

现代 水处理技术

冯 敏 主编

Chemical Industry Press



化学工业出版社
环境·能源出版中心

现代 水处理技术

冯 敏 主编



化学工业出版社
环境·能源出版中心

· 北京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

现代水处理技术/冯敏主编. —北京: 化学工业出版社,
2006. 3

ISBN 7-5025-8379-3

I. 现… II. 冯… III. 水处理 IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 019148 号

现代水处理技术

冯 敏 主编

责任编辑: 陈 丽 徐 娟

责任校对: 陶燕华

封面设计: 关 飞

*

化学工业出版社 出版发行
环境·能源出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷
三河市延风装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 25 $\frac{3}{4}$ 插页 3 字数 659 千字

2006 年 5 月第 1 版 2006 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8379-3

定 价: 58.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

京化广临字 2006—19 号

前 言

笔者从 20 世纪 50 年代就开始从事水处理相关方面的工程设计、制造、安装、调试和运行。经过几十年的工程设计,扶持了北方和南方的 2 个大型水处理制造厂。结合国内外经验,在北方制造厂笔者主持设计了系列压力式过滤器和各种新型离子交换器,在南方制造厂合作研制了系列电渗析器。70 年代笔者参与引进、设计和建成了我国第一个大型苦咸水反渗透工程,参与引进大型倒极式电渗析,参与北京第二热电厂日产 3000t 的六效蒸馏工程,做了系统研究并参加了工程设计,之后推广到包钢和东北工程。80 年代参与论证并引进了我国第一套大型蒸馏法 MSF 海水淡化装置。90 年代,笔者主持从事膜法脱盐的水处理工程公司,结合工程设计研制了国产卷式反渗透压力容器,为郑州热电厂设计和制造组装了“引进关键件,国内配套成完整脱盐系统”的第一套交钥匙总承包大型工程,结束了成套进口。笔者针对承包工程水源污染导致膜法脱盐系统运行不稳定的问题进行了研究,使水处理系统能长期稳定运行。经过多年的努力,笔者参与承包的用市政污水作为反渗透系统水源的天津杨柳青电厂和用严重污染的黄浦江水作为反渗透水源的上海杨树浦电厂,在设计中选择了合理的预处理系统和抗污染的反渗透膜,并采用了特种措施使项目投产后能安全运行六年多才更换反渗透膜。在北京首钢,参与以工业废水回用水作为水源的两个反渗透工程。笔者在预处理、投加药剂、日常维护等方面进行了大量工作,从而使水处理系统能长期稳定运行。

本书是笔者根据多年的实践经验,考察国内外多项水处理工程和参阅大量文献编写而成的。书中全面介绍了各种水处理方法和系统;对各种水处理设备的原理、构造和设计、运行方法做了全面介绍,并对水处理系统和设备的选择做了技术经济比较。笔者从水处理系统和设备的正确选择、合理级配滤料、规范安装设备和完善的运行方式、药品的选择、匹配和适宜的剂量等方面进行了论述,这是水处理工程成功的主要因素。

笔者认为,采用沉淀法水处理与膜法水处理是环保型水处理;沉淀法使悬浮物、钙、镁、重金属从水中沉淀出来,再通过膜法水处理脱盐,适用于受污染的水源和水的再利用工程;而高、中压动力锅炉采用炉内合理的汽水分离系统和洗汽,采用沉淀软化法水处理,既是环保型,又经济合理,技术上也可靠。

本书由教授级高工冯敏执笔,其中第四章第十节由邹宝华编写;第十章第一节、第二节由王世昌编写,第三节由张洪编写;第十二章第二节由马学文编写,第三节由周军编写;陈坤编译了第三章第七节;鲁燕宁编译了膜法脱盐的部分文稿。此外,孙路长、吴璇、刘鑫、古文辉参加了绘图及整理文稿工作。

由于编写时间紧张,书中难免有疏漏之处,肯请广大专家和读者批评指正。

冯 敏

2006 年 1 月 16 日

二、科氏公司超滤膜的部分业绩



2.1 浙江慈溪水厂超滤项目

应用：制取饮用水
地点：浙江慈溪
原水：受污染的地表水
系统规模：3×10⁴t/d 超滤产水
UF：V1072, 10"超滤膜件
RO：TFC® 8832HR-575 (1.5m)
投入运行：2004年7月



2.2 山西大同电厂超滤项目

应用：废水零排放项目
地点：山西大同
原水：冷却塔排污水
系统规模：800t/h超滤产水
UF：V1072, 10"超滤膜件
RO：TFC® 8822FR-365
投入运行：2005年11月



2.3 唐山钢铁厂超滤项目

应用：制取工艺用水
地点：河北唐山
原水：矿井废水
系统规模：680t/h超滤产水
UF：V8072, 8"超滤膜件
RO：TFC® 8832HR-575 (1.5m)
投入运行：2004年7月



2.4 中国台湾中美和石化废水超滤项目

应用：废水回用 公司生产：对苯二甲酸 (PTA)
进UF原水组成：45%冷却塔排污水 45%生产工艺有机废水 10%工厂内其他废水
系统UF产水能力：530t/h
UF膜：KMS, 6"超滤膜件
投入运行：1999年，2005年换成水量更大、效率更高的V1048-35-PMC膜件



2.5 美国Appleton饮用水超滤项目

应用：饮用水
原水：地表水
系统规模：3750t/h超滤产水
UF选用：V8072, 8"超滤膜件

三、科氏公司反渗透膜的部分业绩



3.1 意大利某电厂海水淡化项目

地点：意大利某电厂
应用：海水制取锅炉补给水
规模：5230t/d
膜件：Fluid Systems® TFC® 2822HF-370
世界最早的高通量海水淡化膜
海水TDS：42000mg/L
投入运行：1999年



3.2 美国Scottsdale 市政废水回用项目

地点：美国Scottsdale Water Campus, AZ
应用：市政废水回用
规模：5×10⁴t/d
膜件：Fluid Systems®
TFC® 8832HR-575 Magnum®
投入运行：1999年



3.3 上海杨树浦发电厂锅炉补给水处理项目

地点：上海
应用：受污染黄浦江水制锅炉补给水
规模：360t/h
膜件：Fluid Systems®
TFC® 8832HR-575 Magnum®
投入运行：1998年

目 录

第一章 水质稳定的水化学基础	1
第一节 水中的碳酸平衡	1
一、水的 pH 值	1
二、水中碳酸化合物的存在状态	1
三、水的 pH 值与各种碳酸化合物相对 含量间的关系	3
四、碳酸平衡与 pH 值的关系	4
五、各种碳酸化合物的计算	5
第二节 水的 pH 值调整	7
一、pH 值调整基本方程式	7
二、水的酸化和碱化	10
三、水中碳酸物浓度的计算	11
四、溶解 CO ₂ 气体的增减	12
五、天然水体的中和能力	13
六、混合水的 pH 值	14
第三节 水的稳定指数	14
一、碳酸钙的溶解平衡	14
二、水的稳定指数	16
三、稳定性调整计算	18
第二章 水的澄清	21
第一节 水中悬浮物的预沉	21
一、自由沉淀和拥挤沉淀	21
二、作为预沉池的自然沉淀池	21
三、斜板、斜管沉淀	24
四、水中悬浮物的预沉方式和系统选择	26
五、井水除砂	27
第二节 水的混凝	27
一、胶体溶液	27
二、混凝机理	30
三、絮凝动力学	30
第三节 混凝设备	32
一、混合器的主要形式和参数	32
二、反应器的主要形式和参数	34
第四节 混凝药剂	35
一、混凝剂、絮凝剂、助凝剂定义	35
二、无机混凝剂	35
三、有机高分子絮凝剂	37
四、合成高分子絮凝剂	39
五、微生物絮凝剂	41
六、助凝剂	41
七、影响混凝的主要因素和工业条件	42
第五节 细菌的危害和杀菌灭藻	44
一、细菌的危害	44
二、杀菌消毒剂	44
第六节 气浮分离	47
一、气浮分离的基本原理	47
二、加压溶气气浮法	49
三、计算方法	50
四、加压溶气气浮设备	51
第三章 沉淀软化法和除铁除锰除氟 方法	55
第一节 石灰、碳酸钠、氢氧化钠沉淀法	55
一、石灰、碳酸钠沉淀法	55
二、氢氧化钠沉淀法	55
三、石灰处理后的水质	56
第二节 镁剂除硅	59
一、镁剂除硅的机理	59
二、镁剂除硅的系统	59
三、镁剂除硅的药剂	60
四、保证除硅效果的必要条件	60
第三节 石灰、苏打、磷酸钠软化	62
一、原理	62
二、加药量计算	63
三、软化系统	64
第四节 沉淀、澄清设备	65
一、ЦНИИ-1A 型澄清器	65
二、机械加速澄清器	73
三、快速反应器	74
第五节 适应于混凝、澄清、石灰软化及 镁剂除硅的 ЦНИИ 型澄清器	78
一、悬浮泥渣的性质	78
二、设计原则	80
三、设计程序及工艺计算	80
第六节 干粉加药系统和石灰处理系统	84
一、干粉加药系统	84
二、石灰处理系统	85
第七节 除铁、除锰和除氟	87
一、除铁	87

二、除锰	93	二、一级强化处理	115
三、氟化作用和除氟	96	三、二级生物处理	115
第四章 污水的生化处理	99	第五章 颗粒滤料过滤	121
第一节 总论	99	第一节 基本原理和分类	121
一、微生物的新陈代谢	99	一、基本原理	121
二、微生物生长的营养及影响因素	99	二、过滤分类	121
三、废水的可生化性	100	三、过滤装置	122
四、生化法的发展	100	第二节 单（双）阀滤池和重力式无阀 滤池	122
第二节 活性污泥法	101	一、单（双）阀滤池	122
一、基本原理	101	二、重力式无阀滤池	123
二、基本流程	101	第三节 重力式三阀自动滤池	125
三、活性污泥指标	101	一、工艺特点	125
四、活性污泥法的分类	101	二、设计数据	126
五、活性污泥法的参数	102	三、本体结构及主要技术参数	126
六、曝气设备	102	四、滤池的运行	127
七、曝气池的曝气方式	102	五、滤池的改进	129
第三节 生物膜法	103	第四节 压力式过滤器	130
一、基本原理	103	一、压力式过滤器	130
二、生物滤池	103	二、直接过滤	134
三、生物转盘	104	三、双室和卧式过滤器	139
第四节 厌氧法处理有机污水	104	第五节 过滤器的选择	139
一、厌氧处理的阶段	104	第六节 各种滤料的标准	141
二、水解（酸化）-好氧生物处理工艺	105	一、滤料及其级配	141
第五节 废水脱氮除磷技术	106	二、各种滤料的标准	141
一、硝化过程	106	三、滤料和承托料的铺装方法	144
二、反硝化过程	107	第七节 粒状滤料过滤器的发展和国外 新型过滤器	144
三、废水生物脱氮工艺	107	一、粒状滤料过滤器的发展和改进途径	144
四、废水生物脱磷工艺	107	二、国外新型过滤装置	145
五、化学法除磷	108	第八节 滤料、粒径、层高和截污能力的 选择及反洗方式	146
第六节 曝气生物滤池	108	一、粒状滤料的材料、粒度和滤层高度	146
一、下向流曝气生物滤池	108	二、二级过滤	148
二、上向流曝气式生物滤池（UBAF）	109	三、过滤器的反洗方式	149
三、污水生化处理方案的选择	109	第六章 精密过滤、微滤和超滤	150
第七节 生物接触氧化法	109	第一节 精密过滤	150
一、基本原理	110	一、精密过滤	150
二、池体结构	110	二、滤芯式精密过滤器	150
三、接触氧化池的工艺特点	111	第二节 超滤和微滤	152
四、工艺系统及应用	111	一、超滤	152
第八节 AB工艺及其改进工艺	112	二、微滤	157
一、AB工艺	112	三、浓差极化及其防止	157
二、AB工艺的改进工艺	112	四、膜污染和化学清洗	158
三、AB工艺的特性	113	五、消毒和灭菌	160
第九节 膜分离生物反应器	114		
第十节 城市污水处理工艺综述	115		
一、一级物理处理	115		

第三节 KMS 超滤	160	第五节 反渗透、纳滤结垢预测和防垢	
一、过滤模式	161	处理	194
二、清洗程序	162	一、膜的污堵	194
三、KMS 超滤特点	162	二、膜结垢的预测计算和防垢处理	196
四、KMS 超滤作为前处理的优点	163	第六节 金属氧化物的污染及预处理	205
五、常用 KMS 中空膜管膜面积及产水量	163	一、铁的化合物	205
第四节 超滤的主要性能和应用业绩	165	二、铝的化合物	206
一、主要性能	165	三、金属氧化物的清洗	206
二、用 KMS 超滤处理工业废水实例	166	第七节 胶体的预处理	206
第五节 超滤的工业系统及其应用	170	一、污泥密度指数	207
一、超滤的水通量和预处理	170	二、预处理	208
二、超滤的原则性系统	170	三、清洗	209
三、超滤在工程中的应用实例	171	第八节 微孔过滤 (保安)、杀菌和化学清洗	210
第七章 反渗透和纳滤脱盐	174	一、微孔过滤器和生物污染	210
第一节 膜法分离和脱盐概述	174	二、决定化学清洗的条件	211
一、薄膜过滤	174	三、化学清洗	211
二、反渗透原理	175	四、两家膜公司关于 TFC® 聚酰胺复合膜组件清洗导则	214
三、反渗过程	175	第九节 反渗透设计	216
四、反渗透膜元件及组件	176	一、概述	216
第二节 反渗透膜和纳滤膜元件的规格	176	二、电中性	216
一、KMS 公司反渗透和超滤膜元件规格	176	三、确定难溶盐的结垢可能性	217
二、日本东丽公司 Toray 反渗透膜	181	第十节 海水反渗透脱盐	225
三、美国陶式公司 Filmtec 反渗透膜元件	181	一、海水反渗透元件技术指标	225
四、美国海德能公司反渗透膜元件	182	二、海水反渗透脱盐系统的水通量	225
第三节 反渗透工艺设计要点	185	三、反渗透的水回收率	226
一、给水水质要求	185	四、海水淡化反渗透应用简况和经济指标	226
二、水通量	185	第十一节 海水反渗透的能量回收	228
三、膜化学清洗的水流量	187	一、能量回收装置的基本型式	228
四、抗污染膜的选择	187	二、反渗透给水泵参数的选择	230
五、膜数量的计算 (估算)	187	三、海水淡化过程的电耗计算	231
六、膜的回收率	187	四、高效水压能直接转换装置式能量回收装置	232
七、流量	187	第十二节 反渗透苦咸水脱盐工程实例	234
八、膜的类型	188	一、杨柳青电厂 3×40t/h 水处理系统	234
九、阻垢剂的选择	188	二、上海杨树浦电厂 3×120t/h 水处理系统	235
十、反渗透进水及浓水成分的注意事项	188	三、山东某电厂水处理系统	235
十一、超低压膜的系统设计——关于水流合理分布的措施	189	四、北京首钢焦化厂水处理系统	235
十二、反渗透系统设计软件	191	五、徐州电厂 3×70t/h 水处理系统	235
第四节 纳滤	192	第八章 电渗析、倒极电渗析和高纯水电除盐	237
一、纳滤的性能及应用	192	第一节 电渗析脱盐的理论基础	237
二、美国生产的纳滤膜性能	192		
三、设计要点	194		

一、多层电渗析脱盐原理	237	二、各种离子交换器工作周期曲线	291
二、膜的极化及其危害	238	三、十个主要的除盐系统	295
三、电流效率	240	第十章 水的蒸馏法脱盐	299
第二节 电渗析器的主要规格	241	第一节 海水淡化技术	299
一、电渗析器的型式	241	一、海水淡化发展的概况	299
二、单台设备的产水量和脱盐率	241	二、海水与苦咸水淡化方法及应用	299
第三节 极限电流及其测试	242	第二节 多级闪蒸淡化	302
一、工业设备电渗析器的电压-电流特性 曲线和极限电流的确定	242	一、多级闪蒸原理	302
二、工业装置极限电流的测定方法 (电压-电流法)	242	二、多级闪蒸器	306
第四节 电渗析脱盐的工艺系统设计	243	三、多级闪蒸海水淡化装置实例	307
一、工艺系统的设计内容	243	第三节 多效蒸发淡化	308
二、电渗析脱盐工艺系统	244	一、多效蒸发淡化原理	308
三、流程长度和脱盐率的关系	247	二、多效蒸发的分类	309
四、最佳脱盐率和最佳平均电流密度的 选择	250	三、脱盐常用的几种蒸发器	312
五、电渗析系统主要附属设备的选择	252	四、多效蒸发的综合经济指标	314
第五节 水的预处理和膜结垢的防止与 去除	254	第四节 用于发电厂、热电厂或热电联合 造水工程的苦咸水单效、二效和 六效蒸发器	315
一、电渗析器对进口水的水质要求 指标	254	一、单效蒸发器和二效蒸发器	315
二、水的预处理系统	254	二、不同热力制水方式的热经济指标	321
三、电渗析器结垢的原因	255	三、六效蒸发器	323
四、电渗析器结垢的防止与去除	256	第十一章 微污染水源的饮用水处理	327
第六节 电除盐技术	258	第一节 水源的污染及其危害	327
一、概述	258	一、微污染水源的水质特点及危害	327
二、加拿大 E-Cell 公司的 EDI 设备	259	二、污染物的种类和各种参数	328
三、美国 Ionpure 公司的 CEDI	261	第二节 生活饮用水的水质标准	330
四、CEDI 与 EDI 性能比较	262	一、饮用水与人体健康	330
第九章 离子交换法水处理	264	二、常规水质分析	333
第一节 离子交换树脂分类及其性能	264	第三节 有机物的去除	333
一、离子交换树脂的分类	264	一、水中有机物的特性	333
二、强酸性苯乙烯系阳树脂	264	二、各种处理工艺去除有机物的效果	333
三、强碱性苯乙烯系阴树脂	266	三、不同处理单元对不同分子量 有机物的去除	334
四、弱酸性阳树脂	268	四、根据原水 COD _{Mn} 选择进水工艺	335
五、弱碱性阴树脂	269	第四节 微污染水源的常规净化技术和 深度处理技术	335
第二节 各种离子交换工艺和设备	269	一、微污染水源常规净化技术的进展和 局限性	335
一、概述	269	二、微污染水源饮用水的深度处理技术	336
二、顺流离子交换	271	第五节 水的预处理技术和强化混凝	339
三、固定式气水顶压和无顶压逆流 再生床	275	一、水的预处理技术	339
四、混合床、双流混床	282	二、强化混凝	340
第三节 离子交换脱盐系统	288	第六节 生物预处理	341
一、脱盐系统的再生工艺	288	一、采用生物预处理的必要性	341
		二、生物膜法的性能及特点	341

三、弹性立体填料生物接触氧化池	342
四、曝气生物滤池	344
五、臭氧-生物活性炭技术	346
第七节 提高混凝沉淀、过滤效果的 方法和消毒技术	347
一、提高混凝沉淀、过滤效果的方法	347
二、消毒技术	349
第八节 微污染水源饮用水处理的工艺 选择和组合工艺对富营养化水 源的净化	349
一、工艺选择	349
二、组合工艺的水质净化	350
三、富营养化水源饮用水净化工艺的 选择	351
第九节 工程实例和系统配置	352
一、生产矿泉水 10t/h 和生产纯净水 10t/h 的优质饮用水工程	352
二、4t/h (96t/d) 纯净水工程	354
三、10t/h (240t/d) 深度预处理、纳滤 优质饮用水工程	354
四、小容量用于饮用的纯净水反渗透 系统的配置	357
第十二章 水的循环再利用	358
第一节 循环冷却水的浓缩与污垢控制	358
一、循环水的浓缩倍率	358
二、循环水的水质计算	359
三、判断水质结垢或腐蚀的指标	360
四、污垢的控制	361
第二节 动力厂和电厂循环冷却水处理及 节水技术	361
一、概述	361
二、循环冷却水补充水处理技术	362
三、循环冷却水排污水回收处理技术	362
四、城市污水再生水的利用技术	363
五、工程实例	363
第三节 动力厂和电厂汽水循环系统中 凝结水的除盐	368
一、概述	368
二、凝结水除盐工艺	368
三、工程实例简介	369
第四节 水循环再利用的游泳池水处理	370
一、游泳池水处理的总则	370
二、标准游泳池和跳水池的水处理 系统	371
第五节 利用循环水系统对污水去除氮氮	

(零费用脱氮技术)	372
第十三章 水处理加药系统及自动化 ...	374
第一节 计量泵加药系统	374
一、往复式药液计量泵	374
二、加药计量泵	376
第二节 水处理加药系统及其自动化	376
一、控制原则	376
二、加药泵及其配置	377
三、水质控制器	377
四、计量泵出口管系的安全及其流量 控制执行机构	377
五、比例控制和 PID 混合控制	378
第三节 真空加氯设备	379
一、真空加氯机原理	379
二、加氯系统控制应用	381
三、加氯系统	382
第十四章 环保型水处理系统的选择 ...	385
第一节 采用石灰软化反渗透脱盐系统 用于饮用水和工业用水脱盐	385
一、环保型水处理	385
二、以城市污水为水源, 采用石灰预处 理的反渗透脱盐系统用于处理生活 饮用水	386
三、以工业废水为水源经石灰预处理、 砂滤和活性炭过滤后进入反渗透 脱盐, 成品水用于工业用水	388
第二节 反渗透脱盐及其预处理设备的 选择	389
一、反渗透膜元件正常运行的条件	389
二、超滤和预处理	389
三、对微污染水源的前置预处理	390
四、用石灰、混凝处理生活污水和工业 废水时水处理厂的出水水质控制和 运行	390
五、冷却水再循环系统的浓缩倍率和 反渗透以回用水为水源时浓缩倍率 高的安全措施	390
第三节 环保型 $\text{CaO} \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{UF} \rightarrow \text{RO} \rightarrow$ EDI 水处理脱盐系统	392
一、水回收率和浓缩倍率	392
二、技术经济评估	393
第四节 反渗透后、离子交换深度脱盐系 统的选择	395
一、中压锅炉补给水: 200t/h 反渗透加 混床与反渗透加一级除盐的比较	395

二、高压锅炉补给水：480t/h 水处理工 程反渗透后接混床和接二级除盐系 统的比较.....	396	第六节 以石灰软化水作锅炉补给水时炉 内汽水分离系统的选择.....	399
三、反渗透后接混床与二级离子交换 除盐比较.....	398	一、动力锅炉水处理.....	399
第五节 电除盐与混床比较.....	398	二、锅炉饱和蒸汽的含盐量.....	399
		三、蒸馏法制取纯净水.....	401
		主要参考文献.....	402

第一章 水质稳定的水化学基础

第一节 水中的碳酸平衡

一、水的 pH 值

在任何水溶液中， H^+ 和 OH^- 浓度的乘积都是一固定数值，称为水的离子积常数，以 K_w 表示。

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

定义 $pH = -\lg[H^+]$ ， $pH < 7$ 为酸性， $pH = 7$ 为中性， $pH > 7$ 为碱性。在任何溶液中都有

$$pH + pOH = pK_w = 14 \quad (1-1)$$

二、水中碳酸化合物的存在状态

天然水中的碳酸化合物主要来自以下几个方面：空气中二氧化碳 (CO_2) 的溶解；岩石矿物中碳酸盐和重碳酸盐的溶解；水中动植物的生命活动及水中有机物的生物氧化等。上述各种来源的碳酸化合物构成了水中的碳酸化合物总量。

CO_2 与水化合形成碳酸 (H_2CO_3)，所以 CO_2 是 H_2CO_3 的酸酐。 H_2CO_3 是二元弱酸，在水中可以形成两种酸根 (HCO_3^- 和 CO_3^{2-})，故水中的碳酸化合物有四种存在形态：

- (1) 溶于水的二氧化碳气体 (CO_2)；
- (2) 溶于水的分子态碳酸 (H_2CO_3)， H_2CO_3 与 CO_2 都称为游离碳酸或游离 CO_2 ， CO_2 形态占主要地位，而 H_2CO_3 只占 CO_2 量的 1% 以下；
- (3) 碳酸氢根 (HCO_3^-)，称半结合性二氧化碳或半结合性碳酸；
- (4) 碳酸根 (CO_3^{2-})，称结合性二氧化碳或结合性碳酸。

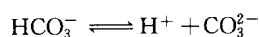
在水溶液中，上述几种碳酸化合物之间，存在着以下几种化学平衡。



$$K = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]} \quad (25^\circ C \text{ 时 } K = 0.0015) \quad (1-3)$$



$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} \quad (1-5)$$

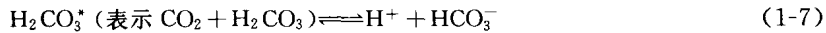


$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (25^\circ C \text{ 时 } K_2 = 4.69 \times 10^{-11}) \quad (1-6)$$

式中， K 为 CO_2 的水化平衡常数， $K = 10^{-2.8}$ ($25^\circ C$)； K_1 为 H_2CO_3 的一级电离平衡常数； K_2 为 H_2CO_3 的二级电离平衡常数； $[\]$ 表示相应化学组分的浓度， mol/L 。

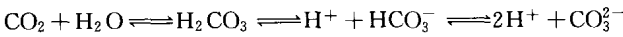
由于在水质分析中不能区分水中的 CO_2 和 H_2CO_3 ，用酸碱滴定法测得的游离 CO_2 实际

是它们两者之和，而且在式 (1-2) 所表示的化学平衡中 CO_2 和 H_2CO_3 两者可以相互转化，并以 CO_2 的形态为主。例如，在 25°C 时， $[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]=0.0037$ 。所以在实际应用中都是按式 (1-7) 和式 (1-8) 所表示的一级电离平衡及平衡常数进行有关计算。



$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3^*]} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2] + [\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (1-8)$$

综合各级平衡式可得



如果水中碳含量以 C 表示，则

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \quad (1-9)$$

由式 (1-9) 知，若 C 值固定，在达到平衡时三种类型的碳酸量应在碳酸物总量中占有一定比例，该比例取决于溶液的 pH 值。把此比例分别以 α_0 、 α_1 、 α_2 表示，则有

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C\alpha_0, [\text{HCO}_3^-] = C\alpha_1, [\text{CO}_3^{2-}] = C\alpha_2$$

即
$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{C}, \alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C}, \alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C}$$

通过计算可绘成曲线如图 1-1。

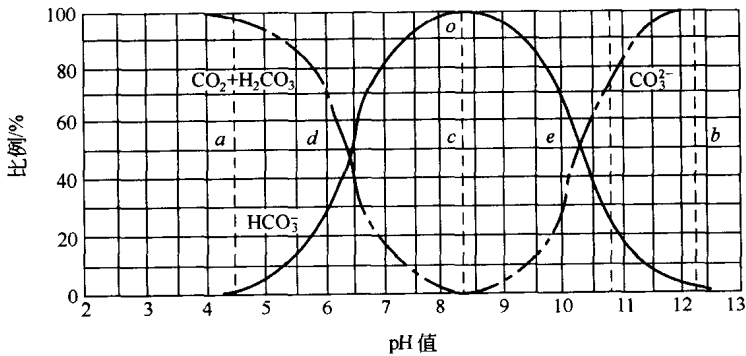


图 1-1 三种碳酸比例随 pH 值的变化曲线

碳酸平衡常数见表 1-1。

表 1-1 碳酸平衡常数

$t/^\circ\text{C}$	$K_1 \times 10^7$	$\text{p}K_1$	$K_2 \times 10^{11}$	$\text{p}K_2$
0	2.65	6.579	2.36	10.625
5	3.04	6.517	2.77	10.557
10	3.43	6.464	3.24	10.490
15	3.80	6.419	3.71	10.430
20	4.15	6.381	4.20	10.377
25	4.45	6.352	4.69	10.329
30	4.71	6.327	5.13	10.290
40	5.06	6.398	6.03	10.220
50	5.16	6.287	6.73	10.172
60	5.02	6.299	7.20	10.143
70	4.69	6.329	7.52	10.124
80	4.21	6.376	7.55	10.122

根据图 1-1 可以看出, 在低 pH 值区间内, 溶液中只有 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, 在高 pH 值区间内则只有 CO_3^{2-} , 而 HCO_3^- 在中等 pH 值区间内占绝对优势。三种碳酸在平衡时的浓度比例与溶液 pH 值有完全相应的关系。

三、水的 pH 值与各种碳酸化合物相对含量间的关系

设水中碳酸化合物的总浓度为 $C \text{ mol/L}$, 则因 H_2CO_3 、 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 之间总是 1:1 (物质的量比) 地相互转化, 所以它们的总浓度不变, 即有以下关系:

$$C = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = [\text{CO}_2] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$$

由此 $\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$ (1-10)

根据式 (1-8) 可得

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_1} \quad (1-11)$$

根据式 (1-6) 则得

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} \quad (1-12)$$

将式 (1-11) 和式 (1-12) 代入式 (1-10) 有

$$\frac{[\text{H}^+]}{K_1} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C} + \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \times \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C} = 1$$

由此 $\frac{[\text{HCO}_3^-]}{C} \times \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right) = 1$

故 $\alpha_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{C} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} = \frac{K_1[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2}$ (1-13)

同样的方法可得

$$\alpha_0 = \frac{[\text{CO}_2]}{C} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (1-14)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{C} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1K_2}} = \frac{K_1K_2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1K_2} \quad (1-15)$$

由式 (1-13)~式 (1-15) 可计算出不同 pH 值时, 各种碳酸化合物含量的相对比例, 见图 1-2。

由图 1-2 可知, 当水的 $\text{pH} \leq 4.3$ 时 (甲基橙变色点), 水中各种碳酸化合物转化为 CO_2 ; 当水的 $\text{pH} \leq 8.3$ (酚酞变色点) 时, 98% 以上的碳酸化合物都转化为 HCO_3^- ; 当水的 $\text{pH} \geq 8.3$ 时, HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 同时存在; 当水的 pH 值为 12 时水中碳酸化合物以 CO_3^{2-} 为主。

因为天然水体的 pH 值一般小于 8.3, 可认为水中只有 CO_2 和 HCO_3^- , 只考虑碳酸的一级电离平衡, 按式 (1-20) 计算。

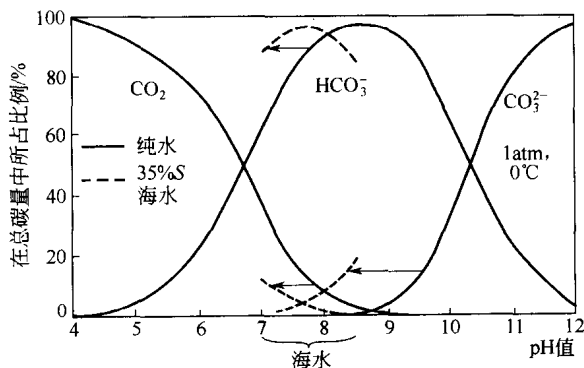


图 1-2 水中各种碳酸化合物相对含量与 pH 值的关系

注: $1 \text{ atm} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

如果水的 pH 值大于 8.3, 因为水中 CO_2 的含量已很小, 可认为水中只有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} , 只考虑碳酸的二级电离平衡, 根据式 (1-6) 得

$$[\text{H}^+] = \frac{K_2[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_2 - \lg[\text{HCO}_3^-] + \lg[\text{CO}_3^{2-}] \quad (1-16)$$

四、碳酸平衡与 pH 值的关系

用统一的数学式来表达各种碳酸形态和溶液 $[\text{H}^+]$ 或 pH 值的严格关系是可以做到的, 但式中将包含有 $[\text{H}^+]$ 的 4 次方值, 精确求解十分复杂。若利用一些假设, 对某些特征点可以用简化的方法求得近似解, 这种方法可以满足实际需要。

(1) 设溶液中只存在的 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ 点为图 1-1 中的 a 点, 则 a 点的 pH 值可以用弱酸溶液 pH 值近似计算式求解, 即为

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{CK_1} \quad (1-17)$$

式中, C 为溶液中碳酸总浓度。若 $C = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 则从式 (1-17) 可得 a 点的 pH 值为 4.5 左右。

设 HCO_3^- 占最高比例的点为图 1-1 中的 o 点, 由图中可见, 在 o 点处 $[\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3]$ 和 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 均甚小且数值相等。若把碳酸的两级平衡式相乘, 考虑 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_3^{2-}]$, 可以得到

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_1 K_2}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) \quad (1-18)$$

由此得到此时 pH 值为 8.34。

(2) 如果要求溶液中 CO_3^{2-} 对 HCO_3^- 占绝对优势的点 b , 则从图 1-1 中可见, 若以 o 点为中心, b 点和 a 点是对称的, 这样可以推断出 b 点的位置应在 $\text{pH} = 8.34 + (8.34 - 4.5) = 12.18$ 。

实际上, 由于 CO_3^{2-} 要发生水解 ($\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$), 当需要考虑 OH^- 的因素时, 情况要复杂一些。

此外, 设 $[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{HCO}_3^-]$ 和 $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_3^{2-}]$ 时两点分别为 d 和 e , 则由电离平衡式可得 d 点 $\text{pH} = \text{p}K_1 = 6.35$, e 点 $\text{pH} = \text{p}K_2 = 10.33$ 。

(3) 在这些特征点中有意义的是 o 点 $\text{pH}_0 = 8.34$, 这是一个分界点。当溶液 $\text{pH} < \text{pH}_0$ 时, 可以认为碳酸含量甚微, 水中只有 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ 和 HCO_3^- , 可只考虑一级碳酸平衡, 亦即 $\text{pH} < \text{pH}_0$, 由式 (1-5) 得

$$[\text{H}^+] = K_1 \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_1 - \lg[\text{H}_2\text{CO}_3] + \lg[\text{HCO}_3^-] \quad (1-19)$$

25℃时 $K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$, $\text{p}K_1 = 6.35$, 故得

$$\text{pH} = 6.35 + \lg[\text{HCO}_3^-] - \lg[\text{CO}_2^*] \quad (1-20)$$

式中的 $[\text{CO}_2^*] = [\text{H}_2\text{CO}_3^*]$, 表示用酸、碱滴定法测得的游离 CO_2 。另外, 对大多数天然淡水, 都是碳酸盐型水, 而水的 pH 值都在 8.3 以下, 所以水中 HCO_3^- 的浓度实际上就是水的碱度 (B), 所以式 (1-20) 可改写为

$$\text{pH} = 6.35 + \lg B - \lg[\text{CO}_2^*] \quad (1-21)$$

该式表示了水的 pH 值与水中碱度和游离 CO_2 之间的关系。

(4) 当溶液中的 pH 值超过 $pH_0 = 8.34$ 时, H_2CO_3 的浓度就可忽略不计, 可认为水中只有 HCO_3^- 和 CO_3^{2-} 的二级碳酸平衡, 即 $pH > pH_0$, 由式 (1-6) 得

$$[H^+] = K_2 \frac{[HCO_3^-]}{[CO_3^{2-}]}$$

$$pH = pK_2 + \lg[HCO_3^-] - \lg[CO_3^{2-}] \quad (1-22)$$

一般天然水, pH 值常在 7 左右, 符合 $pH < pH_0$ 情况, 应用式 (1-19) 进行计算。

【例 1-1】 某电厂冲灰水的水质分析结果为: $[Ca^{2+}] = 180 \text{ mg/L}$, $[HCO_3^-] = 220 \text{ mg/L}$, $pH = 9.0$, 试根据 $CaCO_3$ 的溶解平衡关系, 计算该水中 $CaCO_3$ 溶解还是析出 (已知 $K_2 = 4.69 \times 10^{-11}$, $K_{CaCO_3} = 4.8 \times 10^{-9}$)。

解: (1) 求水中的 $[CO_3^{2-}]$ 。因为 $pH = 9.0 > 8.3$, 所以根据式 (1-16) 有

$$\lg[CO_3^{2-}] = pH - pK_2 + \lg[HCO_3^-] = 9.0 + \lg 4.69 \times 10^{-11} + \lg\left(\frac{220}{61} \times 10^{-3}\right) = -3.77$$

所以 $[CO_3^{2-}] = 1.698 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

(2) 计算 Ca^{2+} 、 CO_3^{2-} 的浓度积

$$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}] = \left(\frac{180}{40} \times 10^{-3}\right) \times (1.698 \times 10^{-4}) = 7.64 \times 10^{-7} > K_{CaCO_3}$$

故有 $CaCO_3$ 析出。

从图 1-2 还可看出, 由纯水过渡到海水时, 图中曲线向左推移。在海水的 pH 值范围内, 最主要的化学组分是 HCO_3^- 。在海水的 pH 值范围低端, 即 $pH = 7$ 时, 80% 以上的碳是以 HCO_3^- 的形式存在, 其余部分是 CO_2 。而在 pH 值范围高端, 即 $pH = 8.5$ 时, 则比 80% 还多得多的碳以 HCO_3^- 的形式存在, 其余部分是以 CO_3^{2-} 的形式存在。

根据图 1-2, 在 $pH < 4.3$ 的酸性水中, CO_2 是碳的最主要化学组分, 它在水中溶解度符合亨利定律。

如果 CO_2 在空气中的体积分数为 0.0314%, 水的蒸汽压在 25°C 时是 0.00313 MPa, 25°C 的亨利常数 $K_H = 3.38 \times 10^{-1} \text{ mol/(L} \cdot \text{MPa)}$, 则 CO_2 的分压 p_{CO_2} 为

$$p_{CO_2} = (0.1 - 0.00313) \times 3.14 \times 10^{-4} = 3.04 \times 10^{-5} \text{ MPa}$$

所以 $[CO_{2(aq)}] = K_H p_{CO_2} = 3.38 \times 10^{-1} \times 3.04 \times 10^{-5} = 1.028 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$

因为水中有部分 CO_2 电离, 并形成等浓度的 H^+ 和 HCO_3^- , 所以

$$\frac{[H^+]^2}{[CO_{2(aq)}]} = K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$[H^+] = [HCO_3^-] = 2.14 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (pH = 5.67)$$

当空气在 1L 纯水中溶解时, CO_2 的总量应等于 $[CO_{2(aq)}]$ 与 $[HCO_3^-]$ 之和, 于是

$$\begin{aligned} \text{水中 } CO_2 \text{ 的总量} &= [CO_{2(aq)}] + [HCO_3^-] = 1.028 \times 10^{-5} + 2.14 \times 10^{-6} \\ &= 1.242 \times 10^{-2} \text{ mmol/L} = 0.5 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

上述计算说明, CO_2 在纯水中的溶解量并不大, 但如有碱性物质存在, CO_2 在水中的溶解量会大大增加。

五、各种碳酸化合物的计算

水中三种碱度的一般测定计算结果是近似的, 如果需要取得更精确的结果, 可以只测定总碱度和 pH 值, 根据这两项指标就可以计算出三种碱度的数值。

如水的总碱度以 Alk (Alkalinity) 或 [碱] 表示, 则电中性方程式表示如下。

$$[\text{碱}] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (1-23)$$

由水的电离平衡式可得

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (1-24)$$

如将式 (1-24) 和式 (1-12) 代入式 (1-23), 可得

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{碱}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \quad (1-25)$$

再将式 (1-25) 代入式 (1-12) 中, 可得

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \left(\frac{[\text{碱}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \right)$$

当水的 pH 值小于 8.3 时, 可只考虑碳酸的一级电离平衡, 即

$$[\text{CO}_2^*] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \left(\frac{[\text{碱}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \right)$$

式中 $[\text{碱}]$ 代表溶液中总碱度的物质的量浓度。当溶液的含盐量较大时, 在计算中需要用离子活度代替浓度值进行计算, 或加乘适当的校正系数。

为了便于求解, 可以利用各种计算图, 图 1-3 所示就是其中一种。此图把三种碱度综合在一起, 根据 pH 值和总碱度可以求出结果。它是在温度 $t = 25^\circ\text{C}$ 和含盐量 20mg/L 的条件下应用上述计算式绘制成的, 不过所用的电离常数值是 $K_1 = 4.54 \times 10^{-7}$, $K_2 = 5.61 \times 10^{-11}$, 所得结果略有差异。

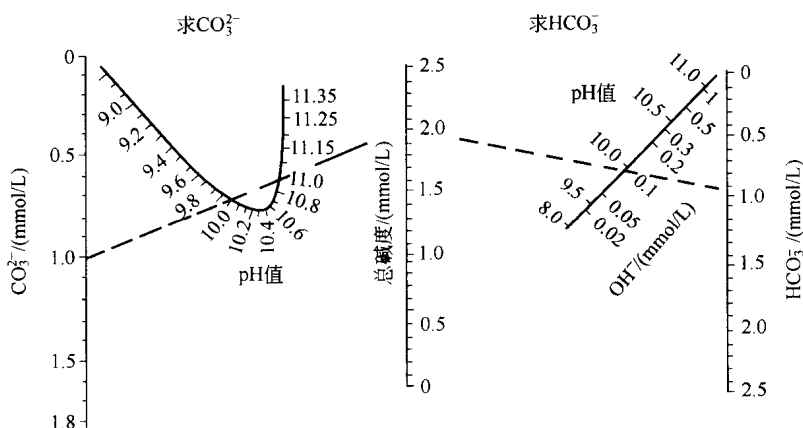


图 1-3 三类碱度的计算图

【例 1-2】 碱度的计算。有水样, 测定得到总碱度为 2.0mmol/L , $\text{pH} = 10.0$, 现求其三种碱度。

解: 由已知条件得: $[\text{碱}] = 2.0\text{mmol/L}$, $[\text{H}^+] = 10^{-7}\text{mmol/L}$ 。

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{碱}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} = \frac{2 \times 10^{-3} + 10^{-10} - 10^{-4}}{1 + 2 \times 4.69 \times 10^{-11}/10^{-10}} = 0.98\text{mmol/L}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} [\text{HCO}_3^-] = \frac{4.69 \times 10^{-11}}{10^{-10}} \times (0.98 \times 10^{-3}) \times 2 = 0.92\text{mmol/L}$$

若用图 1-3, 先在中线找出总碱度为 2.0mmol/L 的点。在右方 pH 值斜线上找到 $\text{pH} = 10.0$ 的点, 同时在此斜线上求得相应数值为 $[\text{OH}^-] = 0.1\text{mmol/L}$ 。用直尺对照的方法将此两点以线相连延长到右方 HCO_3^- 直线上交点得 $[\text{HCO}_3^-] = 0.9\text{mmol/L}$ 。以同样方法在右方求得 $[\text{CO}_3^{2-}] = 1.0\text{mmol/L}$ 。