



给水排水设计手册



第4册

工业给水处理



中国建筑工业出版社

给水排水设计手册

第 4 册

工业给水处理

华东建筑设计院 主编

中国建筑工业出版社

本册汇编了工业给水处理和冷却构筑物的设计计算资料。主要包括预处理、药剂软化、离子交换、膜分离、工业给水处理系统选择与站房设计、冷却水水质处理和冷却构筑物等。可供从事给水排水、环境保护和有关专业设计、施工、安装人员使用以及科研和大专院校有关专业师生参考。

* * *

《给水排水设计手册》编写领导小组

组 长 戴传芳

副 组 长 孟世熙

成 员 魏秉华 钱宝政 陈培康

《工业给水处理》编写组

主 编 梁文耀 贾克欣

成 员 贾克欣 胡 正 丁兴群 邱慈洁

安鼎年 张俊贞 廖淑英 陈松梅

张怀明 周来发 梁文耀

主 审 陈永健 贾克欣

给水排水设计手册

第 4 册

工业给水处理

华东建筑设计院 主编

*

中国建筑工业出版社出版 (北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷 (北京阜外南礼士路)

*

开本: 787×1092毫米1/16印张: 31³/₄字数: 768千字

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

印数: 1—52,300册 定价: 7.35元

统一书号: 15040·4844

前 言

《给水排水设计手册》自1973年出版发行以来深受广大读者欢迎，在给水排水工程勘察、设计、施工、管理以及科研教学等各个方面起了一定的作用，为发展我国给水排水事业作出了贡献。由于近十年来，国内外给水排水技术发展较快，在工程实践中积累了不少新的经验。本手册内容亟需更新、充实和修订，以适应国家经济建设发展的需要。为此，城乡建设环境保护部设计局和中国建筑工业出版社，组织了各有关单位对《给水排水设计手册》进行增编修订，将原来的9册增至11册，分别为第1册《常用资料》、第2册《室内给水排水》、第3册《城市给水》、第4册《工业给水处理》、第5册《城市排水》、第6册《工业排水》、第7册《城市防洪》、第8册《电气与自控》、第9册《专用机械》、第10册《器材与装置》、第11册《常用设备》。从而，使这套手册内容更为丰富和完整。

目前国家和部颁的标准、规范及规程，正在不断制订和修订，故在使用本手册时，应注意查阅，并以新的标准、规范和规程为准。

修订工作由编写领导小组组织进行，各册由编写组负责具体编写和审核，全套手册得到了北京市市政设计院、上海市政工程设计院、华东建筑设计院、核工业部第二研究设计院、中国市政工程西南设计院、中国市政工程西北设计院、中国市政工程华北设计院、中国市政工程中南设计院、中国市政工程东北设计院的大力支持，完成了各册修订编写任务。在编写过程中，还得到许多科研、设计、大专院校等单位的大力协助。在此一并致谢。

《给水排水设计手册》编写领导小组

1985年1月

编 者 的 话

工业给水处理涉及的面较广，新技术发展也较快，本册着重收编了比较成熟的技术资料，对于专业性较强、使用面较窄的内容，只作简要介绍；处理设备的详细构造和强度计算以及自动控制技术等方面，基本不予列入。

本册分为水质处理与循环水冷却两大部分。水质处理是指将处理达到生活饮用水水质标准的水，再进一步深化处理，以满足工业生产水质的要求，其内容包括水质校核、预处理、药剂软化、离子交换、膜分离、水处理系统和站房设计。循环水冷却包括循环冷却水处理和冷却构筑物的设计。为了便于查阅，将部分常用设计数据和图表列于附录，供作参考。

本册主编单位为华东建筑设计院，上海净水技术研究会协助编写。由梁文耀、贾克欣主编，陈永健、贾克欣主审。第1章由邱慈洁编写；第2章由安鼎年编写；第3章由张俊贞编写；第4章由胡正、陈松梅编写；第5章由贾克欣、张怀明、胡正编写；第6章由胡正、张俊贞、周来发编写；第7章由丁兴群、廖淑英编写；第8、10章由梁文耀编写；第9章由梁文耀编写、李德兴协助热力计算资料整理；附录由梁文耀编写，史佑吉提供部分冷却塔淋水装置试验资料。在编写过程中，得到沈家铨、覃宗善、任世瑶、蒋如丰、蒋春金、王文锦、马玉英、王玉麟、叶婴齐、张澄信、黄美宽、陈志和、黄志辉等同志协助，谨表谢意。

由于编者水平有限，搜集的资料有一定局限性，错误和不妥之处敬希读者批评指正。

1986年5月

习用非法定计量单位与法定计量单位的换算关系表 (示例)

量的名称	非法定计量单位		法定计量单位		换算关系	备注
	名称	符号	名称	符号		
力 力矩 力偶矩、转矩 重力密度	千克 力	kgf	牛 顿	N	1kgf = 9.806 65N	力的单位一般采用kN, 如1000kgf = 10kN 其中力的单位一般采用kN 其中力的单位一般采用kN 其中力的单位一般采用kN
	千克 力米	kgf·m	牛 顿 米	N·m	1kgf·m = 9.806 65N·m	
	千克 力二次方米	kgf·m²	牛 顿二次方米	N·m²	1kgf·m² = 9.806 65N·m²	
	千克 力每立方米	kgf/m³	牛 顿每立方米	N/m³	1kgf/m³ = 9.806 65N/m³	
压 强	千克 力每平方厘米	kgf/cm²	帕 斯 卡	Pa	1kgf/cm² = 9.806 65Pa	压强的单位一般采用 kPa, 如 150 kgf/m² = 1.5kPa
	工程大气压	at	帕 斯 卡	Pa	1at = 9.806 65 × 10⁵ Pa	
	巴	bar	帕 斯 卡	Pa	1bar = 10⁵ Pa	
	毫米水柱	mmH₂O	帕 斯 卡	Pa	1mmH₂O = 9.806 65Pa	
	毫米汞柱	mmHg	帕 斯 卡	Pa	1mmHg = 133.322Pa	
应力、强度	千克 力每平方厘米	kgf/cm²	帕 斯 卡	Pa	1kgf/cm² = 9.806 65 × 10⁵ Pa	应力、强度的单位一般采用MPa, 如 300kgf/cm² ≈ 30MPa 24kgf/mm² ≈ 240MPa
	千克 力 平方毫米	kgf/mm²	帕 斯 卡	Pa	1kgf/mm² = 9.806 65 × 10⁶ Pa	
弹性模量、剪切模量	千克 力每平方厘米	kgf/cm²	帕 斯 卡	Pa	1kgf/cm² = 9.806 65 × 10⁵ Pa	弹性模量的单位一般采用 MPa, 如 2.1 × 10⁵ kgf/cm² ≈ 2.1 × 10⁵ MPa
	泊	P	帕斯卡秒	Pa·s	1P = 0.1Pa·s	
	千克 力米	kgf·m	焦 耳	J	1kgf·m = 9.806 65J	
	千克 力米每秒	kgf·m/s	瓦 特	W	1kgf·m/s = 9.806 65W	
〔动力〕粘度 能量、功 功 率	〔米制〕马力		瓦 特	W	1〔米制〕马力 = 735.499W	
热、热量 导热率 传热系数 比热容、比焓 比 内 能	国际蒸汽表卡	cal	焦 耳	J	1cal = 4.1868J	
	国际蒸汽表卡每秒厘米开尔文	cal/s·cm·K	瓦特每米开尔文	W/m·K	1cal/s·cm·K = 4.1868 × 10⁻² W/m·K	
	国际蒸汽表卡每秒平方厘米开尔文	cal/s·cm²·K	瓦特每平方米开尔文	W/m²·K	1cal/s·cm²·K = 4.1868 × 10⁻⁴ W/m²·K	
	国际蒸汽表卡每克开尔文	cal/g·K	焦耳每千克开尔文	J/kg·K	1cal/g·K = 4.1868 × 10³ J/kg·K	
	国际蒸汽表卡每克	cal/g	焦耳每千克	J/kg	1cal/g = 4.1868 × 10³ J/kg	

注：习用非法定计量单位与法定计量单位相同者，本表未列出。

目 录

习用非法定计量单位与法定计量单位的换算
关系表 (示例)

1. 工业给水处理方法和水质分析

1.1 处理方法	1
1.2 原水水质分析	1
1.2.1 水质分析项目	1
1.2.2 分析项目含义	3
1.3 水质分析结果的校核	5
1.3.1 校核主要内容	5
1.3.2 计算示例	7
1.4 水质分析资料的选用	9

2. 水质预处理

2.1 水处理装置的进水水质指标	10
2.1.1 膜分离、离子交换装置允许的 进水水质指标	10
2.1.2 水中有害成分对电渗析的影响	12
2.1.3 水中有害成分对离子交换树脂 的影响	12
2.1.4 水中有害成分对反渗透的影响	13
2.2 预处理的常用系统及选择	14
2.3 机械杂质的去除	15
2.3.1 电凝聚	16
2.3.2 砂过滤	18
2.3.3 微孔过滤	20
2.4 水中有机物的去除	25
2.4.1 水中有机物的形态	25
2.4.2 天然水源中有机物的表示方法	25
2.4.3 去除有机物方法综述	26
2.4.4 氧化、凝聚沉淀法去除有机物	27
2.4.5 吸附法去除有机物	29
2.4.6 有机物清除器	37
2.5 水中活性余氯的去除	38
2.5.1 添加亚硫酸钠等还原剂以 除氧化剂	39

2.5.2 活性炭吸附	39
2.6 水中硅、铁、锰成分的去除	39
2.6.1 天然水中硅、铁、锰成分的 形态	39
2.6.2 去除天然水中胶体硅的方法	40
2.6.3 去除天然水中铁、锰的方法	43

3. 药剂软化

3.1 药剂软化方法及其反应过程	44
3.1.1 石灰软化	44
3.1.2 平衡图解法确定石灰用量	47
3.1.3 石灰、凝聚、镁剂除硅系统	50
3.1.4 其它处理方法	53
3.1.5 锅炉内部药剂软化	53
3.2 石灰乳的制备与投加	59
3.2.1 石灰的运输、贮存	59
3.2.2 石灰乳的制备	60
3.2.3 石灰乳的计量	61
3.3 其它药剂的制备与投加	63
3.3.1 苏打、磷酸盐溶液	63
3.3.2 苛性钠溶液	67
3.3.3 镁剂	67
3.4 药剂软化设备	68
3.4.1 混合、反应设备	68
3.4.2 澄清设备	68
3.4.3 过滤设备	71

4. 离子交换

4.1 离子交换技术在水处理中 的应用	72
4.1.1 离子交换水质软化	72
4.1.2 离子交换水质除盐	73
4.1.3 离子交换水处理的适用范围	73
4.1.4 离子交换单元装置分类及 适用范围	74

4.2 离子交换剂	75
4.2.1 分类	75
4.2.2 有机合成离子交换树脂的命名	76
4.2.3 离子交换树脂产品技术参数	77
4.2.4 离子交换树脂的物理性能	80
4.2.5 离子交换树脂的化学性能	81
4.2.6 离子交换树脂的水力学特性	84
4.2.7 离子交换树脂的工艺性能	86
4.2.8 离子交换树脂的再生	100
4.2.9 新树脂的预处理	105
4.2.10 被污染树脂的复苏处理	105
4.2.11 离子交换树脂的鉴别与存贮	108
4.3 固定床离子交换单元装置	109
4.3.1 逆流再生固定床	109
4.3.2 顺流再生固定床	119
4.3.3 浮动床	123
4.3.4 双层床	133
4.4 连续式离子交换装置	140
4.4.1 分类与设计要点	140
4.4.2 三塔式多周期移动床	142
4.4.3 两塔式移动床	152
4.4.4 移动床的自动控制	154
4.5 混合离子交换装置	155
4.5.1 特性与分类	156
4.5.2 设计和运行要点	157
4.5.3 体内再生式混合床	158
4.5.4 阴树脂外移再生式混合床	163
4.5.5 体外再生式混合床	165
4.5.6 混合床的其他形式	166
4.6 脱气装置	168
4.6.1 作用与分类	168
4.6.2 鼓风填料式除二氧化碳器	169
4.6.3 真空除气器	175
4.6.4 脱气装置工艺计算实例	181
4.7 再生系统	184
4.7.1 单元设备	184
4.7.2 常用系统	188

5. 膜 分 离

5.1 电渗析	191
5.1.1 电渗析除盐过程和电渗析器	192
5.1.2 极化和极限电流密度	199

5.1.3 设计参数	202
5.1.4 电渗析器的运行	204
5.1.5 电渗析器的工艺计算	205
5.2 反渗透	210
5.2.1 反渗透膜	210
5.2.2 反渗透装置及其组合形式	214
5.2.3 反渗透装置的性能参数及 及工艺计算	218
5.3 超过滤	228
5.4 微孔滤膜过滤	230
5.4.1 微孔滤膜	230
5.4.2 微孔滤膜过滤器	233
5.4.3 使用注意事项	233

6. 系统选择与站房设计

6.1 软化水处理	236
6.1.1 软化水系统选择	236
6.1.2 常用钠离子交换系统	236
6.1.3 常用氢-钠离子交换系统	240
6.1.4 其它软化脱碱系统	247
6.1.5 软化水系统工艺计算	248
6.1.6 站房设计实例	250
6.2 除盐水处理	256
6.2.1 离子交换常用除盐系统	256
6.2.2 电渗析-离子交换除盐系统	261
6.2.3 反渗透-离子交换除盐系统	264
6.2.4 除盐水系统选择与工艺计算	265
6.2.5 除盐水系统的运行监督及控制	273
6.3 纯水制取	278
6.3.1 特点与水质指标	278
6.3.2 主要工艺手段	281
6.3.3 后处理系统	284
6.3.4 系统设计	287
6.3.5 后处理系统的清洗	290
6.4 水处理站房布置与防腐蚀	292
6.4.1 站房布置原则	292
6.4.2 防腐蚀	298

7. 循环冷却水处理

7.1 循环冷却水处理任务	300
7.2 基础资料的收集	300

7.2.1 设计基础资料	300
7.2.2 运行过程中水质变化	303
7.2.3 水质判断	306
7.3 循环冷却水处理	310
7.3.1 循环冷却水水质指标和 处理方法	310
7.3.2 结垢的控制	313
7.3.3 腐蚀的控制	321
7.3.4 阻垢、缓蚀剂的复合配方和 投药量计算	330
7.3.5 微生物的控制	332
7.3.6 冷却水系统的清洗、预膜和磷 系水质稳定处理的运行操作	340
7.4 补充水、旁流水和排污水 的处理	349
7.4.1 补充水处理	349
7.4.2 旁流水处理	350
7.4.3 排污水处理	351
7.5 运行监测	352
7.5.1 监测方法	352
7.5.2 化验室的设置原则	357
7.6 药剂的贮存和投加	357

8. 冷却构筑物分类

8.1 水面冷却构筑物	360
8.1.1 影响水面冷却的因素	360
8.1.2 冷却池	360
8.2 喷水冷却池	364
8.2.1 喷嘴	364
8.2.2 配水管道和水池	365
8.3 冷却塔	366
8.3.1 冷却塔的分类与组成	367
8.3.2 淋水装置	371
8.3.3 配水系统	378
8.3.4 通风设备	386
8.3.5 空气分配装置	389
8.3.6 通风筒	390
8.3.7 除水器	391
8.3.8 塔体	393
8.3.9 集水池	393
8.3.10 防冻措施	394

9. 冷却构筑物计算

9.1 冷却构筑物热力计算基础	396
9.1.1 循环水冷却散热过程	396
9.1.2 湿空气的性质	396
9.1.3 蒸发量与散热量	398
9.2 基础资料	400
9.2.1 计算基础资料	400
9.2.2 气象参数	400
9.2.3 淋水装置的试验资料	402
9.2.4 湿热空气回流对冷却效果 的影响	404
9.3 冷却池	405
9.3.1 天然冷却池	405
9.3.2 喷水冷却池	406
9.4 冷却塔	408
9.4.1 通风阻力计算	409
9.4.2 配水系统水力计算	416
9.4.3 热力计算	422
9.5 冷却塔的水量损失	446
9.5.1 蒸发损失水量	446
9.5.2 风吹损失水量	446
9.5.3 排污损失水量	447

10. 冷却构筑物的选择与布置

10.1 冷却构筑物的选择	448
10.1.1 选择冷却构筑物时需考虑的 主要因素	448
10.1.2 各种冷却构筑物的优缺点、 适用条件及比较	448
10.1.3 风筒式冷却塔和机械通风 冷却塔的比较	449
10.1.4 逆流式和横流式冷却塔的比较	449
10.1.5 一般技术指标	450
10.2 冷却构筑物的平面布置	451
10.3 冷却塔产品选用与性能测定	452
10.3.1 选用原则	452
10.3.2 测试项目	452

附录

附录1 水的电阻率计算	454
-------------	-----

附录 2	离子交换法软化除盐	附录 8	空气含热量计算图	481
	设计参数汇总	附录 9	空气含湿量曲线图	482
附录 3	淋水装置热力特性资料	附录 10	大气压为 780~650 毫米汞	
附录 4	淋水装置阻力特性资料		柱时不同温度区间的 a 、	
附录 5	饱和水蒸汽压力		b 、 c 系数	482
附录 6	空气相对湿度计算图	附录 11	饱和空气的含热值	491
附录 7	湿空气容重计算图	附录 12	各地温度统计	494

1. 工业给水处理方法和水质分析

1.1 处 理 方 法

天然水中含有多种杂质,大体分以下三类:

(1) 悬浮物质:指悬浮于水中的物质,其比重大于1者,如泥土、砂的微粒等;比重小于1者,如水藻、植物的遗体及细菌等。

(2) 胶体物质:指水中带电荷的胶体微粒,如硅、铁、铝的化合物及有机质等。

(3) 溶解物质:指为水所溶解的,呈分子和离子状态的溶质和气体,如氯化物、硫酸盐、重金属离子及氧、二氧化碳等。

城市给水处理以水中悬浮物为主要对象,以满足生活饮用水标准为目的。而工业给水处理则根据工业生产工艺、产品质量、设备材料对水质的要求来决定处理工艺。由于工业生产的工艺要求不同,对水质的要求差异极大。对于水质要求不高于生活饮用水标准的场合,采用城市给水处理方法(混凝、沉淀或澄清、过滤等)即能满足生产要求。而当生活饮用水水质不能满足生产工艺要求时,就需要对水作进一步处理(如软化、除盐和制取纯水以及工业生产或空调系统所采用的循环冷却水的冷却和水质稳定处理等方面),这正是本册着重讨论的范围。

软化,指用化学的方法降低或去除水中的钙、镁离子,降低水中硬度。软化水的剩余硬度与软化方法有关,一般在0.05~0.80毫克当量/升之间。软化方法通常分为药剂软化法和离子交换法两种。

除盐,是采用物理、化学(包括电化学)的方法,降低或去除水中的绝大部分盐类,以获得电导率为10~0.1微姆/厘米的除盐水。除盐的方法通常有蒸馏、膜分离、离子交换,或将这些方法综合应用。

纯水(高纯水)制取,是采用物理、化学的方法,对经过除盐以后的出水再进一步处理,使水中电导率小于0.1微姆/厘米,并达到金属元素、有机物、微粒含量等多项指标要求。纯水制取通常采用离子交换、灭菌、膜分离等方法。

循环冷却水处理,主要采用化学药剂法,如用加酸、阻垢分散剂、缓蚀剂和杀生剂等,对冷却水作控制沉积物、腐蚀和微生物生长的全面处理。

1.2 原 水 水 质 分 析

1.2.1 水 质 分 析 项 目

原水成分是确定适宜的水处理方案、选择合理的水处理流程、采用适当的化学药剂

及其剂量、进行水处理设备计算的重要基础资料。原水水质分析项目及格式，一般如表1-1、表1-2所示，也可予以综合成其他格式，或按需要另行确定分析项目和格式。

水质分析项目

表 1-1

项 目	符 号	单 位	数 量	项 目	符 号	单 位	数 量
温度		℃		余氯	Cl ₂	毫克/升	
色度 ^①		度		钾	K ⁺	毫克/升	
pH值				钠	Na ⁺	毫克/升	
透明度 ^②		厘米		钙	Ca ²⁺	毫克/升	
悬浮固体		毫克/升		镁	Mg ²⁺	毫克/升	
总固体 (103℃)		毫克/升		总铁	Fe	毫克/升	
溶解固体		毫克/升		锰	Mn ²⁺	毫克/升	
固体残渣		毫克/升		氯离子	Cl ⁻	毫克/升	
灼烧碱量		毫克/升		重碳酸根	HCO ₃ ⁻	毫克/升	
总硬度	H _o	毫克当量/升		碳酸根	CO ₃ ²⁻	毫克/升	
碳酸盐硬度	H _s	毫克当量/升		硝酸根	NO ₃ ⁻	毫克/升	
非碳酸盐硬度	H _y	毫克当量/升		亚硝酸根	NO ₂ ⁻	毫克/升	
负硬度		毫克当量/升		硫酸根	SO ₄ ²⁻	毫克/升	
钙硬度	H _{ca}	毫克当量/升		亚硫酸根	SO ₃ ²⁻	毫克/升	
镁硬度	H _{ma}	毫克当量/升		磷酸盐		毫克/升	
酸度		毫克当量/升		硫化物	S	毫克/升	
甲基橙碱度		毫克当量/升		耗氧量		毫克/升	
酚酞碱度		毫克当量/升		油和脂		毫克/升	
铵	NH ₄	毫克/升		二氧化硅 ^③	SiO ₂	毫克/升	
溶解氧	O ₂	毫克/升		电 导 率 ^④		姆欧/厘米	
游离CO ₂	CO ₂	毫克/升					

注：分析单位提供分析报告时需注明分析结果是如何计算的，如钙的含量需注明以钙离子计还是以CaCO₃计。

① 通常采用铂钴标准。

② 需注明测定方法。

③ 过滤水样中的全硅含量。

④ 电阻率与电导率成倒数关系，电阻率单位为欧姆·厘米。

用离子式表示的水质分析项目

表 1-2

阳 离 子	毫克/升	毫克当量/升	毫克当量(%)	阴 离 子	毫克/升	毫克当量/升	毫克当量(%)
K ⁺ + Na ⁺				HCO ₃ ⁻			
Ca ²⁺				CO ₃ ²⁻			
Mg ²⁺				SO ₄ ²⁻			
Fe ²⁺				Cl ⁻			
Fe ³⁺				NO ₃ ⁻			
Al ³⁺				NO ₂ ⁻			
Mn ²⁺							
.....							
ΣK				ΣA			

1.2.2 分析项目含义

(1) 含盐量与总固体：水中的盐类一般指离解为离子状态的溶解固体，其阴、阳离子含量的总和称含盐量，水的电导率与含盐量相关。

总固体，包括悬浮固体及溶解固体两部分。悬浮固体是指水中悬浮物烘干后的重量；溶解固体又称溶解性蒸发残渣是指水中溶解的盐类、有机物等烘干后的重量。

水样中含有的物质虽然可以分为溶解性物质与不溶解性物质，但是这些物质中，有些是加热就发生变化的物质如气体、低沸点的物质，或者加热即分解的物质（重碳酸盐），在空气中易氧化的物质（脂肪酸）及蒸干后带有结晶水的物质（如硫酸盐）等，也有由氢氧化物等可溶性成分生成沉淀的物质。此外，悬浮物和溶解性蒸发残渣的分离，还受过滤时样品的状态或过滤器的影响，常常不稳定，依测定条件而异。所以不要认为悬浮物和溶解性蒸发残渣的测定值就直接是表示悬浮固体的总量和溶解固体的总量。因此，在使用溶解固体的测定值估算含盐量时需注意校核。

(2) 酸度：是指水中含有能与强碱（如NaOH、KOH等）起作用的物质含量，即能与氢氧根离子相化合的物质含量。这类物质归纳起来包括以下三类：

- 1) 能全部离解为氢离子的强酸，如盐酸、硫酸、硝酸等；
- 2) 弱酸，如碳酸、硫化氢、醋酸等；
- 3) 强酸弱碱所组成的盐类，如铵、铁、铝等离子与强酸所组成的盐，这些盐类水解而成氢离子。

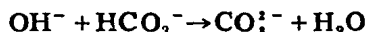
酸度的测定，是用一定浓度的强碱（如0.1克当量/升的NaOH溶液）滴定求得。滴定时，用甲基橙作指示剂所测得的酸度仅包括1)、3)两类强酸酸度。用酚酞作指示剂所测得的酸度叫作总酸度。

原水中除含有不同数量的游离碳酸外，一般不含强酸酸度。当有强酸酸度存在时，表示水已被污染。

(3) 碱度：是指水中含有能与强酸作用的物质含量，即能与氢离子相化合的物质含量。这类物质归纳起来包括以下三类：

- 1) 重碳酸盐碱度 (HCO_3^-)；
- 2) 碳酸盐碱度 (CO_3^{2-})；
- 3) 氢氧化物碱度 (OH^-)。

在碱度测定时，假定重碳酸盐碱度与氢氧化物碱度不能同时存在。因为在pH值高时，二者在水中能起如下反应：



在测定碱度时，可用一定浓度的盐酸或硫酸标准溶液滴定求得。滴定时，用甲基橙指示剂测得的碱度叫做总碱度，又称甲基橙碱度；用酚酞指示剂测得的碱度叫做酚酞碱度，是总碱度的一部分。

水中各类碱度与甲基橙碱度、酚酞碱度的相互关系见表1-3。

一般天然水的碱度只有 HCO_3^- ，即水的碱度等于其碳酸盐硬度。若水分析结果总碱度大于总硬度时，说明水中有钾、钠的碱度存在。

水中各类碱度的相互关系

表 1-3

M和P之关系	水中各类碱度含量		
	OH ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
$P = M$	M	0	0
$M > 2P$	0	$2P$	$M - 2P$
$M < 2P$	$2P - M$	$2(M - P)$	0
$M = 2P$	0	M	0
$P = 0$	0	0	M

注：表中P—用酚酞作指示剂时，所用盐酸溶液的毫升数（HCl为0.1克当量/升）；M—用酚酞作指示剂滴定后，继续用甲基橙作指示剂时，所用盐酸溶液的毫升数（HCl为0.1克当量/升）。

（4）硬度：水的硬度分为碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度两大类，两者之和称总硬度。

1）碳酸盐硬度：指水中钙、镁的重碳酸盐。水加热后，重碳酸盐分解为碳酸盐沉淀而析出。因此，又称为暂时硬度。

2）非碳酸盐硬度：主要是指钙和镁的硫酸盐、硝酸盐和氯化物等所形成的硬度，一般水煮沸时不会析出，故又称永久硬度。水中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} > \text{HCO}_3^-$ 时，说明水中有非碳酸盐硬度存在，其差值即为总硬度与总碱度之差，碳酸盐硬度等于总碱度。 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^-$ 时，说明水中没有非碳酸盐硬度。而有钾、钠碱度，这部分碳酸盐称为负硬度。

（5）pH值：pH值是水中氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 的负对数，即 $-\lg[\text{H}^+]$ ，更精确点说，是每升水中氢离子浓度（以克分子/升计）的负对数。

水的电离度很小，在22℃时呈离子状态的氢离子浓度，即水的电离度仅为0.00000018%，所以一升水中所含的氢离子克分子量为

$$[\text{H}^+] = \frac{1000}{18.016} \times \frac{0.00000018}{100} \approx 0.0000001 = 10^{-7}$$

式中 18.016——水的分子量。

水电离时，所产生的氢离子和氢氧根离子的数量相等。不含任何杂质的理论纯水：

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$$

用负对数形式表示，即

$$\text{pH} = \text{pOH} = -\lg(\text{OH}^-) = 7$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

因此，当 $\text{pH} < 7$ 时，表示水呈酸性反应；

当 $\text{pH} = 7$ 时，表示水呈中性反应；

当 $\text{pH} > 7$ 时，表示水呈碱性反应。

水的pH值与水的碱度和酸度在概念上是有区别的。酸度和碱度是指水中含酸、碱物质多少的指标；pH值是指水中酸、碱强弱的指标。例如，往纯水中投加很小量的NaOH，则pH值急剧增加，而碱度等于其投加量；若改投 Na_2CO_3 ，则pH值增大较小，而碱度仍等于其投加量。

（6）有机物：水中的有机物种类繁多，目前尚无准确的直接测定方法，而且和有机物有关的几项指标，如耗氧量，总固体残渣的灼烧减重、含碳量等，也皆不能准确地表示有机物的含量。

耗氧量：氧化一升水中溶解性有机物所需的氧量。谓之耗氧量。通常用高锰酸钾测定，水中的还原物质（亚硝酸盐，二价铁盐、硫化氢等）亦与高锰酸钾起作用。因此确定有机物耗氧量时，应减去还原物质的消耗量。

总固体残渣的灼烧减重：灼烧减重中，除有机物分解挥发外，还有碳酸盐、硝酸盐的分解，故一般灼烧减重大于有机物的含量。

含碳量：测定水中含碳量可用总有机碳法（TOC）和碳吸收法（CAM），能定量地测定水中有机性污染物内的含碳量，再计算有机污染物。

（7）碳酸的平衡：碳酸在水中一般呈三种形态存在：

- 1) 游离碳酸：即是分子状的碳酸，包括水中溶解的二氧化碳和未离解的 H_2CO_3 分子。
- 2) 碳酸盐碳酸或碳酸盐二氧化碳，即为碳酸根离子 CO_3^{2-} 。
- 3) 重碳酸盐碳酸或重碳酸盐二氧化碳，即重碳酸根离子 HCO_3^- 。

水中各种形态的碳酸相互的比例，取决于水的pH值。pH值不同时，各种形态碳酸浓度的百分比见表1-4。

各种形态碳酸分子浓度的百分比（克分子%）

表 1-4

碳酸的形式	pH值							
	4	5	6	7	8	9	10	11
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$	99.7	97.0	76.7	24.99	3.22	0.32	0.02	—
HCO_3^-	0.3	3.0	23.3	74.98	96.70	95.84	71.43	20.00
CO_3^{2-}				0.03	0.08	3.84	28.55	80.00

水中碳酸平衡的特性，在工业用水处理中占很重要的地位。在用离子交换法对水质进行软化、除盐以及循环冷却水处理中，皆利用pH值不同时的碳酸平衡的特性，以选择合理的物理、化学处理方法。

（8）二氧化硅：在天然水中呈溶解的和胶体的状态，形成不同形式的硅酸。不同形式硅酸的比例与水的氢离子浓度即pH值有关。当pH值<7时，水中实际上只有不离解的硅酸；当pH值>7时，水中可能同时含有 H_2SiO_3 和 HSiO_3^- ；当pH值>11时，水中同时含有 HSiO_3^- 和 SiO_3^{2-} 。

1.3 水质分析结果的校核

1.3.1 校核主要内容

水质分析的结果，一般应进行校核。主要内容如下：

（1）阳、阴离子毫克当量总数的校核：阳、阴离子毫克当量总数应该彼此相等。即 $\Sigma K = \Sigma A$

$$\Sigma K = \frac{\text{K}^+}{39.10} + \frac{\text{Na}^+}{22.99} + \frac{\text{Ca}^{2+}}{20.04} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12.16} + \frac{\text{NH}_4^+}{18.04}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\text{Fe}^{2+}}{27.92} + \frac{\text{Fe}^{3+}}{18.61} + \frac{\text{Al}^{3+}}{8.99} + \frac{\text{Mn}^{2+}}{27.46} + \dots (\text{毫克当量/升}) \\
\Sigma A = & \frac{\text{HCO}_3^-}{61.02} + \frac{\text{CO}_3^{2-}}{30.00} + \frac{\text{SO}_4^{2-}}{48.03} + \frac{\text{Cl}^-}{35.45} + \frac{\text{NO}_3^-}{62.01} \\
& + \frac{\text{NO}_2^-}{46.01} + \dots (\text{毫克当量/升})
\end{aligned}$$

K^+ 、 Na^+ 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ……皆以毫克/升计。

$$\delta = \frac{\Sigma K - \Sigma A}{\Sigma K + \Sigma A} \times 100\%$$

式中 ΣK ——原水中各种阳离子浓度的总和 (毫克当量/升);

ΣA ——原水中各种阴离子浓度的总和 (毫克当量/升);

δ ——分析误差, 一般认为 δ 的绝对值 $\leq 2\%$ 是允许的;

39.10、22.99、61.02、30.00、……——为相应化学元素或化学式符号表示的离子化学当量值。

(2) 含盐量与溶解固体的校核:

含盐量 = $\Sigma K_1 + \Sigma A_1$ (毫克/升)

$$RG' = (\text{SiO}_2)_\star + R_2\text{O}_3 + \Sigma K_1 + \Sigma A_1 - \frac{1}{2}\text{HCO}_3^- (\text{毫克/升})$$

$$\delta = \frac{RG' - RG}{RG + RG'} \times 100(\%)$$

式中 ΣK_1 ——原水中除铁、铝离子外的阳离子浓度总和 (毫克/升);

ΣA_1 ——原水中除 SiO_2 外的阴离子浓度总和 (毫克/升);

RG ——原水中溶解固体的实测值 (毫克/升);

RG' ——原水中溶解固体的计算值 (毫克/升);

$(\text{SiO}_2)_\star$ ——过滤水样中的全硅含量 (毫克/升);

$R_2\text{O}_3$ ——原水中铁、铝氧化物的含量 (毫克/升);

δ ——分析误差, 对于含盐量 < 100 毫克/升的水样, δ 的绝对值 $\leq 10\%$ 是允许的。

对于含盐量 ≥ 100 毫克/升的水样, δ 的绝对值 $\leq 5\%$ 是允许的。

(3) pH值的校核: 对于 $\text{pH} < 8.3$ 的水样, 其pH可根据水样中的全碱度和游离 CO_2 的含量进行近似计算而得出:

$$\text{pH}' = 6.35 + \lg[\text{HCO}_3^-] - \lg[\text{CO}_2]$$

$$\delta = \text{pH} - \text{pH}'$$

式中 pH ——原水中pH的实测值;

pH' ——原水中pH的计算值;

$[\text{HCO}_3^-]$ ——原水中 HCO_3^- 含量 (毫克当量/升);

CO_2 ——原水中游离 CO_2 的含量 (毫克当量/升);

δ ——分析误差, 一般认为 δ 的绝对值 ≤ 0.2 是允许的。

(4) 其他的校核:

1) HCO_3^- 、 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$ 关系的校核：对于一般含盐量的水^①，最普遍的关系为

$$[\text{HCO}_3^-] < [\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] < [\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}] \text{ (毫克当量/升)}$$

如果不符合上述关系式，则应将分析结果与该种水的其他分析结果相比较，进一步鉴别水分析的正确性。

2) 总硬度、碱度、离子间关系的校核：总硬度 (H_0) 为碳酸盐硬度 (H_Z) 和非碳酸盐硬度 (H_Y) 之和。

$$H_0 = H_Z + H_Y$$

i 当有非碳酸盐硬度存在时应该没有负硬度存在。此时， $[\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}] > [\text{K}^+ + \text{Na}^+]$ 毫克当量/升。

总硬度 > 总碱度

ii 当有负硬度存在时，应当没有非碳酸盐硬度存在。此时为总硬度等于碳酸盐硬度
负硬度 = 总碱度 - 总硬度

$$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}] < [\text{HCO}_3^-] \text{ (毫克当量/升)}$$

$$[\text{Cl}^- + \text{SO}_4^{2-}] \leq [\text{K}^+ + \text{Na}^+] \text{ (毫克当量/升)}$$

iii 钙、镁离子总和应近于总硬度。即：

$$H_0 = \left[\frac{\text{Ca}^{2+}}{20.04} + \frac{\text{Mg}^{2+}}{12.16} \right] \text{ (毫克当量/升)}$$

如以上计算和实测值不同，一般可以认为总硬度与 Ca^{2+} 值分析是正确的，据此修正 Mg^{2+} 值。此外，在一般清水中， Ca^{2+} 含量皆大于 Mg^{2+} 的含量，甚至会大出几倍。如发现相反现象，应注意检查校正。

1.3.2 计算示例

【例】某处地面水水质分析结果如下表：

名 称	单 位	数 量	名 称	单 位	数 量
悬浮物	毫克/升	98.80	Ca^{2+}	毫克/升	39.00
总固体	毫克/升	521.40	Mg^{2+}	毫克/升	22.20
溶解固体	毫克/升	374.40	K^+	毫克/升	3.10
总硬度	毫克当量/升	3.80	Na^+	毫克/升	72.41
非碳酸盐硬度	毫克当量/升	0.60	Cl^-	毫克/升	122.50
碳酸盐硬度	毫克当量/升	3.20	SO_4^{2-}	毫克/升	28.20
总碱度	毫克当量/升	3.20	HCO_3^-	毫克/升	195.20
pH值		7.84			
游离 CO_2	毫克/升	4.11			
二氧化硅	毫克/升	6.92			
耗氧量	毫克/升	4.88			

试验查分析的正确性。

【解】

1. 阳、阴离子毫克当量总数的校核

① 含盐量小于1000毫克/升的水称为一般含盐量的水。