔膜
超滤膜	压力差 0.1-1.0MPa	分子特性、 大小、形状	水、溶剂	胶体大分子	非对称膜
反渗透膜	压力差 1-10MPa	溶剂的扩散 传递	水溶剂	溶质、盐(悬浮 物、大分子、离子)	非对称膜 或复合膜

在膜分离方法中最关键的就是膜，基于粒子大小不同的分离技术中所采用的膜现在一般称为第一代膜。在这种膜中，膜的材料一般起次要的角色，超滤和微滤所采用的就是这种膜。这种膜处理技术实际上就是我们所说的过滤。在这种膜过滤中，在压差的作用下，液体或气体中的粒子被过滤介子——膜所截流。这样的膜具有一定的孔径，如微滤膜就是由有机或无机材料组成的具有微孔结构的膜。在这种类型的膜中，膜仅仅起一个挡板的作用来分离某些物质，能够通过膜的组分不和膜相发生反应，从这个意义上来说，它是一种非选择性的膜。

基于分子不同的溶解特性和扩散特性的分离技术所采用的膜称为第二代膜。膜的材料在这种膜中起着决定性的作用。渗透和气体分离采用的就是这种膜。反渗透膜也属于这种类型。

第三代膜是物质的转移是基于与膜上面的基团发生反应。液膜分离水中的金属和气体分离采用的就是这种膜。

4.2 微滤

微滤膜属于第一代膜。按照欧洲膜科学和技术协会定义, 分离粒子大小范围在 $0.02\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ ^[144] 的膜称为微孔过滤。简称“微滤”。人们对微滤膜越来越产生兴趣, 因为它不需要如超滤、反渗透等很大的压力, 如表4-1所列, 但它对粒子的去除效果又是沉淀、离心和传统的过滤方法如沙滤等所远远不能达到的。微滤膜的一定的孔径, 使得我们可以明确知道, 多大的粒子可以被截留。这种明确的分离特性, 正好可以满足人们不同的分离需要, 特别是用在分析化学中样品的处理上, 是用于液体中细菌的检验, 是对粒子进行分析, 或者是用来纯化液体, 还是用来消毒, 人们可以根据各自的标准来选用微滤膜^[145-147]。

4.2.1 微滤过滤原理

微滤膜过滤的原理及应用在几种文献中已又详细的阐述^{[148-149][144]}, 有两个非平衡热力学的基本定律来描述膜分离过程。第一个定律是: 在非平衡过程中推动力能够创造液体通量, 推动力和液体通量的呈如下的线性关系:

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k \quad J = \sum_k L_{ik} X_k \quad (4-1)$$

式中: J_i 为通量, L_{ik} 为表象系数, X_k 为推动力。

第二个定律说明, 对不可逆转的过程来说, 单位时间内熵的增量与温度的乘积是推动力和通量乘积的总和。

$$T \frac{d\Delta S}{dt} = \sum_i J_i X_i \quad (4-2)$$

式中, T 是绝对温度, ΔS 为熵的增量。这个定律也说明任何自发的过程都是从熵小的状态向熵大的状态进行。在这些定律的基础上, Fick第一定律描述了稳定状态的扩散现象:

$$J_i = -D_i A \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (4-3)$$

Fick第二定律描述了非稳定状态的扩散现象:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} \quad (4-4)$$

C_i 是组分I的浓度, D_i 是扩散系数, A 是与扩散方向垂直的面积。扩散过程中的推动力是浓度梯度。提高浓度梯度可以增强扩散。图4.2表示了膜的分离过程。在膜-液体边界层的某组分的浓度是不同于液体中该组分的浓度的。水样-膜边界层这边该组分的浓度越来越小, 而滤液-膜边界层这边的该组分的浓度越来越大。两边该组分的浓度受液体流动速率的影响, 提高流动速率将提高该组分通过边界层的速率, 所以加强扩散过程。

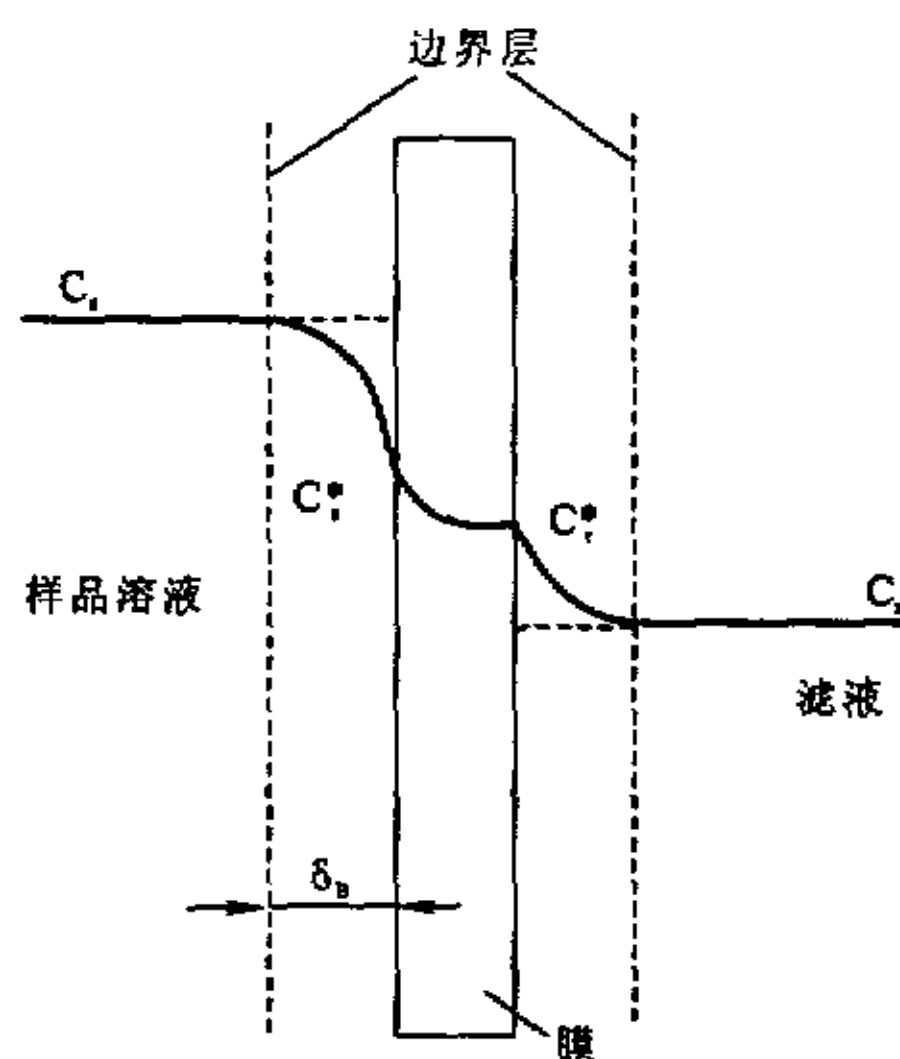


图4-2 膜过滤过程中的浓度梯度

4.2.2 微滤膜的材料

随着材料合成技术的发展,微滤膜的种类越来越多,目前,用做微滤膜材料的可以有:乙酸纤维素酯(CA)、聚酰胺(PA)、聚丙烯(PP)、聚碳酸酯(PC)、聚砜(PSU)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚醚(PEI)、聚芳基醚甲酮(PEEK)、聚四氟乙烯(Teflon, PTFE)、聚酯(PE)及聚酯砜(PES)等等,这些材料根据其膜孔的结构的不同,又可以分为两种类型的膜:毛细孔膜(图4-3 a)和弯曲孔膜(图4-3 b)。

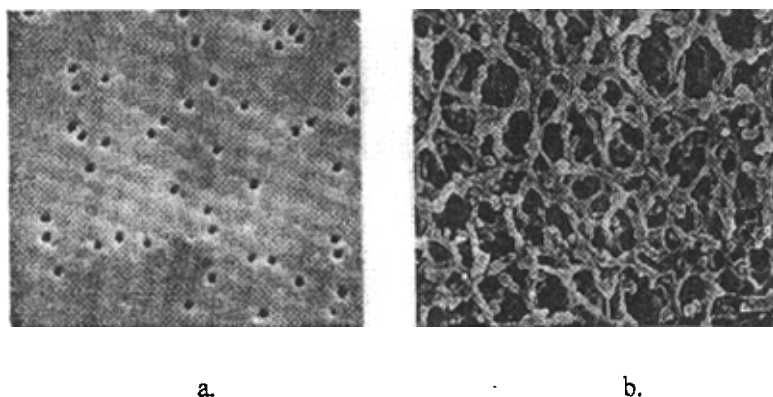


图4-3 两种类型的微滤膜. a. 毛细管膜, b. 弯曲孔膜。

从图中可以看出,毛细管膜中的孔是所谓真正的孔,较为精确的孔的尺寸能够有目的地用来去除已知大小的粒子,其孔的大小可以直接通过电子显微镜测定。而弯曲膜中的孔严格说不是孔,而是某种网状不规则结构材料间的空隙。聚碳酸酯、聚酯属于毛细管膜类型,而如乙酸纤维素酯、聚酯砜、硝酸纤维素酯等属于弯曲膜的类型。评价微滤膜性能的指标有:几何尺寸、结构、渗透性、分离范围、机械强度、表面特性、化学稳定性、温度稳定性、可清洗性、潜在的毒性等,在样品处理中用什么材料,孔径的膜,要根据处理的目的,考虑不同的水质条件,选取合适大小、材料的膜,另外还要参考其购买价格等等因素。

4.3 试验装置

在本试验中采用的装置为：进行静止膜过滤试验真空过滤装置，如图4-4所示：滤膜直径为47mm，有效过滤面积为17.3cm²。



图4-4 静止试验真空过滤装置

动态试验过滤装置，如图4-5所示。同样采用滤膜直径为47mm，有效过滤面积为17.3cm²的过滤器。采用Ismate 单通道泵输送水样经过微滤膜。



图4-5 动态试验装置

试验中所采用的膜材料主要选取了如下几种：聚碳酸酯(Polycarbonate, PC, Nuclepore), 聚四氟乙烯(Teflon, PTFE), 聚酯砜(Gelman), 纤维素混合酯(Cellulosemixester, CME, Gelman), 聚偏氟乙烯 (Polyvinylidendifluorid, PVDF, Gelman)

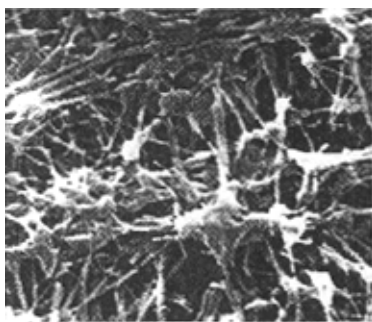
试验中用到的仪器有电子显微镜 (Cambridge Instruments/Leica Stereoscan 360)、X射线荧光光谱 (同前)、原子吸收光谱 (同前)、荧光分光光度计 (同前) 及总有机碳 (TOC, MAIHAK AG Hamburg, Germany) 测定仪等。

所用水样取自希腊 Patras 港口海水样、德国 Augsburg 的 Lech 河水样、慕尼黑 Grosslappen 垃圾渗滤液等。

4.4 样品微滤膜处理试验结果及讨论

4.4.1 微滤膜的结构

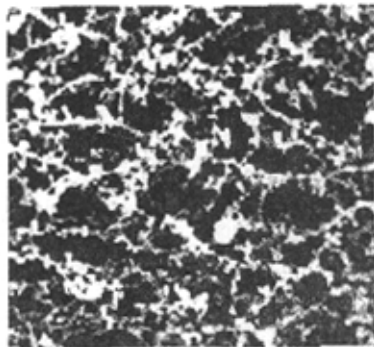
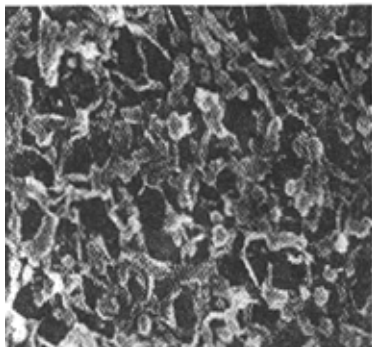
如图4-6, a为PTFE, b为PC, c为CME, d为PVDF, e为PES。

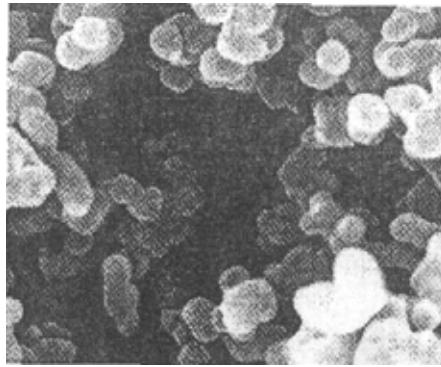


a.



b.





e.

图4-6 膜材料的结构

从上述照片可以清楚看到,聚碳酸酯Polycarbonate(PC)膜属于毛细管膜,其孔的大小基本是一定的,而Teflon(PTFE), Polyethersulfone(PES), 纤维素混合酯(Cellulosemischester, CME), 聚偏氟乙烯 (Polyvinlidendifluorid, PVDF)是弯曲管类型的膜,有关这几种膜材料的基本参数可见表4-2。

表4-2 基本参数

材料		厚度(μm)	亲水性	最大操作温度 ($^{\circ}\text{C}$)-水中	最小Bubble point bar-水
聚碳酸酯 (PC)	$0.40\mu\text{m}$	5-10	亲水	140	2.2
聚四氟乙烯 (PTFE)	$0.45\mu\text{m}$	150-200	憎水	100	
纤维素混合酯 (CME)	$0.45\mu\text{m}$	153	亲水	74	1.8
聚偏氟乙烯 (PVDF)	$0.45\mu\text{m}$	127	亲水	100	1.1
Polyethersulfone (PES)	$0.45\mu\text{m}$	152	亲水	100	2.1

4.4.2 过滤速度比较

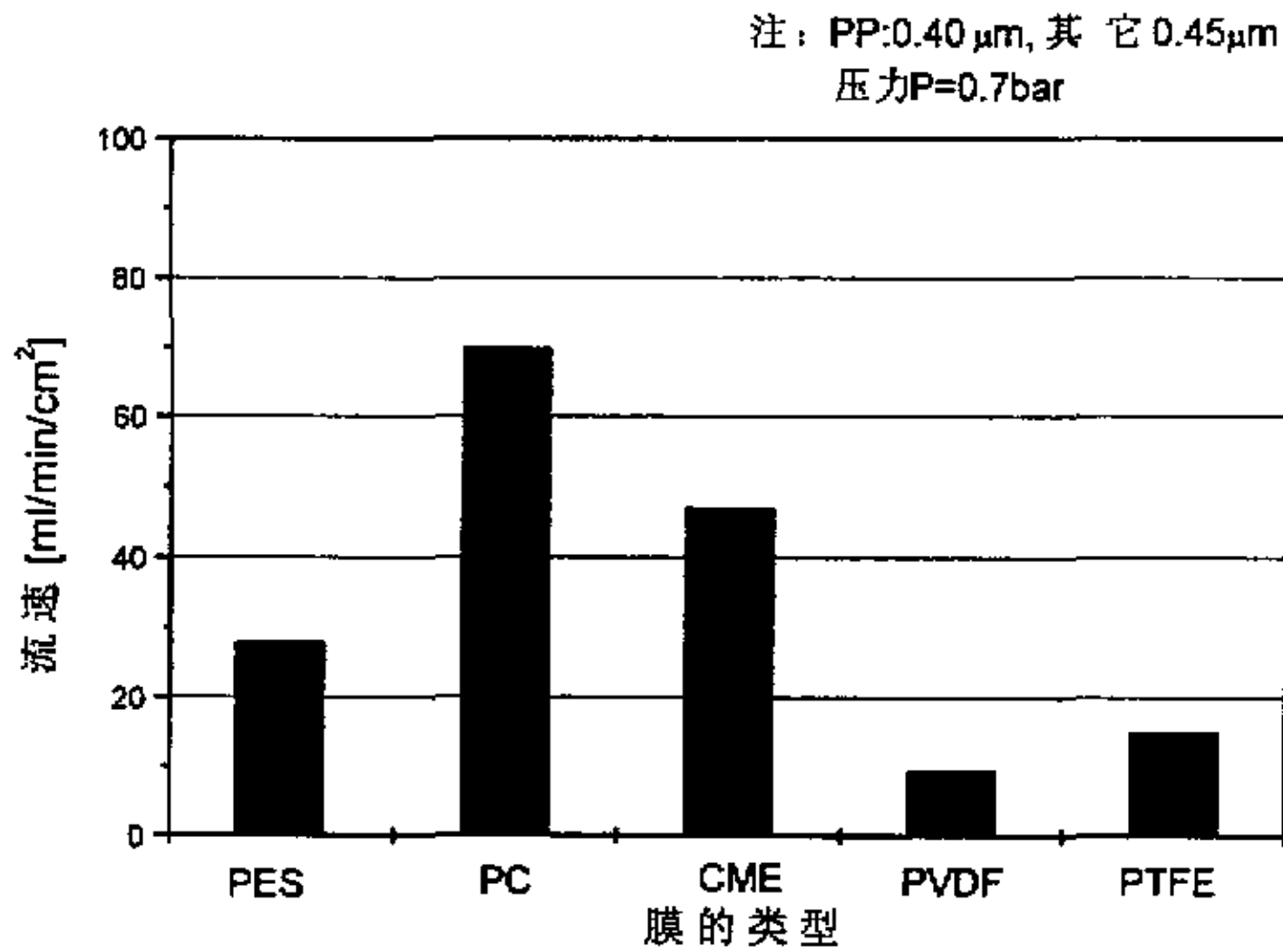


图4-7 不同膜类型水的流速

从图中可以看出：PC膜的过滤速度最大，为69ml/min/cm²，而PVDF的最小。

4.4.3 过滤总量比较图

图4-8为在0.7 bar的压力下，用动态过滤装置对50%垃圾渗滤液进行过滤至堵塞时总共得到的滤液的体积，膜的孔径为0.2 μ m。PES膜的过滤总量最大，而PP的过滤总量最少。即PP膜容易堵塞。

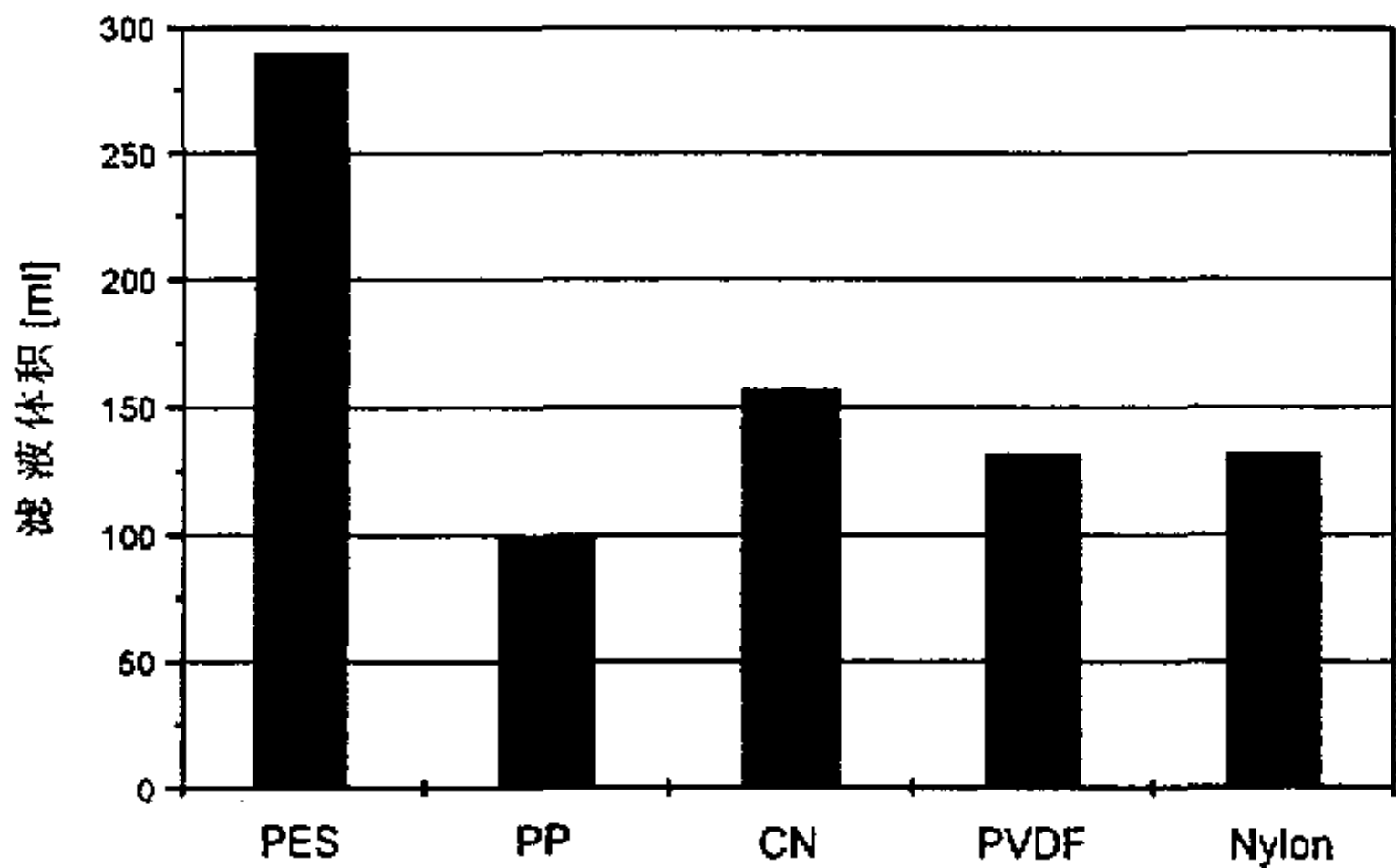


图4-8 不同类型0.2 μ m膜至堵塞时所能过滤的体积

4.4.4 对总有机碳(TOC)的去除

表4-3是用垃圾渗滤液用不同的膜过滤前后总有机碳TOC的去除情况。图4-9A是垃圾渗滤原液的荧光光谱, 4-9B是以0.2 μm PES膜过滤后的荧光光谱, 4-9C是分别用0.20 和0.40 μm 的CN、OE、ME、PES及PP过滤后荧光强度变化的情况。从这些图表中可以看出, 无论用哪种类型的微滤膜, 在孔径分别为0.45 μm 和0.20 μm 时, 对垃圾渗滤液中的TOC去除效果均很低。其原因可以从图4-1知道, 有机分子大小一般处于10nm一下, 微滤膜的孔还不能阻挡有机分子通过, 所以, 如果样品中含有的有机物对金属离子的荧光测定有影响, 而又必须用通过样品处理方法去除, 仅用膜处理办法是不够的, 还需用其它样品处理的方法, 如活性炭吸附等进行试验。用微滤膜可以很好地去除粒子的物质, 这一点可以从过滤前后溶液荧光光谱的变化看出来, 过滤后的荧光强度较过滤前的荧光强度还有所增大, 这主要是通过过滤去除了干扰有机物荧光测定的粒子等物质。因此对一般有机污染较轻的水体, 如港口, 河水, 湖水等, 用微滤膜进行样品处理完全可以满足要求^[144]。但对于有机物污染较重的水体, 仅用微滤膜就不能满足测定要求。

表4-3 垃圾渗滤液用不同的膜过滤后TOC的变化情况 [mg/L]

原始垃圾 渗滤液	过滤后								
	PP	PES			CN		OE		ME
	0.40 μm	0.20 μm	0.45 μm	0.20 μm	0.45 μm	0.20 μm	0.45 μm	0.20 μm	0.45 μm
164	146	155	156	141	142	151	158	159	147

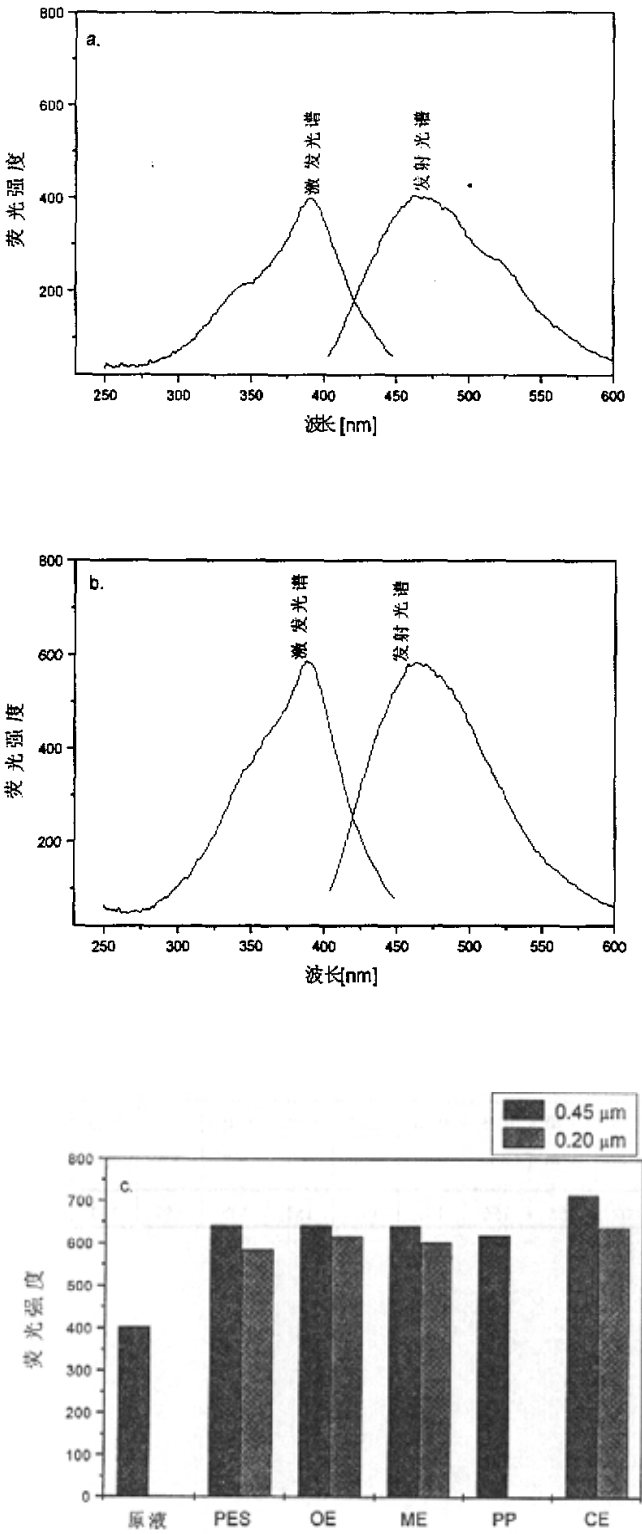


图4-9 垃圾渗滤液过滤前后荧光光谱的变化

4.4.5 微滤膜过滤前后金属离子浓度的测定

因为在所取的海水样、河水样及自来水水中重金属离子的本底浓度很低,表4-4是在河水样,海港水样中用添加法^[150-151]分别加入金属离子 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 和 Ni^{2+} ,用Super PES微滤膜过滤后,分别用荧光分光光度法,原子吸收法和X射线荧光光谱测定的结果。从表中可以看到:用微滤膜过滤前后金属离子的浓度没有显著性的差别。表4-5是常见金属离子的大小。

表4-4 实际样品用不同方法测定金属离子浓度的比较

样品	加入量 $\mu\text{g/L}$		检测量			
			FIA		AAS $\mu\text{g/L}$	TXRF $\mu\text{g/L}$
			$\mu\text{g/L}$	回收率%		
海水样	Cd^{2+}	80	78.2	-2.25	79.8	80.2
	Cu^{2+}	2000	2045.3	2.27	1979.4	1998.5
	Ni^{2+}	60	58.5	2.56	64.3	57.2
河水样	Cd^{2+}	80	74.8	-6.5	80.8	81.4
	Cu^{2+}	2000	1972.3	-1.40	2021.5	2025.4
	Ni^{2+}	60	64.2	7	59.6	61.0
自来水中	Cd^{2+}	80	76.3	4.6	80.4	77.2
	Cu^{2+}	2000	2060.3	3.0	1998.8	1997.4
	Ni^{2+}	60	56.6	5.67	60.3	58.2

表4-5 金属离子的大小

金属离子	ϕ Å
Ni^{2+}	0.69
Ni^{3+}	0.62
Cu^{2+}	0.96
Zn^{2+}	0.74
Fe^{2+}	0.74
Fe^{3+}	0.64
Cd^{2+}	0.97
Hg^{2+}	1.10
Mg^{2+}	0.66
Ca^{2+}	0.99
Al^{3+}	0.51
Be^{3+}	0.35

4.5 本章小结

本章主要用几种不同材料的微滤膜对样品的处理进行了研究。研究结果表明:

1. 几种类型的微滤膜如 Polycarbonate(PP), Teflon(PTFE), Polyethersulfone (PES), Cellulosemixester(CME), Polyvinlidendifluorid(PVDF)等, 均可用于样品的处理, 相比较起来PP膜的过滤速度快, 而PES膜的过滤总量多。在使用时可根据具体情况选择。
2. 微滤膜用来处理污染较轻的河水样, 海水样等, 有较好的效果。
3. 微滤膜只能去除较大的粒子, 对有机物等没有去除作用, 如果仅用微滤处理受有机物污染较严重的样品, 则不能达到较好的效果。但如果与其它处理方法如活性炭连用, 则必需考虑, 金属离子被吸附的可能。
4. 在含有机物浓度较低的(如河水, 海水等)样品中加入重金属离子, 然后用微滤膜处理后, 再用荧光的方法测定, 经与原子吸收, X射线荧光光谱等方法比较, 证明其测定结果是可靠的。
5. 本章试验所用微滤膜动态过滤装置, 结构简单, 小巧, 很适合于在线测定时的样品处理。

第5章 基于激光激发荧光光谱的光纤维重金属离子检测器研制

本章在前面研究成果的基础上, 开发出激光激发荧光光谱光纤维重金属化学传感器, 其工作原理与一般的荧光分光光度计类似, 但因为采用氮气激光为激发光源, 增加了激发光的强度, 可以提高仪器的灵敏度。检测器采用 CCD 摄象机, 使同时检测几种重金属离子成为可能, 且可以提供三维荧光光谱。利用光导纤维传导激发光和发射光。整个装置构造简单, 体积小, 便于携带, 适合于现场实时检测。

5.1 基本构造

该光纤维重金属化学传感器有四部分构成: 氮气激光作为激发光源; CCD 摄像头, 可同时检测来自多个传感头中光信号的检测及转换系统; 传导激发光和金属螯合物荧光的光纤维, 流动注射系统及样品处理系统等。图 5-1 是该传感器的基本构造, 下面将具体叙述各个部分。

5.1.1 激光光源

激光是通过将激光介质放置在光学谐振腔并通过受激振荡产生的, 因此, 又称受激发射为主的辐射源。与自发发射为主的经典光源相比, 如, 白炽灯、荧光灯等光源, 它具有单色性好、强度高、具有超短脉冲辐射等特征, 并且它是一种相干光, 特别易于耦合到光导纤维上, 因此适合用于远距离光化学传感器光源^[152]。

对用于光纤维重金属传感器的激光源的选择要考虑下列因素: 发射波长, 价格, 装置的大小和维护等。

发射波长是首要要考虑的因素。该激光的发射波长应该在紫外波长范围内, 因为大多数金属螯合剂的最大激发波长在 250-500nm 范围内。符合这一条件的激发光源有: Excimer 激光 ($\lambda_{em}=308\text{ nm}$) 四倍频率 Nd-YAG 激光 ($\lambda_{em}=355\text{ nm}$) 和氮气激光 ($\lambda_{em}=337.1\text{ nm}$) 等。

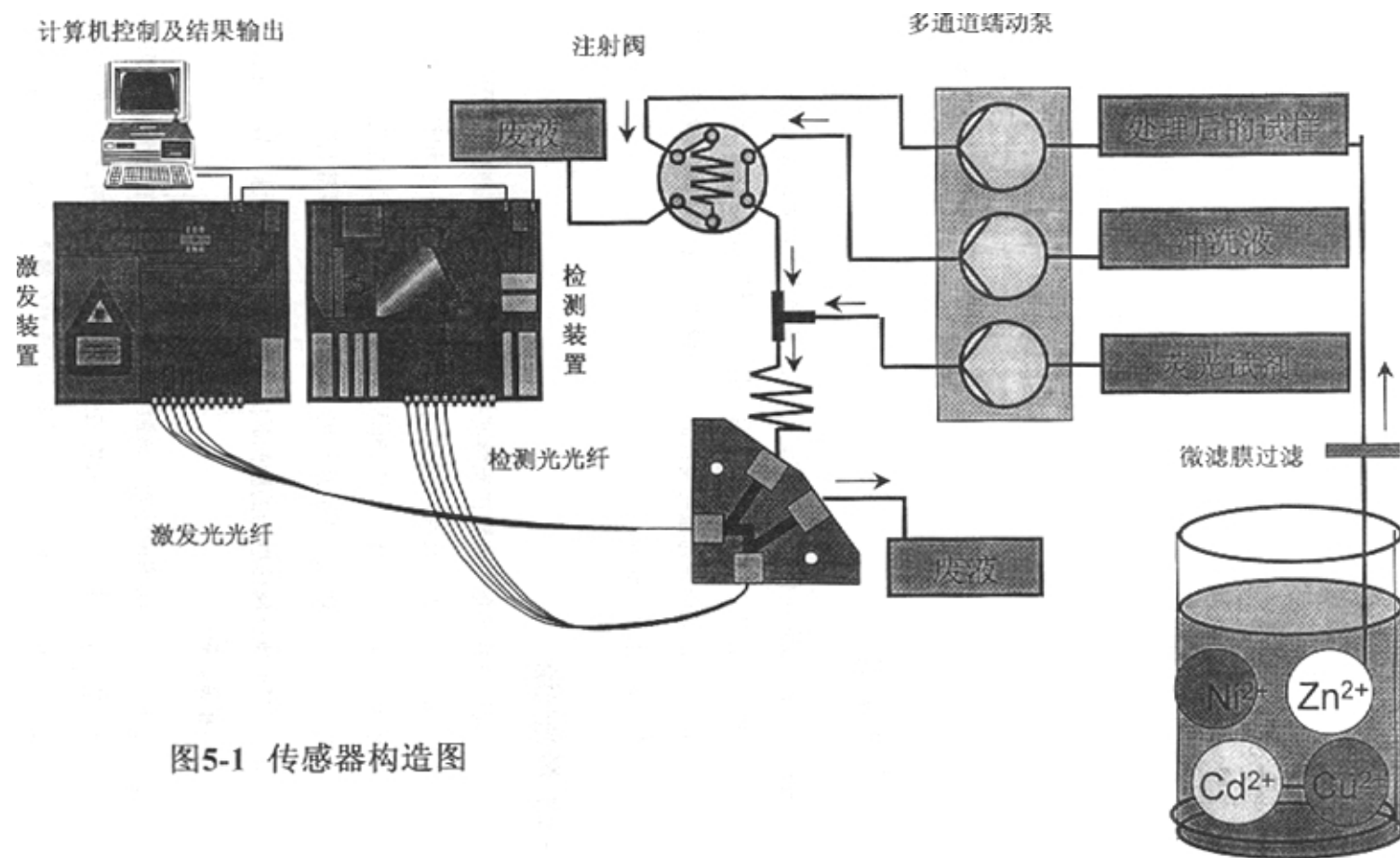


图5-1 传感器构造图

Excimer 激光和 Nd-YAG 激光有较高的辐射效率,但 Excimer 激光和 Nd-YAG 激光需要用惰性气体的卤化物作为介质,其购买价格和维护费用都较高。与这两种激光器相比,氮气激光器更适用于便携移动传感器。

5.1.1.1 氮气激光器

氮气激光器于六十年代研制成功并投入商业化,它的购买价格和维护费用都较低,并且其发生装置可以做得很小。

氮气分子是同核双原子分子,没有振转跃迁的受激发射,在脉冲放电的情况下,氮气激光的辐射来自于 $C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$ 电子态的转化,当氮气分子由 $C^3\Pi_u$ 态中 $v=0$ 的振动态回到 $B^3\Pi_g$ 电子态中的 $v=0$ 的振动态,即发射波长为 337.1 nm 的激光,见图 5-2,其它处于紫外光区的波长也可以由另外一些振动态发射。激光脉冲有 0.1nm 的谱线宽度。

氮气激光器的构造较为简单。通过采用两根电极放电产生辐射。其气体介质为纯氮,压力为 $3\times 10^3 \sim 10^4\text{Pa}$ 之间,脉冲持续时间与气体压力有关,在一个大气压下为 0.3 ns,在 10^3Pa 时为 20 ns。虽然其脉冲能量处于 $\mu\text{J}\sim\text{mJ}$ 范围内,相对较小,但对于诱导荧光还是足够的。本传感器中采用的氮气激光器的基本技术参数如表 5-1:

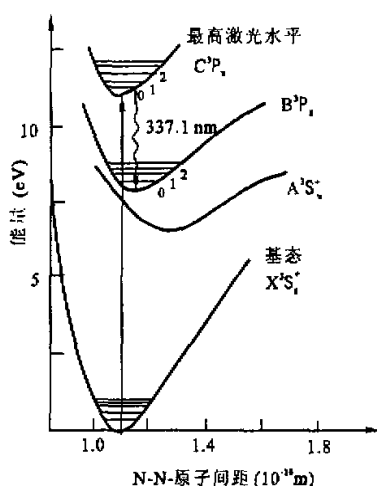


图 5-2 产生氮气激光的能级跃迁图

表 5-1 氮气激光器的基本技术参数

参数	数据
长×宽×高	470 mm × 196 mm × 108 mm
波长	337. 1 nm
脉冲能量	180 μ J
脉冲频率	最大20 Hz
脉冲宽度	3-5 ns
控制系统	外部, 内部通过TTL-信号

5.1.1.2 激光诱导荧光光谱

激光诱导荧光光谱(LIF Laser Induced Fluorescence Spectroscopy), 自 1972 年 R.N.Zare 首先报道了用这种方法来测定 BaO 分子之后, 得到了迅速的应用^[153]。这种方法的原理就是将一束已经调谐到特定波长得激光辐照某种原子或分子, 使之恰好发生由低电子态向高电子态得共振跃迁, 这种激发态得分子由随即自发辐射出荧光, 即为激光诱导荧光光谱^[154]。激光与其它的激发源相比, 具有较高的激发强度, 因此它可以用于溶液中浓度很小的物质检测, 检测限也较低^[152]。

图5-3 表示激光诱导荧光原理图。

由于激光得线宽很窄, 往往能把处于低电子态得特定振转能级的分子激发而成高电子态上某一特定振转能级, 如图 5-3 所示: 分子由基电子态的振动能级基态 ($v=0$) 受激跃迁至电子激发态 B 的 $v=5$ 态。在与无辐射跃迁、碰撞猝灭、离解或自电离等过程竞争的同时, 激发态分子在选择定则允许情况下也发生辐射跃迁, 发射出荧光。这种跃迁既可能是由电子激发态向原来的电子态 (图 5-3 中的基态 X), 也可能向另一电子态 (如图 5-3 中的 A 态), 即在上述例子中可能同时发生两个过程。

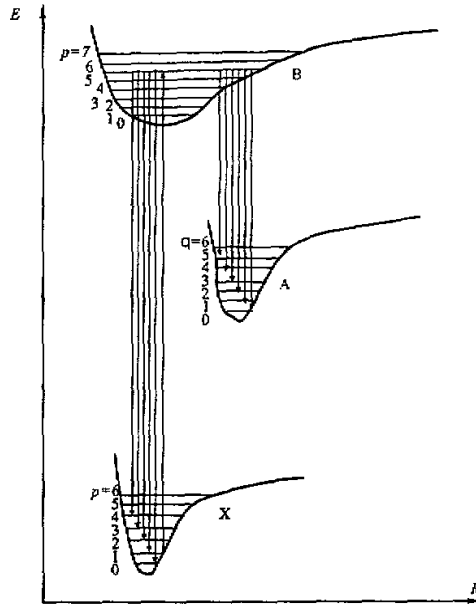


图 5-3 激光诱导荧光原理图

所以, 当用一种波长去激励分子, 就能获得一个或几个电子振动光谱带。如果用单色仪分光可以得到这种光谱, 相应于发生从 e_a, v_a 态受激跃迁至 e_b, v_b 态, 然后再跃迁至 e_c, v_c 的电子振动态, 其某一振动态的强度为:

$$I(e_a, v_a, e_b, v_b, e_c, v_c) = N(e_a, v_a) U(\nu) \times q(e_a, v_a, e_b, v_b) R_e^2(e_a, v_a) K_f(\nu_f) R_e^2(e_a, v_a) \times q(e_b, v_b, e_c, v_c) \quad (5-1)$$

式中 N 为始态分子的浓度, $u(\nu)$ 是频率为 ν 的激激光辐射场密度, q 是 Franck-Condon 因子, $K_f(\nu_f)$ 是相应于荧光频率 ν_f 处有关仪器的常数, 而 R_e 是电子跃迁矩。在分析化学中, 大多数时候是不将荧光分光, 而是测量总的荧光强度。其强度为:

$$I(e_a, v_a, e_b, v_b) = N(e_a, v_a) U(\nu) R_e^2(e_a, e_b) q(e_a, v_a, e_b, v_b) K_f(\nu_f) R_e^2(e_a, e_c) \sum q(e_b, v_b, e_c, v_c) \quad (5-2)$$

因为在通常的实验中可以保持激光强度和仪器条件的不变, 所以, 总荧光强度便正比于始态的浓度:

$$I(e_a, v_a, e_b, v_b) \propto N(e_a, v_a) \quad (5-3)$$

这就是 LIF 用于物质浓度检测的依据。许多有机芳香族化合物和生物物质具有内在的荧光性质，它们可以直接用于荧光测定；但象重金属之类的无机化合物，它们本身并不发出荧光，这时可用间接的方法，即，通过化学反应将这类非荧光物质转化为适合于测定的荧光物质，重金属离子的荧光测定，就是用有机螯合剂与重金属离子发生反应生成具有荧光的螯合物之后来测定的。有些重金属离子的测定也可用荧光猝灭的方法进行测定，这些离子从发生荧光的其它金属离子-有机试剂中夺取该有机试剂以组成更为稳定的配合物，或夺取原配合物中的金属离子以组成难溶化合物，从而导致原溶液荧光强度的降低，由荧光强度降低程度来测定该元素的含量。因此，对用荧光法测定重金属离子来说，存在着合适的有机螯合剂的选择问题，因为具有相似性质的金属离子常常都会与某一荧光指示剂发生荧光反应，而使其选择性降低。

5.1.2 光纤维传导

有关光纤维的材料、结构及传导原理在许多著作中已有详细的阐述^[48]，这里仅简单叙述与本研究课题有关方面的内容。

5.1.2.1 光纤维的材料及基本构造

图 5-4 是光纤维的基本构造图。它由纤芯 (Core)、包层 (Cladding) 和保护层 (Jacket) 所组成。

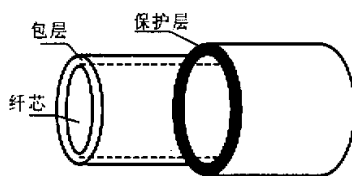


图 5-4 光纤维基本构造图

纤芯的材料可以是普通玻璃、石英，也可以是由塑料等透光材料制成且直径仅为几十微米的圆柱体；纤芯外涂一层折射率略低于纤芯折射率的包层，其材料可以

是石英,也可以为塑料,直径为 100~200 微米;包层外的保护层并不影响光导纤维的波导特性,它的目的是增加光导纤维的机械强度,其材料可以是塑料,也可以为金属。在光化学传感器中,采用哪种纤芯的材料,主要看激发光和发射光的波长范围,光耦合及在光纤传导中能量的损失等。最常使用的是石英光纤,因为在目前所有可获得的光纤材料中,石英的光损失系数是最低的,特别是在紫外和可见光区域。在本仪器中纤芯的材料为石英,包层为聚合物保护的石英(Polymer-coated Silica, PCS)。

5.1.2.2 光纤传导原理

在真空中光的速度为 $c=3 \times 10^8$ m/s,在其它介质中光速要慢一些,其速度为:

$$v = \frac{c}{n} \quad (5-4)$$

n 是介质的折射率。在空气或其它气体介质中,光的速度接近与 $c=3 \times 10^8$ m/s,所以, $n \approx 1$ 。经常被用作光导纤维的玻璃的折射率为 1.5。折射率随玻璃组成成分的变化而变化。

光线在一种介质中以直线传播,当遇到另一种介质时,一部分光线在界面处发生反射,另一部分发生折射进入另一介质,图 5-5 表示光线在相邻两种不同介质中的传播情况。

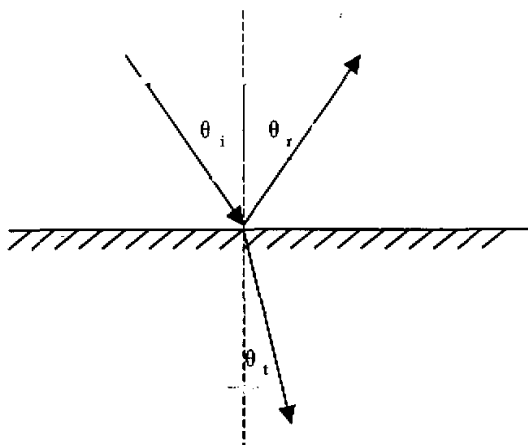


图 5-5 光线在两种不同介质界面处反射和折射情况

入射角等于反射角: $\theta_i = \theta_r$

根据 Snell 定律, 入射角 θ_i 和折射角 θ_t 存在如下关系:

$$\frac{\sin \theta_t}{\sin \theta_i} = \frac{n_1}{n_2} \quad (5-5)$$

当 $n_1 < n_2$, 入射角将大于折射角, $\theta_i > \theta_t$, 如果继续减小入射角, 折射角也会相应减小, 光线将越来越偏离界面; 当 $n_1 > n_2$, 入射角将小于折射角, 继续增大入射角, 当入射角增大到某一临界值 θ_c 时, 折射角恰好为 90° , 这时就发生全内反射现象, 也就是反射光线的能量等于入射光线的能量, 入射光线不通过另一介质泄漏, 全部在同一介质中反射。临界值 θ_c 可由上式 $\theta_t = 90^\circ$ 时导出。

$$\theta_c = \sin^{-1}(n_2/n_1) \quad (5-6)$$

在光导纤维中, 包层材料的折射率比纤芯略低, 当从空气或其它介质中进入纤芯时, 不同入射角的光线, 进入纤芯的折射角 θ_i 不同, 只有当折射角等于或大于临界值 θ_c 的光线才能在纤芯和包层界面发生全反射, 理想的情况下, 这些光线一直被截留在纤芯中, 不断传输直至光纤的另一端。而那些折射角小于临界值 θ_c 的光线, 当接触到纤芯和包层的界面时, 就会有部分光线传输到包层中损失掉, 这一部分光线的强度在传输过程中其强度将逐渐减弱。把能满足全内反射入射条件的光纤端面的入射最大张角设为 θ_a 。凡是能进入半角为 θ_a 锥形接受域的光线, 都能通过光线传播, 而在锥形接受域以外的光线由于不能产生全内反射而不能为光纤传播。锥形接受域也称光锥。图 5-6 描述了光锥内光线在光纤内的传播情况。

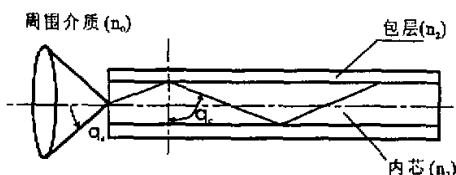


图 5-6. 光锥内光线在光纤内的传播

光锥半角 θ_a 大小可以由 Snell 定律导出:

$$\theta_a = \sin^{-1}(n_1 / n_0 \times \sin \theta_c) \quad (5-7)$$

n_1 为纤芯的折射率, n_0 光纤所在介质的折射率。

习惯上用数值孔径 (NA) 来表示输入进光导纤维有用光量的能力。NA 是光锥张角 θ_a 的正弦值与光纤光锥所在介质的折射率 n_0 的乘积:

$$NA = n_0 \sin \theta_a = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

结合上述几式, 可以导出 NA 和纤芯折射率, 包层折射率之间的关系为:

$$NA = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2} \quad (5-8)$$

数值孔径是表示光纤接受光能力的重要参数。由上式可以知道, 纤芯的折射率比包层的折射率越大, 则输入进光导纤维的光量就越多。所以, 通过调节纤芯和包层的之间的折射率可以得到具有不同数值孔径的光导纤维。

5.1.2.3 本仪器采用的光纤特点

在本仪器中所用的为德国 Laser Components 公司生产的石英—石英光导纤维 Ultrasil™ HCS^[155], 其结构如图 5-7 所示:

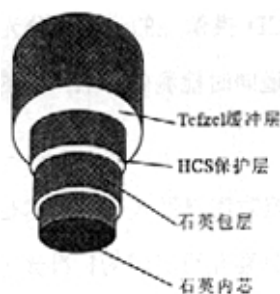


图 5-7 光导纤维 Ultrasil™ HCS 的结构

Ultrasil™ HCS 由石英纤芯、石英包层、HCS 保护层和进一步隔绝外部影响的 Tefzel 缓冲层所组成。这种光纤可以传输可见光至近红外的光谱, 而其衰减率很小。其特殊的保护层不仅提高了光纤的弯曲度, 保证光纤在恶劣的条件也能正常工

作, 而且它也起二级包层的作用, 使一级包层也能部分传导光。这种光纤的化学稳定性很好, 且适宜的温度范围也较宽。具体参数可见表 5-2。

表 5-2 Ultrasil™ HCS 光纤的有关参数

参数名称	大小
纤芯直径 (μm)	200 \pm 6
包层直径 (μm)	240 \pm 5
保护层直径 (μm)	260 \pm 5
缓冲层直径 (μm)	375 \pm 30
衰减率@1385nm(dB/km)	≤ 15
纤芯/硬包层间偏移 (μm)	≤ 7
校验水平(Kpsi)	≥ 100
短期弯曲半径(mm@Ambient)	≥ 18
长期弯曲半径(mm@Ambient)	≥ 30
数值孔径	0.29 \pm 0.02
操作温度 $^{\circ}\text{C}$	65-125

5.1.3 检测器

本传感器开发的目的是可以同时检测几种重金属离子, 因此, 需要能够同时检测多个光谱的检测器^[156]。适合于荧光光谱检测的有标准硅光电二极管 (Standard Silicon Photodiodes)、光导摄像管 (Vidicon TV Cameras) 以及光电耦合传感摄像头 (Charge-Coupled Devices, CCD) 等。其中光电耦合传感摄像头以其优势正取代其它类型的光谱检测器^[157-158]。CCD 摄像头的应用为分光光度进步注入了新的活力, 以其接受光谱信号, 具有多通道同时检测的特点, 它的应用给多元素同时测定提供了新的手段^[159]。

光电耦合传感摄像头的发展时间已经较长, 技术也已经比较成熟, 如它已经成功地用在各种扫描仪上。一个只要几百美圆的标准光电耦合传感摄像头能够以非常好的清晰度(如 640 \times 480 pixels)在一秒的时间内提供 50-60 幅图象。但是它们的输出速率不是很快, 因为为了减小外部的噪音, 有目的地限制了转换到外部放大器的频率。CCD 摄像头内在的敏感性是很好的, 因为硅是很好的光检测器。在常温下, 暗电流常常会影响其敏感性, 但用冷却的方法可以消除这种影响。

本仪器采用的为德国 Goettingen La Vision 公司生产的 Flamestar CCD 摄像头。

该摄像头在波长为 190nm-900nm 范围内提供 12bit 的强度分辨率。它有一个紫外敏感的光阴极、一个多通道盘(MCP)及一个荧光屏 组成, 见图 5-8^[29]。

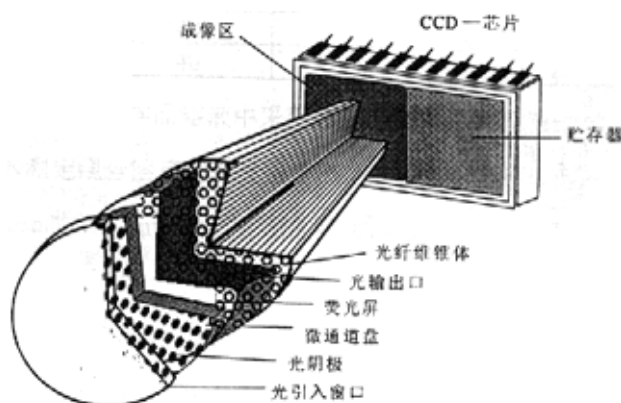
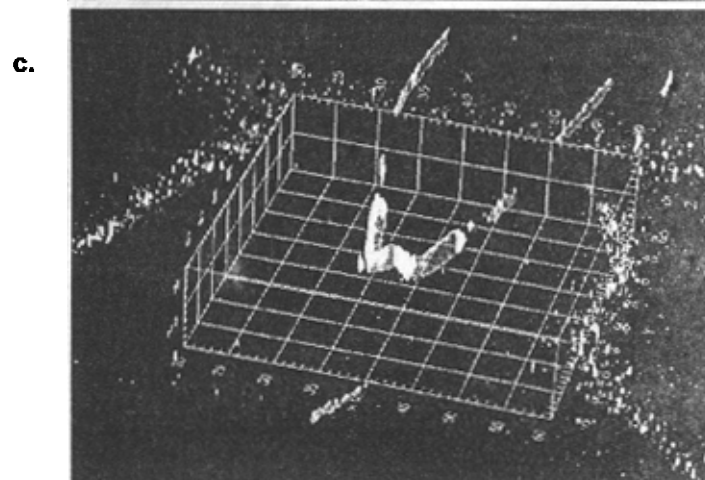
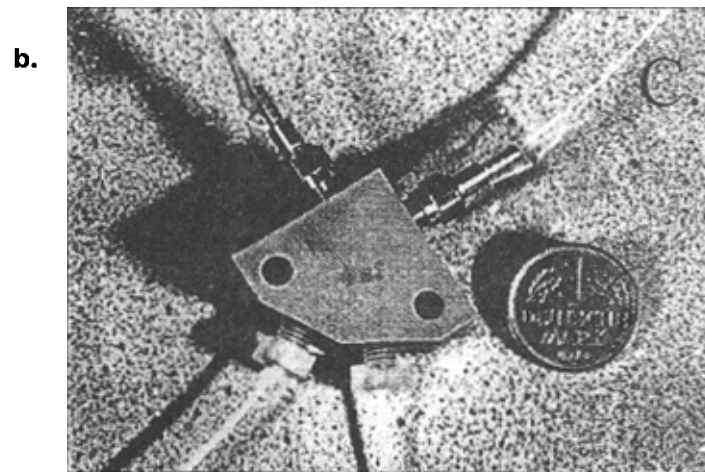
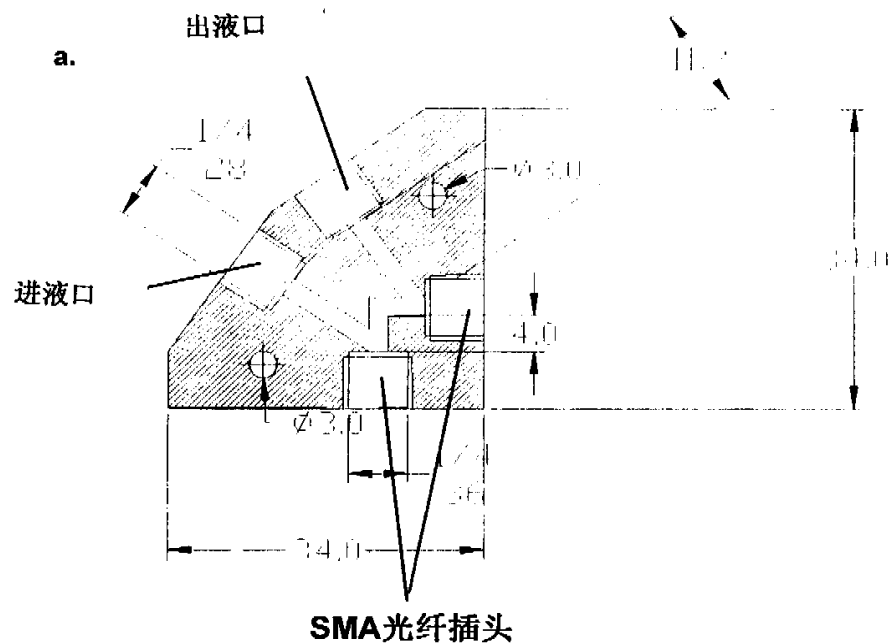


图 5-8 CCD 摄像头的构造

首先, 进入的光线引起光阴电极发射电子, 电子在通过紧邻的强大的电场时被加速到达多通道盘, 摄像头的开启时间和到信号开始的延迟时间可以通过光阴电极和多通道盘之间的电位差以高压脉冲的方式非常准确地控制在 1 ns 和 1 s, 当电压为 +80 V 时, 电子不能到达多通道盘, 当电压为 -180V 时电子才被加速, 强化的效果以通道中二次电子的产生多少为基础, 强化因子可以通过调节 MCP 的电压来实现, 溢出的电子被重新加速到达荧光屏, 进而产生光子。这些光子通过一个光纤锥体到达 CCD 芯片, 这个光纤锥体把成像范围按 18:11 的比例缩小。积累电荷的芯片由光敏感元件和电容器组成。在本 CCD 摄像头上使用的芯片由法国 Thomson 公司生产, 型号为 TH7863, 每 $23\text{ }\mu\text{m} \times 23\text{ }\mu\text{m}$ 有 576×384 像素。它分为两个区: 成像区和贮存区, 在成像区内接受的光子将按比例贮存在贮存区, 在闪光结束时荷载将载贮存区内转换成电压信号, 经进一步放大后输出。摄像头的时间控制, 和图



材料: PEEK

流动腔体积: $31.3 \mu\text{L}$ ($13.6 \mu\text{L} + 17.7 \mu\text{L}$)

a. 尺寸; b. 外观; c. 内部构造

图5-9: 流动腔的构造

象的数字化在计算机上通过相应的软件控制。最终图象的范围有 286×384 象素。

5.1.4 流动注射系统

该流动注射系统采用美国 Alita 公司生产的流动腔，单个流动腔的构造如图 5-9 示^[160]，本光纤重金属离子传感器的设计为具有五个传感流动腔头的阵列，以便可以同时检测多个重金属离子。：

5.1.5 样品处理部分

样品的处理采用第 4 章样品膜处理部分的动态处理装置（见图 4-4），将过滤装置，进样泵连接于到流动注射装置的进样瓶里。

5.2 测定金属离子结果

5.2.1 CCD 扫描荧光光谱

图 5-10 是以 BTC-5N 与不同浓度的 Cd^{2+} 反应为例，用 CCD 摄象机同时扫描五个流动腔阵列的荧光图象。图 5-11 是一个图象的三维荧光光谱图。

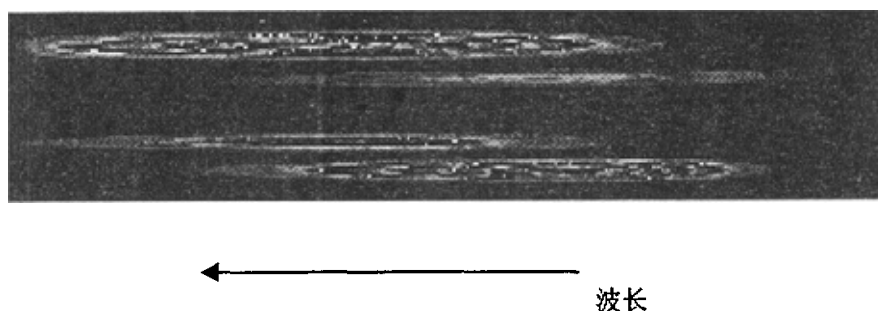


图 5-10 CCD 摄象机同时扫描五个流动腔中溶液的荧光信号。

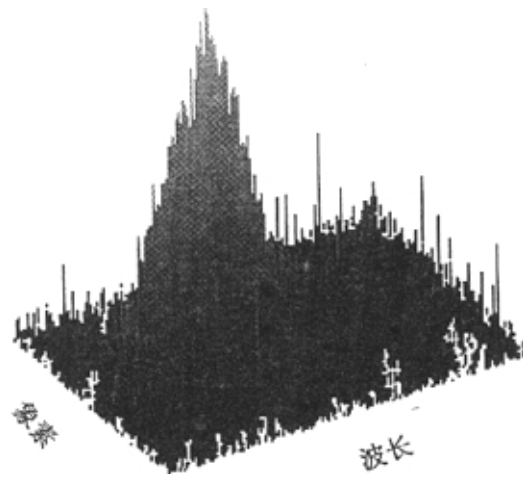


图 5-11 三维荧光光谱

5.2.1: 荧光素钠的测定

首先用荧光素钠对整个系统进行测试，其测定结果见表 5-3。

表 5-3 荧光素钠的测定

用传感器测定		用荧光光度计测定	
检测限[$\mu\text{g/L}$]	线性相关系数	检测限[$\mu\text{g/L}$]	线性相关系数
76	0.9921	7	0.9981

5.2.2 金属离子的测定

表 5-4 是用传感器测定单一金属离子的结果，用一般荧光光度法的测定结果及德国饮用水标准也同时列于表中。

表 5-4 光纤维重金属离子传感器测定金属离子的结果

金属离子	荧光光度计 检测限 $\mu\text{g/L}$	传感器 检测限 $\mu\text{g/L}$	德国饮用水标准 $\mu\text{g/L}$	采用的荧光试剂
Cu^{2+}	76.9	297	3000	Neccuproine
Cd^{2+}	0.7	3	50	BTC-5N
Zn^{2+}	4.6	4.5	5000	BTC-5N
Zn^{2+}	2.0	2.5	5000	Newport Green TM
Ni^{2+}	2.1	1.7	50	Newport Green TM
Be^{2+}	0.2	5.3	0.2	Chromotropic acid

5.3 本章小结

本章将流动注射分析方法和激光激发荧光光谱技术结合起来,融合进光纤传导,CCD 摄象机等高新技术研制出用于现场实时检测重金属离子仪器。对 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 及 Ni^{2+} 等重金属离子试验研究结果表明: 用该仪器所得到的检测限要低于德国饮用水标准,且线性范围宽。整个仪器装置简单,携带方便,特别适合于海港,湖泊,及矿山排水等水体中重金属离子浓度的实时检测。

第6章 火电厂污水处理及回用技术

目前我国采用湿排灰方式的燃煤电厂中的冲灰水大部分是直接排入江河湖海,由于沉降时间短,灰很细等原因,排除的灰水中含有大量的粉煤灰,另外由于粉煤灰中游离氧化钙的溶出,使得灰水的 pH 也超标。因冲灰量很大,约占全厂废水量的 96%左右,所以排放到水体中污染物的总量是很大的,对环境造成严重的危害,并且随着火电工业的发展,大容量机组的不断投入运行及采用电除尘方式,灰场 pH, SS 超标将会呈上升趋势^[16]。采用加酸,加混凝剂将灰水混合物处理后,浓缩沉淀,可以提高灰水的水质,但目前市场上所售的盐酸或硫酸,聚铁或聚铝等混凝效果较好的高分子混凝剂,成本较高,操作条件差等问题。本章从硫铁矿酸性排水得到启发,强化一定人工措施,用细菌作用于硫铁矿,经酸化等一系列工艺制得复合铁系混凝剂。针对我国火电厂采用浓缩池处理灰水日益增多,运行效果不是很好的情形,用不同电厂的粉煤灰在实验室中进行了粉煤灰沉降试验的研究,我国正面临水污染加剧及水资源日趋紧张状况,火电厂是排水和用水大户,本章对火电厂各种水的用途,用水量及对水质的不同要求进行了分析。以研究城市污水回用于电厂循环冷却水的可能性。

6.1 用硫铁矿制取铁系净水剂处理火电厂冲灰水的研究

由于铁系净化剂在给水和排水处理方面的综合性能超过传统的铝盐,而日益受到水处理工作者的重视。特别是聚合硫酸铁具有絮凝体沉降速度快、处理效率高、污泥脱水性能好、且用量少、适应水质范围广等特点。但目前制备聚合硫酸铁等系列净化剂的方法存在生产成本低、经济效益差、催化剂有毒等问题。

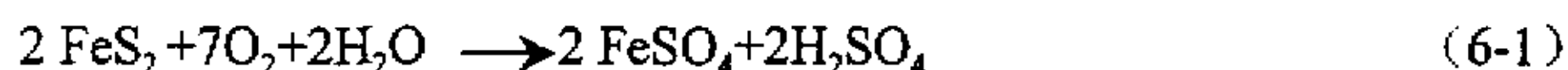
本文通过大量试验研究发现:用培养驯化过的微生物作用于硫矿可以制备出性能良好的铁系水处理剂。硫铁矿价格低廉,来源广泛,微生物只要给予适宜其生长的条件就能促使富集生长。因此本方法制取铁系净水剂工艺简单、经济低耗,具有很好的研究、开发和应用前景^{[182-183][186]}。

6.1.1 原理

在硫铁矿区, 其排水呈酸性, 这种酸性排水也会对矿区周围的水体带来污染, 必需处理后排放。如日本栅原矿山, 经细菌氧化后的矿井酸性水, pH 为 2.3~2.5, 溶液颜色呈深红色^[162]。经研究发现, 主要是由一类化能自养微生物如氧化亚铁硫杆菌 (Thiobacillus ferrooxidans), 氧化硫硫杆菌 (Thiobacillus thiooxidans) 等催化作用而造成的, 因为 FeS_2 经纯化学反应氧化成 Fe^{2+} 的速度很慢, 在酸性的条件下 ($\text{pH} \leq 5$), Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的速度也很慢, 只有在细菌的参与下, 才能加速 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} 的反应进行。本文就是从中得到启发, 创造有利于细菌生长的环境, 加快 FeS_2 的转化速度, 经一系列处理工艺, 最终制成复合铁系混凝剂。

6.1.1.1 微生物催化氧化 FeS_2 为 Fe^{3+} 原理^[161]

硫铁矿的主要成分是 FeS_2 , 首先 FeS_2 经自然氧化成 FeSO_4 :



这一反应过程是很缓慢的。

然后生成的 Fe^{2+} 经氧化亚铁硫杆菌的催化氧化作用转化成 Fe^{3+} :



亚铁的酸性的条件下 ($\text{pH} \leq 5.5$) 很难经化学氧化成高铁的。但在细菌铁氧化酶的催化作用下转化成高铁的速度要加快 10^6 倍以上^[163]。

以后 FeS_2 转化成 Fe^{2+} 主要是靠 $2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 的氧化作用完成的。



生成的硫磺在氧化硫杆菌的作用下转化成硫酸:



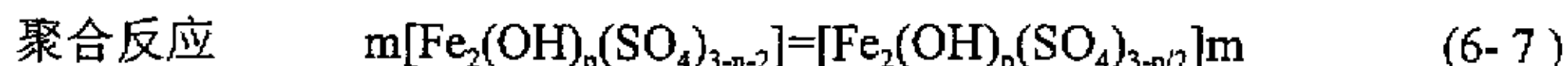
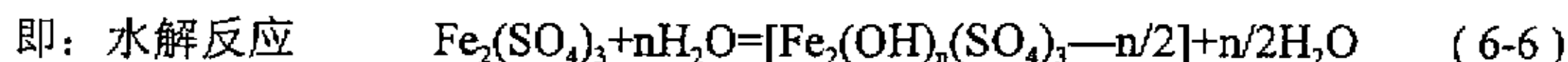
由此可见, FeS_2 转化为 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 是在细菌的参与下的循环反应^[164]。

理论上, 1 mol 的 FeS_2 转化为 1 mol 的 Fe^{3+} , 但在实际中这往往是达不到的。



6.1.1.2 铁系净水剂净水原理

硫铁矿经微生物作用制备的铁系净水剂含有 $\geq 70\%$ 的 F_e^{3+} 。据有关资料介绍^[165]，生成的 $Fe_2(SO_4)_3$ 经水解，聚合也可生成聚合硫酸铁。



因此，其净水原理是水解生成的大量聚合阳离子发挥电中和架桥絮凝作用使水得到净化。自制的净水剂中含有亚铁离子浓度较大，亚铁离子必须转化成三价铁离子才具有较好的絮凝吸附作用。

6.1.2 实验部分

6.1.2.1 主要仪器、材料和试剂

PHS-3 型酸度计(上海雷磁仪器厂)；721 分光光度计(上海第三分析仪器厂)；恒温摇床(中科院武汉科学仪器厂)；电动搅拌器(上海标本模型厂)；CDS-3 型光电式浑浊度仪；COD 测定装置等。

硫酸亚铁铵；盐酸羟胺；邻菲罗啉；乙酸钢；乙酸铵；9K 培养基^{[162][183-184]}等。均匀分析纯。

硫铁矿取自武汉青山硫酸厂，含 $F_eS_2 \geq 80\%$ ；磨细，粒度 $\leq 1mm$ ；原始菌种采自湖北枝城矿务局矿堆下水坑内，该酸性水 $pH=3.92$ ， $[SO_4^{2-}]=982mg/L$ ，总 $F_e=72mg/L$ 。

6.1.2.2 实验步骤

菌种的培养驯化：用 9K 培养基对原始菌种进行富集培养，然后分离出氧化亚铁硫杆菌(Thiobacillus ferrooxidans)、氧化硫杆菌(Thiobacillus thiooxidans)，再用 9K 培养基进行连续纯化培养和富集培养，最后制备成营养液经硫铁矿驯化后使用，实验时每次接种加入菌液 5ml。

将硫铁矿、菌液和自来水配制成 200 ml 的溶液，实验不同 pH、温度、硫矿投

加量和细度等对净水剂中 Fe^{3+} 产生速度的影响。

将制备的铁系净水剂浓缩陈化一星期, 然后与硫酸铝、聚合硫酸铁的净水性能进行比较, 检验其净水效果。均配制浓度为 1g/L , 向废水中加入净水剂后, 先快搅 2 分钟, 再慢搅 10 分钟, 静止沉降 10 分钟后测定。

分析测定: pH 的测定用玻璃电极法, 亚铁总铁的测定用喹菲罗啉分光光度法^[169]。

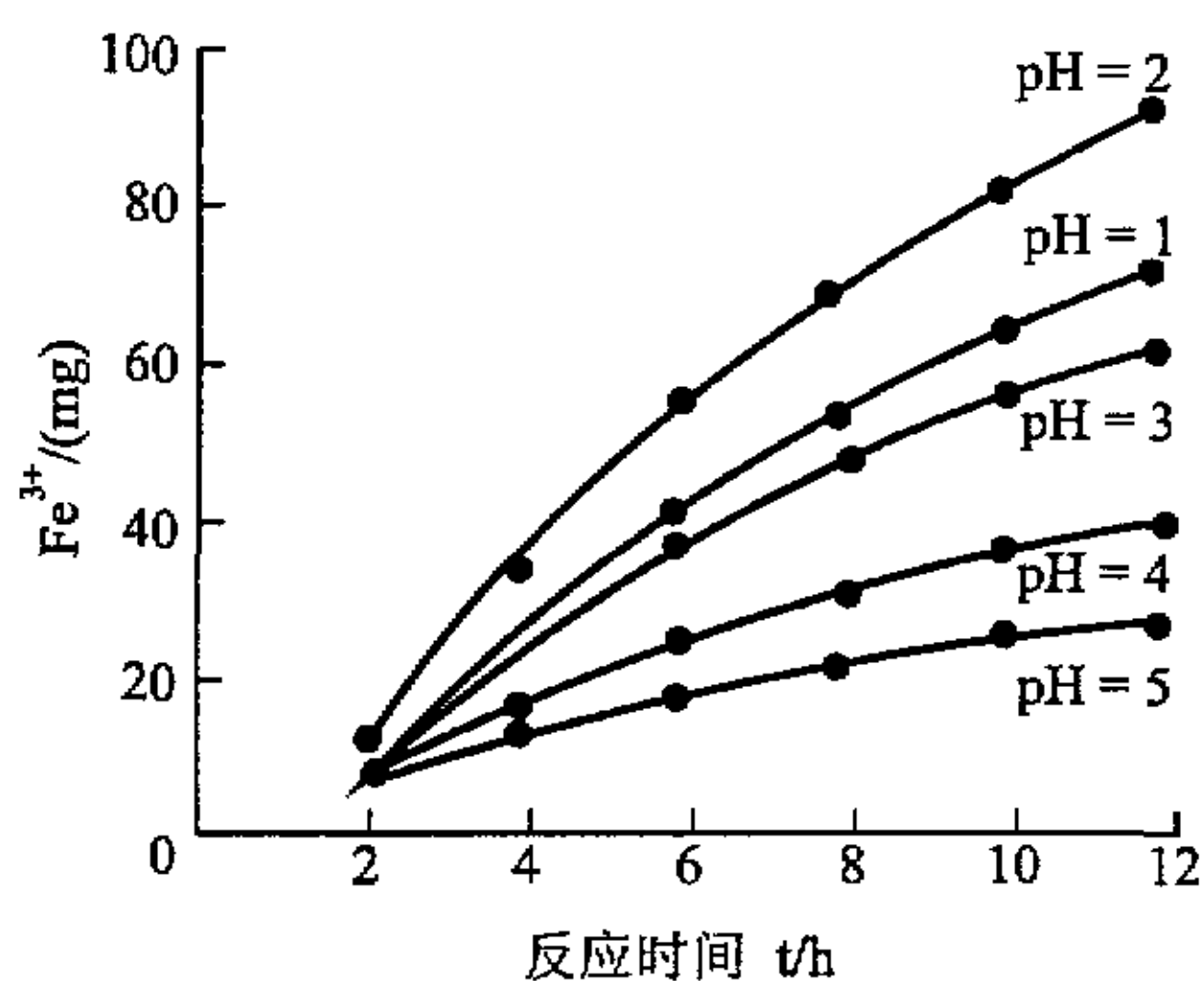
将液菌培养驯化成熟后, 按一定比例与硫铁矿一起投入到反应槽中, 维持一定温度, 搅拌, 反应一定时间后, 进行沉降分离, 上清液加酸处理后, 经浓缩陈化, 即得成品。而沉降下来的沉渣因含有大量细菌, 可以作为菌种回流至反应槽中, 以维持一事实上的细菌浓度。

6.1.3 影响因素的研究

在本试验中所采用的原始菌种取自湖北某含硫铁矿较高的煤矿井水中, 先经过 9K 培养基^[162]的纯化培养, 再用硫铁矿驯化培养。硫铁矿取武汉青山硫酸厂, 含 FeS_2 50%左右。因为是采用细菌催化氧化硫铁矿, 因而能否提供菌生长繁殖的最佳条件, 就成为制取自制混凝剂混凝剂的关键。本试验主要研究了初始 pH、硫铁矿投加量、温度和搅拌时间等几个因素的影响。

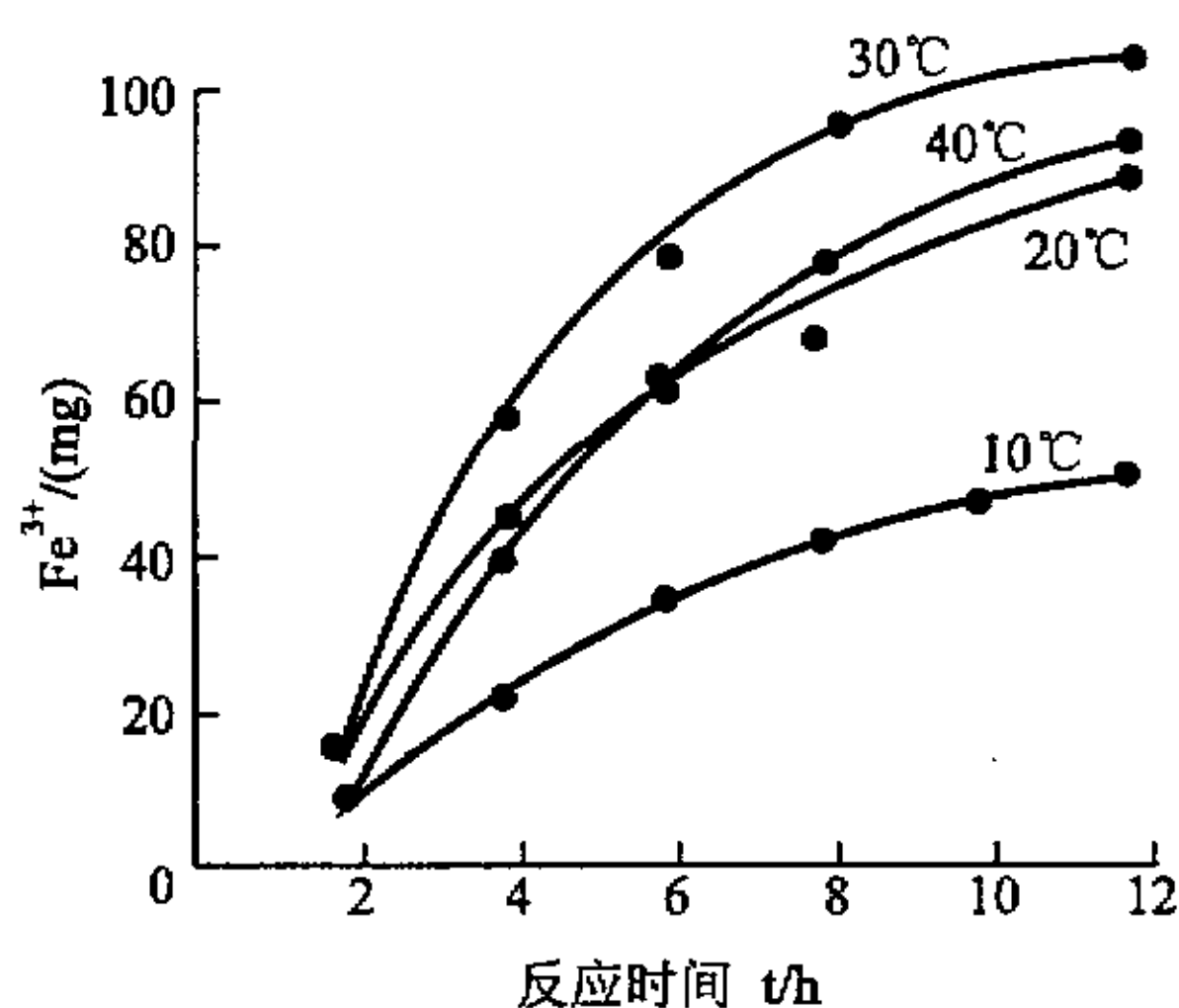
6.1.3.1 pH 的影响研究

硫铁矿在细菌催化氧化作用下的最终产物有硫酸, 这就是为什么含硫铁较高的矿井水呈酸性的原因。参与生化反应的氧化亚铁硫杆菌, 氧化硫硫杆菌等是一类较奇特的微生物, 它们能生存于无机环境中, 利用还原态的硫或铁将其氧化成硫酸, 高铁等物质, 用氧化得到的能量, 摄取空气中的 CO_2 作为碳源^[164]。它们为嗜酸性细菌, 适宜在酸性条件下生长。试验表明, 控制反应的 pH 为 2.0-2.3 时, 由图 1 知, 生成 Fe^{3+} 的速度最快, 随着 pH 的上升生成 Fe^{3+} 的速度反而下降, 这也证实了 FeS_2 转化为 Fe^{3+} 细菌起了主要作用。

图 6-1 pH 对 Fe^{3+} 生成速度的影响

6.1.3.2 温度的影响研究

因为起催化氧化作用的是氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌等一类化能自养微生物，而微生物是有其最适生长繁殖温度的。如图 6-2 所示：30℃ 时生成 Fe^{3+} 的速度最快，温度上升或下降速度均会降低。这与温度影响纯化学反应的规律不一样，因为本反应是有微生物参与的复杂生化反应。

图 6-2 温度对 Fe^{3+} 生成速度的影响

6.1.3.3 硫铁矿细度的影响

从实验中发现,当硫铁矿的细度 $\leq 0.097\text{mm}$ 时,生成 Fe^{3+} 的速度最快,这是因为硫铁越细,其比表面积越大,分散程度越高,和微生物、溶解氧的接触机会就越多,氧化速度就越快。

6.1.3.4 硫铁矿投加影响

硫铁矿的投加量主要与硫铁矿中所含 FeS_2 的比例有关系,不同 FeS_2 含量则投加量不一样,其它一些成分,特别是重金属 Cu 、 Au 等也直接影响到反应速度,因为这些成分含量过高会抑制细菌的生长繁殖。在一试验中,反应槽溶液中细菌数量为 $2.50 \times 10^8/\text{mL}$ 左右,所用硫铁矿中 FeS_2 含量为50%,试验表明,硫铁矿投加量以 2.8g/L 为宜。但这种投加量会因硫铁矿中所含 FeS_2 的比例不同而改变。同时,投加量与溶液中微生物的浓度也有关系。

6.1.3.5 搅拌和反应时间等

电动搅拌机(上海标本模型厂)转速为300转/分,温度控制为 30°C ,反应10小时,然后,经酸化、浓缩、陈化等工艺制得的自制混凝剂为橙红色液体,比重1.27, pH 1.2-1.6,主要成分是铁离子,包括二价铁离子,三价铁离子,聚合铁离子等。

6.1.4 混凝效果试验

由于在冲灰过程中,灰水中游离氧化钙(fCaO)的溶出,使得灰水一般呈碱性,反应式如下:



因此,火电厂灰水一般有如下特点:一是悬浮物(SS)浓度高,二就是pH较大,而在一定条件下,混凝剂的混凝效果受pH的影响较大。本试验根据火电厂灰水的特点,选取了四个电厂的灰样来考察自制的自制混凝剂在灰水pH较大

的情况下沉降悬浮物的效果。

6.1.4.1 灰水配制

用清镇电厂、阳逻电厂、洛河电厂和武昌电厂的粉煤灰，分别按灰水比 1:15 进行配制。在 1000mL 烧杯加入 150mg 灰，1000 mL 水，置水 DBJ—621 型定时变速六联搅拌机下先快搅（300 转/分）2 分钟，再慢搅（160 转/分）10 分钟，澄清 30 分钟后，取其上清液作为待处理的灰水原水，分别分析 SS、pH。制得的各个电厂冲灰水水质情况见表 6-1。

表 6-1 试验用灰水水质情况

序号	清镇电厂	阳逻电厂	洛河电厂	武昌电厂
pH	11.58	12.03	10.16	9.97
SS	675	412	721	306

6.1.4.2 投加混凝剂试验研究

分别取制备好的各电厂灰水 1000 mL，同样置于六联搅拌机下，投加混凝剂后，快搅（200 转/分）2 分钟，慢搅（80 转/分）8 分钟，静止沉降 30 分钟，取其上清液对悬浮物和 pH 的测定均按国家环保局《水和废水监测分析方法》中规定的标准方法进行^[187]。

混凝剂投加量多少是考察混凝剂性能优劣的一项主要指标，本试验考察了投加不同量的自制混凝剂，对四个电厂灰悬浮物的沉降情况，见表 6-2。

从表 6-2 可以看出，投加量多少主要与灰水水质有关，不同电厂灰水，使 SS 降至 100mg/L 以下，所需混凝剂的量是不一样的。原水中所含 SS 高，则所需混凝剂就越多，但同时，投加量与灰水的 pH 也有关系。如 C 厂，虽然灰水中 SS 较多，但其 pH 为 10.26，投加 40mg/L 的混凝剂投加量处理后，SS 才降至 92mg/L，可见自制混凝剂用以处理灰水时的投加量不仅与灰水所含悬浮物浓度有关，与灰水 pH 也有关系，试验表明，对于灰水的 pH 在 9-12 范围内均可适用。具体使用时，应综合考虑悬浮物和 pH 两个因素来确定最佳投加量。

水, pH 也有关系, 试验表明, 对于灰水的 pH 在 9-12 范围内均可适用。具体使用时, 应综合考虑悬浮物和 pH 两个因素来确定最佳投加量。

表 6-2 混凝剂不同投加量沉降灰水情况

投加量 [mg/L]	SS [mg/L]			
	清镇电厂	阳逻电厂	洛河电厂	武昌电厂
0	675	412	721	306
10	589	405	528	211
20	412	293	373	123
30	315	167	134	47
40	163	92	89	25
50	97	35	25	19

6.1.4.3 对比试验

为了进一步弄清自制混凝剂处理效果, 用目前较常用的聚合硫酸铁 (PFS)、聚合氯化铝 (PAC) 选取了清镇电厂和武昌电厂灰水进水了对比试验。对比试验结果如表 6-3 所示。投加量均为 40mg/L。从表 6-3 可以看出, 在投加量相同的条件下, 自制混凝剂效果优于聚合氯化铝, 稍逊小聚合硫酸铁。

但用自制混凝剂混凝剂, 混凝后 pH 可以满足排放标准, 而聚铁处理后, pH 偏低; 聚铝处理后 pH 又偏高, 这主要与聚铁和聚铝成品 pH 有关系, 聚铝处理后 pH 又偏高, 这主要与聚铁和聚铝成品 pH 有关系, 聚铁 pH 为 0.5-1, 聚铝为 3.5-4.5, 所以影响了处理后水的 pH。同时, 在试验中, 可以观察到, 投加自制混凝剂混凝剂生成的矾花粗大, 密实, 沉降速度快, 不亚于聚铁的沉降效果。

表 6-3 自制混凝剂与 PAC、PFS 对比试验结果

混凝剂		自制混凝剂	PFS	PAC
清镇电厂	pH	8.23	7.85	10.33
	SS[mg/L]	163	89	201
武昌电厂	pH	6.17	5.20	8.25
	SS[mg/L]	25	20	97

6.1.4.5 自制混凝剂降解灰水中氟的试验

灰水中除了含有大量悬浮物外,有的电厂灰水氟 F^- 也超标($[F^-]>10\text{mg/L}$),由于灰水量大,每年排入到水体中的氟的量很可观.目前降低灰水中氟的方法是用混凝剂.因此,试验了用自制混凝剂去除灰水中氟的效果。

试验用水配制:取灰水中氟超标的阳逻电厂灰样,按灰水1:15配制,加入 NaF ,一起搅拌,澄清30分钟后,分析澄清液 F^- 浓度,控制灰水 F^- 浓度为 25mg/L 左右,待混凝试验用。

混凝试验方法同前。

分析方法采用氟电极法。

将含氟灰水用自制混凝剂处理后结果如表6-4所示。

表6-4 自制混凝剂处理含氟灰水试验研究情况

指标	混凝前水质	混凝后水质
F^- [mg/L]	26	5
SS [mg/L]	525	42
pH	11.2	8.7

试验表明,灰水用自制混凝剂混凝处理后,悬浮物由 525mg/L 下降至 42mg/L , F^- 下降至 5mg/L ,pH降至8.7,均达到火电厂废水排放标准.可见自制的混凝剂具有多功能的净水效果。

自制混凝剂属铁系复合混凝剂,含有二价铁、三价铁、聚合铁离子等,这些成分均具有混凝作用。特别是聚合铁离子通过压缩双电层、降低电位、电中和、碰撞、架桥吸附和网捕等作用与灰水中悬浮物形成较大的矾花而快速沉降下来^[165]。 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 也属于无机阳离子混凝剂,但 Fe^{2+} 需先氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 经水解形成聚合铁离子才具有较好的混凝作用。在混凝过程中,由于架桥吸附等作用,也同时使灰水中的 F^- 等污染成分一并得到降解。

6.2 粉煤灰沉降特性的研究

目前我国绝大多数燃煤发电厂煤燃烧后灰渣的排除采用的是水力除灰系统,这种除灰方式,不仅用水量大,而且由于粉煤灰中有害成分的溶入,使得直接排放的冲灰水会污染水体。最好的解决办法是将冲灰水重复利用或采用浓浆输送,减少灰水的排放量。目前普遍采用的是自然沉降的浓缩池工艺,这种灰水处理方法,一方面可以重复利用上部产生的清液,另一方面在底部使粉煤灰得到浓缩。由于粉煤灰的特性不同于沙、泥及其它矿渣等,因此弄清粉煤灰的特性,研究粉煤灰在水中的沉降规律,对于提高浓缩效率,改进浓缩池工艺设计条件是很有意义的^[18],而这方面的研究资料所见不多。

6.2.1 粉煤灰性能特性

粉煤灰的物理特性包括颗粒形貌、比重、容重、密实度及比表面积等^[168]。由于各种锅炉燃烧温度有很大不同,有的高达 1500°C — 1700°C ,有的仅 1100°C 左右。即使在同一锅炉中,温度场也是不均匀的,炉膛各部位温度也不相同,再加上煤粉细度不同,灰熔点、升温速率、冷却条件、收尘方式等的差别,造成粉煤灰颗粒千姿百态的各种形貌、粒径、和比重等。在显微镜下观察,粉煤灰大致可分为球形颗粒、不规则的多孔颗粒和不规则的颗粒。球形颗粒主要为硅铝玻璃体组成,呈园球形,表面一般比较光滑;不规则的多孔颗粒分两类,一类为多孔碳粒,另一类是在高温下熔融而成的硅铝玻璃体组成;不规则颗粒也由两部分组成,一部分是结晶矿物的颗粒及碎屑,另一部分是玻璃体碎屑。粉煤灰的粒径与与煤粉磨细的程度有关,与收尘方式的关系也很大,煤粉磨得越细,则静电收尘灰具有越多的细颗粒。表 6-5 是几个电厂粉煤灰的粒径分布情况。

表 6-5 电厂粉煤灰粒径分布表

灰种	粒径 (mm)					
	0.2	0.097-0.2	0.076-0.097	0.045-0.076	0.039-0.045	0.039
武昌电厂	21.3	16.9	26.3	10.2	1.9	23.4
汉川电厂	4.8	27.8	59.6	3.8	1.4	2.6
清镇电厂	0.4	13.6	85.1	0.7	0.2	0
洛河电厂	1.4	37.0	60.3	1.1	0.2	0

粉煤灰的比重是指在没有空隙状态下单位体积中粉煤灰的重量,我国粉煤灰的比重大都在 $1.8\text{--}2.4\text{g/cm}^3$ 之间波动。

由于煤种、煤粉的细度及燃烧条件的不同,不同电厂粉煤灰的化学成分有较大范围的波动,但都有一个共同的规律,及其主要成分为氧化硅和氧化铝,两者总量一般在 60% 以上。表 6-6 为清镇电厂和汉川电厂粉煤灰的化学成分。

表 6-6 清镇电厂和汉川电厂粉煤灰的化学组成成分

灰种	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	B	TiO ₂	SiO ₃	烧失量
清镇电厂	42.88	19.11		3.05	1.16	13.72	0.15	1.20	0.31	0.37	2.67		10.43
汉川电厂	54.64	26.70	4.24	4.69	0.82		1.62	0.42			0.18	5.13	

6.2.2 影响粉煤灰在水中的沉降因素

通过以上对粉煤灰特性分析不难看出,粉煤灰的特性特别是物理特性对粉煤灰在水的沉降的将会产生很大的影响,不同电厂的粉煤灰,其特性的不同,沉降规律可能不一样,另外,粉煤灰在水中的浓度、沉降时间等也可能是影响沉降效率的重要因素。为了弄清各因素影响的显著性,进行了正交试验。试验按照三因素四水平正交试验表 $L_{16}(4^3)$ 设计^[170],根据目前电厂实际运行情况,所采用的水平表如表 6-7 所示:

表 6-7 试验因素水平表

水平	因素		
	灰种 (A)	灰水比 (B)	沉降时间 (C) [min]
1	清镇电厂灰	1:10	10
2	武昌电厂	1:15	30
4	洛河电厂	1:20	60
4	汉川电厂	1:30	90

试验在自制的长 1 米, 宽 0.15 米的沉降柱中, 按正交表中所规定的条件进行, 在离液面 1cm 左右处取样。以样品中粉煤灰的浓度 C (mg/L) 为评价指标^[169]。

对试验结果进行极差分析, 结果列于表 6-8。

表 6-8 极差分析表

试验号	灰种	灰水比	沉降时间
M_1	$M_{11} = 20 + 39 + 21 + 15 = 95$	$M_{12} = 136 + 156 + 21 + 16 = 329$	$M_{13} = 20 + 143 + 39 + 156 = 358$
M_2	$M_{21} = 118 + 156 + 119 + 83 = 476$	$M_{22} = 20 + 143 + 23 + 83 = 269$	$M_{23} = 17 + 16 + 15 + 83 = 131$
M_3	$M_{31} = 20 + 136 + 17 + 23 = 196$	$M_{32} = 39 + 59 + 17 + 119 = 234$	$M_{33} = 20 + 118 + 136 + 59 = 333$
M_4	$M_{41} = 143 + 59 + 16 + 31 = 249$	$M_{42} = 20 + 118 + 15 + 31 = 184$	$M_{43} = 21 + 119 + 23 + 31 = 194$
R	381	145	227

从表中可以看出, 粉煤灰的种类即不同电厂的粉煤灰是影响沉降效率的主要因素, 其次是在水中的沉降时间, 粉煤灰的浓度影响最小。

6.2.3 粉煤灰的沉降类型

粉煤灰在沉降的过程中, 颗粒保持其原始形状的大小, 彼此间不发生粘结现象, 因此属于离散性颗粒。电厂冲灰水中粉煤灰与水的重量比一般为 1:20 (约为 500g/l) 有的也可更稀或更浓一些, 但总的说来, 溶液中粉煤灰的浓度是相当高的, 在下沉过程中相互干扰, 因此属于浓悬浮物拥挤沉淀, 通过对粉煤灰在沉降柱 (长 1.5 米,

直径 0.15 米) 中进行沉降试验观察发现, 不同电厂的粉煤灰, 发生拥挤沉淀的现象是很不相同的, 如清镇电厂粉煤灰在沉淀开始后, 整个沉淀柱可以分为四个区: 即清水区、等浓度区、高浓度区和压实区; 而武昌电厂的粉煤灰沉降分区界面不很明显, 大致可分为清水区、高浓度区和压实区等。如图 6-3 所示:

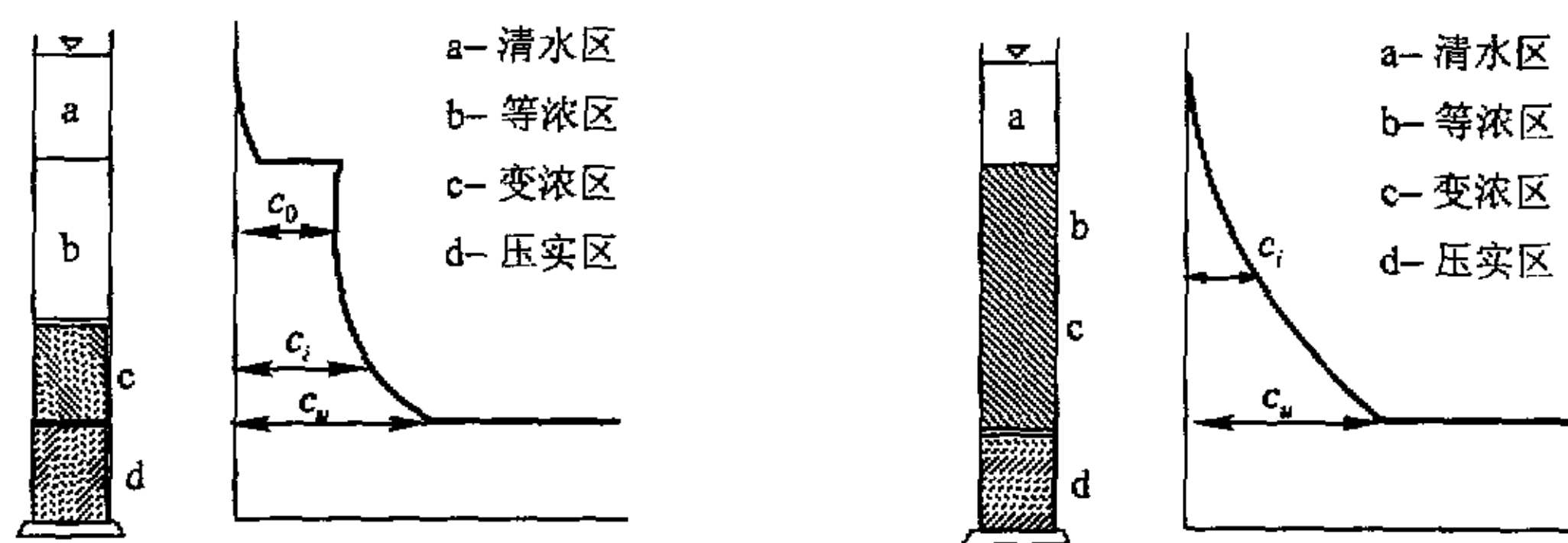


图 6-3 不同电厂粉煤灰的沉淀现象

出现这种现象, 主要与不同电厂粉煤灰的粒径分布不同有关, 如清镇电厂的粉煤灰, 粒径特别大的颗粒和粒径特别小的颗粒在总量中所占的比重不大, 85.1%的颗粒在 0.076mm-0.097mm 之间, 在沉降过程中, 由于相互干扰, 大的颗粒沉降变慢了, 而小的颗粒沉降变快了, 因而出现了一个等速下沉的现象, 整个区似乎是由大小完全相同的颗粒所组成。等浓度区下降过程中与上层清水区形成一个较清晰的界面, 随着沉淀过程的继续, 清水区高度逐渐增大, 压实区高度也逐渐增大, 而等浓度区高度逐渐减小, 最后不复存在^[166]。

而武昌电厂的粉煤灰, 粒度变化范围大, 从 0.2mm-0.039mm, 同时各级粒径所占百分数相差也不很悬殊, 因此不会出现等浓度区现象。

6.2.4 粉煤灰浓缩池面积的计算方法选择

目前已投入运行的浓缩池中, 有的达到了设计要求, 有的运行效果不甚理想, 通过以上的试验分析, 不同电厂的粉煤灰, 其沉降过程是很不相同的, 因此具体对某一电厂设计时, 应测定该厂粉煤灰的粒径分布, 进行沉降试验, 了解其沉降过程,

然后再确定浓缩池面积的设计计算方法。目前常用 Kynch 理论来计算浓缩池面积,也有用固体通量曲线来确定面积的^[167]。Kynch 理论是假定池中有等浓区、变浓区、底流区的浓度分布,然后求出变浓区的下沉速度 U_i 。

设进水流量为 Q_0 , 进水粉煤灰质量浓度为 C_0 , 底流流量为 Q_u , 变浓区及底流液体密度分别为 S_i 和 S_u , 粉煤灰质量浓度分别为 C_i 和 C_u , 则浓缩池的面积为:

$$A_i = \frac{Q_0 C_0 \left(\frac{S_i}{C_i} - \frac{S_u}{C_u} \right)}{U_i} \quad (6-10)$$

因变浓区 C_i 、 U_i 及 S_i 是不断变化的,在这些大小不同的 A_i 值中,有一极大值 A_{max} ,这个极大值即为浓缩池所需的面积 A 。

该方法合适于粉煤灰沉降有四个明显界面的电厂的浓缩池设计,也较简单,象清镇电厂浓缩池的设计就可采用该方法。但有的电厂的粉煤灰在沉降过程中没有等浓区,如武昌电厂,则采用此方法确定面积与实际相差较大。

另一种是采用固体通量法,它是利用沉淀试验得到悬浮物 C 与相应的沉淀速度 V 的资料,选用底流速度 U_u 作固体通量 ψ_i 曲线,再求出最小 ψ_{min} 的值及相应底流浓度 C_u , 浓缩池面积 A 应大于 $Q_0 * C_0 / \psi_{min}$ 。这种方法需先知道底流沉降速度 U , 然后得出底流浓度 C_u 值。实际设计中一般先给出底流浓度 C_u 值,为了得到合乎要求的 C_u 值,必须假设不同的 U 值,作出不同的 ψ_i - C 曲线,工作量较大。但对于那些粉煤灰沉降界面不明显的电厂,应用这种方法设计浓缩池才能得到好的浓缩效果。

6.2.5 利用混凝剂改善粉煤灰沉降性能的试验

目前不少电厂中,存在浓缩池溢流水中粉煤灰超标的问题 ($C > 100 \text{mg/l}$),因此,许多人考虑在浓缩池中投加絮凝剂来改善粉煤灰的沉降性能,本文也进行了这方面的试验研究,通过试验室小型试验发现,投加絮凝剂也与粉煤灰的物理特性如粒径分布等有很大关系,如粒径小的粉煤灰所占比重较大,则投加絮凝剂可以较好地改善沉淀性能,但是在试验中也发现,投加絮凝剂只是在较短的时间内 (20min) 改善

粉煤灰的沉降效果，随着沉淀时间的增加，其效果往往与未加混凝剂相差不大。

6.3 关于城市生活污水处理后回用于火力发电厂生产用水的探讨

本节对火电厂各种水的用途，用水量及对水质的不同要求进行了分析。以研究城市污水回用于电厂循环冷却水的可行性^{[182][185]}。

6.3.1 火电厂用水的水质要求

污水回用于电厂，首先要弄清的是火电厂生产用水的作用极其对水质的要求，使污水回用不致影响火电厂正常生产。

火电厂中水的用途是多方面的，主要包括有锅炉补充水、冷却用水、生活消防杂用水等。由于我国目前火力发电厂中主要采用的是湿式除灰系统，因此，除灰用水在我国火电厂中占有很大的比例。对于采用循环冷却、湿式除灰系统的火电厂（指纯凝机组），几种用水所占总用水量的比率如表 1-4 所示。

从表中可以看出，在整个火力发电厂中，冷却用水和冲灰用水占有绝对的比率，如能解决这两部分的用水问题，则整个火电厂的缺水状况会得到很大的缓解。

由于水在火力发电厂发电的水汽循环系统中所起的作用不同，对水质的要求有很大的差别。在上述几种用水中，对水质的要求最严格的是锅炉补充水，如今火电厂向着大容量、高参数发展，对锅炉用水水质的要求也越来越高，锅炉用水中杂质含量要求至 10^{-9} 级。表 6-9 是在超临界压直流锅炉不同水化学工况时水质控制标准^[171]。

表 6-9 不同锅炉水化学工况的水质控制标准

锅炉水化学工况	碱性水工况	络合物工况	中性水工况	联合水工况
pH(25℃)	8.8~9.3	9.1	>6.5	8.0~8.5
电导率(直接) [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	~	~	<0.25	0.4~1.0
氢电导率 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	≤ 0.2	≤ 0.2	<0.2	<0.2
O_2 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	<7	<7	>50	150~300
N_2H_4 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	10~30	20~60	~	~
Fe 离子 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	≤ 10	<20	<20	<20
Cu 离子 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	≤ 5	<3	<3	<3
SiO_2 [$\mu\text{g}/\text{L}$]	≤ 20	<20	<20	<20

从表中可以看出, 锅炉给水水质要求是十分严格的, 因此除了常规的混凝、沉淀、过滤等水处理方法外, 还需离子交换、反渗透、电渗析等软化、除盐等纯水制备技术, 而这些技术对水质的要求也很严格, 表 6-10 是火电厂后续水处理设备装置所允许的进水水质标准^[172]。

火电厂的冷却形式有三种: 直流式、密闭式和敞开冷却式, 直流式是指作冷却介质的水工作后直接排放, 不作循环。这种冷却形式, 一是要有足够的水源, 二是对水体有热污染, 因此在火电厂中已很少采用这种形式。密闭式循环冷却水本身在一个完全密闭的系统中循环运行, 基本不需补充水, 用水量少, 但造价高。目前在火电厂中运用最广泛的是敞开式冷却水循环系统, 在这种系统中, 冷却水由热交换器获得的热量, 直接在冷却塔或其它设备中散发至大气, 在运行中, 有蒸发、风吹和排污等损失, 故需不断补充水。火电厂对冷却水的水质要求是不致结垢、腐蚀和堵塞等, 水质中杂质的含量一般要求至 10^{-6} 级。具体水质要求与凝汽器管材有较大的关系, 对采用国产 HA177-2A 铝黄铜管其适用水质标准见表 6-11^[173]。

表 6-10 火电厂后续水处理设备允许进水水质指标

装置	离子交换	电渗析	反渗透	
			卷式膜醋酸纤维素	中空纤维膜聚酰胺素
浊度(度)	逆流再生 <2 顺流再生 <5	<2	<0.5	<0.3
COD [mg/l]	<2.3	<3	<1.5	<1.5
游离氯 [mg/l]	< 0.1	<0.1	0.2~1.0	0
总铁[mg/l]	< 0.3	< 0.3	< 0.05	< 0.05
铝 [mg/l]	-	-	< 0.05	< 0.05
表面活性剂 [mg/l]	< 0.5		检不出	检不出
油分、H ₂ S 等			检不出	检不出

表 6-11 HA177-2A 铝黄铜管对冷却水质的要求

冷却形式	直流	敞开循环	备 注
COD _{Mn} [mg/L]	< 4	< 4	
NH ₃ [mg/l]	< 1	< 1	
S ²⁻ [mg/L]	< 0.02	< 0.02	非交替变化浓度
溶解固形物[mg/L]	1500~海水	1500~海水	
pH	-		> 6.5
SO ₄ ²⁻ [mg/]	-	< 1500	

我国火电厂中绝大部分采用的是湿式除灰系统,水的作用是将粉煤灰带至灰场,因此冲灰水对原水几乎没有什么要求,如目前有的电厂用海水冲灰、用直流式循环冷却水冲灰、灰水回用再冲灰等,有的电厂直接用生活污水冲灰,由于粉煤灰的特殊结构,使污水得到了净化。因此对生活污水回用于电厂冲灰水在处理技术上不存在问题。