

过程与废水处理中的 **pH 和 pION 控制**

[美] F.G.欣斯基 著



机械工业出版社

86.644
363
C2

过程与废水处理中的 pH和pION控制

〔美〕F.G.欣斯基 著

胡隆文 缪学勤 杨荣寰 译
吴钦炜 校

机械工业出版社

本书着重论述生产过程与废水处理中的pH和pION控制的分析与设计问题。全书理论联系实际，采用的方法别具一格。涉及的内容包括：pH测量的基本理论；各类测量电极的结构和选择；各种测量方法的应用以及各种控制系统，乃至高级控制系统的设计等。作者在书中为设计一个可控的废水处理厂提出了一套行之有效的设计方法。

本书可供从事过程控制（化工、石油、冶金、电站、造纸、食品和轻纺）和环境保护等方面的工程技术人员参考，也可作为大专院校有关专业师生的教学参考书。

pH AND pION CONTROL IN PROCESS

AND WASTE STREAMS

F.G. SHINSKEY

Control Systems Consultant

The Foxboro Company

John Wiley & Sons (1973)

• • •

过程与废水处理中的 pH和pION 控制

〔美〕F.G. 欣斯基 著

胡隆文 缪学勤 杨荣寰 译

吴钦炜 校

•

机械工业出版社出版（北京阜成门外百万庄南里一号）

（北京市书刊出版业营业许可证出字第117号）

中国农业机械出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

•

开本 850×1168 $1/32$ ·印张 6 $7/8$ ·字数 173 千字

1986年8月北京第一版·1986年8月北京第一次印刷

印数 0,001—2,620·定价 2.05 元

•

统一书号：15033·6360

译校者的话

F.G.欣斯基是美国FOXBORO公司 系统工程部高级顾问，美国著名的过程控制系统专家，具有很丰富的实际经验。他著有“过程控制系统”、“蒸馏控制”、“节能控制”等，前两本书已有中译本。

本书是美国出版的“环境科学技术”丛书之一，它是论述生产过程与废水处理中pH和pION控制的专著。全书深入浅出，任何一个不了解pH测量和控制的工厂技术人员、水处理工程的设计人员以及从事环境保护的专业工作者都能通过学习本书掌握pH测量和控制的原理及应用，并能学会设计和操作一些典型的pH控制系统乃至高级的控制系统。

环境科学关系到自然界的生态平衡以至人类的生存问题，在我国实现四个现代化的过程中必须给以充分的重视。在环境科学技术中，生产过程与废水处理中的pH和pION控制所涉及的方面较为广泛，而目前国内还很少看到这类著作。我们相信，本书中文版的出版对我国在此领域中的工作将会有所帮助。

由于水平所限，译文中难免有不当之处，希读者批评指正。

吴钦炜

1983年6月

前 言

人们称七十年代为“污染的年代”——不过我倒愿意称之为“觉醒的年代”。因为人类终于认识到了从十九世纪的烟囱就开始了的污染。这新的认识要归功于灵敏的化学分析仪的发展。灵敏度是其成功的关键，因为污染空气与水的有毒物质的危险含量是百万分之几或十亿分之几。

本书主要阐述控制液流中化学离子的分析装置的应用。这类电化学分析仪的一个典型应用是众所周知的pH测量。pH电极非常灵敏，可以精确地检测到氢离子浓度为 10^{-14} 克·离子/升(pH 14)。把它转换成较熟悉的浓度单位，1升水中含有 10^{-14} 克的氢离子，这相当于在 10^{17} 份重的水中仅含有1份氢离子(羟基离子不在此例，它在pH14处浓度高而电极是测量氢离子浓度的)。

在液流污染的控制中，特别是工业废水的处理中，最通常的是pH值的测量。因为酸碱浓度对水生物关系极大，而且酸碱又是最常用的。所以，多年来pH测量就在废水处理中占很重要的地位。所幸的是，测量pH的非常可靠和精确的玻璃电极已经使用了足够长的时间，因而它在污染控制中的应用亦已得到充分的开发。

最近，出现了离子灵敏电极的完整系列，它们的原理类似于pH电极，但分别灵敏于各类离子。起先，人们这样看待这些离子选择电极：“好极了！但是它们用在何处？”不过，它们进入市场却正值时机，正是在公众认识到了有毒离子污染的时刻。现在，随同废水中一起排放少量水银、铅、氰化物、硫化物和其他离子的工厂已能监视它们的浓度了。而且更重要的是，这些工厂还能有效地控制净化过程和回收过程，把污染物转换成有用的产品或重新使用的原料。

其他类型的离子测量，如氧化-还原电位的测量，也是把电极直接插入过程流体中进行的。离子选择电极的许多特性都能应用于这些测量。此外，这些测量在废水处理中也是很重要的，因氧化-还原电位的控制是破坏铬酸盐和氰化物时不可缺少的一部分。

这些测量器件多半在实验室里由化学家们研制出来，后来由工程技术人员用于生产过程。但是，它们最终是应用在废水处理和回收过程的在线控制中。当然，控制基于测量，但远远并非仅是测量。

为了控制过程流体的性质，工程技术人员必须具有多方面的知识。他必须熟悉测量器件的特性及其限制，如测量器件是离子电极，则包含了相当多的物理化学原理。他还应熟悉化学反应以及进行化学反应的设备。同时，他还必须懂得控制理论及其应用。缺少了任何一方面的知识都会使系统控制得很差，这不仅会毁灭生命和设备，而且还会被控告或被禁止生产。

一般的工厂工程技术人员和顾问不容易具有这么丰富的知识和能力，所以我们把它综合在这一本书中。本书的第一部分阐述了离子测量的理论和实践，包括测量装置的特性及其故障。第二部分概述了应用这些测量的生产过程。所引用的大部分应用例子来自实际的废水处理过程。不过，也有一些例子是作为较新的离子选择电极的应用而提出的，它未经过充分的试验，仅是建议而已。在第三部分，你会学到如何把电极、调节器、阀、反应物、容器、泵和搅拌器等部件结合在一起成为一个快速响应的协调系统，并用它来处理各种废水和提供有用的产品。

毫无疑问，废水中离子浓度的控制是过程控制中最困难的问题。它要处理无法预知的、其性质大相径庭的各类物质组成的混合物。试剂供给量的变化范围可能达到几个数量级。测量器件又具有对数特性，并且惊人的灵敏。如果这些问题容易解决的话，那么就没有必要写这本书了，因为关于过程控制及其应用方面的课本已经够多的了。然而，与其他的过程控制问题相比，工业废水控制

极端重要，而且目前正需要这类技术。因此，著者愿为创造一个污染得到控制的、更加宜人的世界而贡献本书。

本书阐述的这些方法和器件的应用范围远远超过了液流污染控制的范畴。水处理、饮料生产、矿石浮选——事实上任何需要在液流中调节离子含量的生产过程——都能从有效的控制中得到改善。尽管与废水处理相比，这些过程都是“儿戏”，但是控制的原理和技术是完全一样的。因此，尽管本书主要解决废水处理问题，但是，书中的技术对任何离子过程都同样适用。

衷心感谢我的同事和化工顾问理查·奥立佛博士 (Dr. Richard Oliver)，并感谢秘书爱琳·布伦娜 (Elileen Brennan) 为我打印了经过多次修订的全部原稿。还要感谢在解决过程控制问题时与我一起工作的所有人。正是在解决这一领域的问题的过程中，我们学到了最多的知识。

F. G. 欣斯基 (F. G. Shinskey)

美国 麻省 福克斯鲍罗

1973年3月

目 录

译校者的话

前言

第一部分 测 量

第一章 电极及其特性	1
活度的测量	1
能斯特 (Nernst) 方程	2
“p”符号	3
惰性电极	4
参比电极	5
标准氢电极	5
银-氯化银参比电极	6
固态电极	9
甘汞电极	9
铈电极	9
液接电位	10
离子选择电极	11
玻璃膜电极	11
固态膜电极	13
液体离子交换剂电极	14
精度	15
基本精度	16
检测极限	16
干扰	17
参考文献	18
第二章 离子测量系统	19
变送器	19
回路中的电位和电阻	19
地回路	22

温度补偿	25
调整	28
电极发送器	29
浸入式发送器	29
流通式发送器	31
维护	33
变送器校准	33
标准溶液	34
标准定	35
清洗	36
参考文献	37

第二部分 应 用

第三章 氢离子	38
强酸和强碱	38
当量浓度与重量百分比	38
由水产生的氢离子	39
弱酸和弱碱	43
弱试剂的电离	43
弱酸和弱碱的中和	45
缓冲	47
强酸和弱酸的混合	49
“强”弱酸	50
多元体系	50
二元酸和碱	50
酸和碱的盐	53
熟石灰的应用	57
非水介质	60
极性溶剂	60
非极性溶剂	61
提要	61
参考文献	61

第四章 其他的离子选择测量法	63
监视	63
废水和废气的排放	63
渗漏检测	64
柱的临界点	64
总硫化物的计算	65
混合	67
氟化反应	68
水硬度控制	68
涤气液	70
离子的去除	73
溶解度滴定曲线	74
成对离子控制	76
络合	78
参考文献	79
第五章 氧化-还原测量法	80
还原反应	80
还原电位	80
滴定曲线	82
氰化物离子的氧化	85
全反应	85
氯的水解	86
CNCI的形成和水解	87
氰酸盐离子的氧化	88
设备及其控制	89
铬酸盐离子的还原	91
全反应	91
还原反应	93
氧化反应	94
控制系统	94
电极选择	96
贵金属电极	96

铈电极	96
特殊的参比电极	98
参考文献	99

第三部分 控 制

第六章 成分控制的基础	100
反馈控制	100
相移振荡	100
回路增益	102
动态增益和相位	104
时滞	104
容积	105
时滞和容积的组合	106
反应速度的迟后	108
稳态增益	110
电极增益	110
阀增益	113
调节器	115
积分作用	115
微分作用	116
诸调节作用的组合	116
提要	121
参考文献	121
第七章 可控工厂的设计	122
混合	122
掺合	122
返回混合	123
混合器的选择	127
混合与动态增益	129
容器的选择	130
滞留时间	131
反应速度	131

容器的布置.....	135
防护措施.....	137
试剂的供给.....	139
可溶试剂.....	139
不可溶试剂.....	140
参考文献.....	144
第八章 反馈控制系统	146
控制问题.....	146
精度.....	146
可调比.....	147
非线性.....	149
特殊部件.....	150
达到宽的可调比.....	150
微调调节器.....	153
阀的特性补偿器.....	153
非线性调节器.....	155
非对称函数.....	159
采样数据控制.....	161
性能.....	161
闭合回路的响应.....	162
平滑的作用.....	168
多级中和.....	168
分批过程.....	170
分批式成分调节.....	170
中断式的连续运行.....	172
参考文献.....	173
第九章 前馈控制与自适应控制	174
前馈控制.....	174
流量的测量.....	175
当量浓度的确定.....	177
窄范围系统.....	179
宽范围系统.....	180
反馈微调.....	185

弱试剂的作用.....	185
如何引进反馈.....	187
前馈自适应.....	188
变化的阀门增益.....	189
变化的滴定曲线.....	191
反馈自适应.....	192
另一种反馈回路.....	193
性能比较.....	194
自适应回路的稳定性.....	195
提要.....	196
参考文献.....	197

附录

A 酸和碱的电离常数	198
B 溶度积常数	201
C 标准还原电位	203
D 符号表	205

第一部分 测 量

第一章 电极及其特性

离子是极性溶剂中无定向移动的带电粒子。由于离子带有电荷，所以它们的存在往往产生电位，而其流动会形成电流。本书将着重论述离子浓度的控制，但在研究控制之前，必须首先讨论离子浓度的测量。

每种极性溶液都不只包含一种离子，化合物的电离就意味着将其离解成两种极性相反的带电粒子。例如，将水离解成氢和氢氧根离子。化学反应塔可能含有几种不同的离子，工厂的废水甚至包含的更多。要对这样的过程进行控制，第一步就是要找到一种能很好描述其进程的电极组。

活 度 的 测 量

敏感电极产生一个与溶液中的离子或某种离子的活度有关的电位。活度与浓度有关：

$$a = \gamma x \quad (1.1)$$

式中 a 代表活度，其单位与离子浓度 x 的单位相同； γ 代表活度系数。习惯上，在离子分析中使用的浓度单位是克离子数每升溶液。

在非常稀的溶液中，活度系数接近于 1。随着浓度的增加，由于离子淌度（迁移率）减小，因而 γ 逐渐下降。在很多情况下，若进一步增加溶液的浓度，则由于溶剂浓度的减小，而使得 γ 超过 1；特别是在发生水合作用时，将更是这样。图 1.1 画出了 HCl 和 KCl 活度系数对浓度的关系曲线。

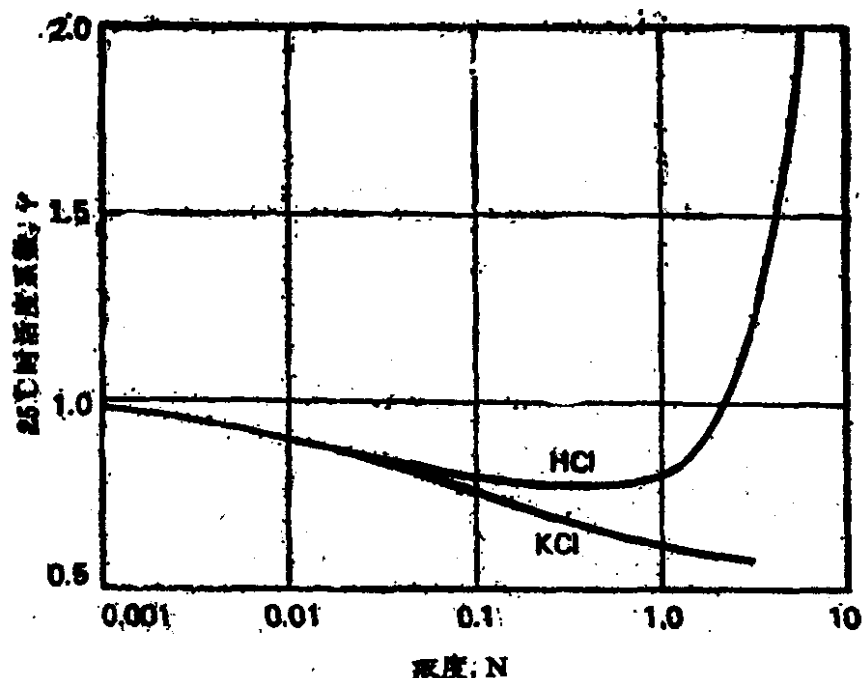


图1.1 盐酸的活度系数具有最小值^[1]

在化工系统中，多数测量是在非常稀的溶液中进行的，这种溶液的活度和浓度基本相等。但是，在两者不相等的溶液中，活度将引起化学反应，并产生电极电位。所以在大多数应用中，我们真正感兴趣的是活度的测量和控制。

能斯特 (Nernst) 方程

由于一个完整的电路需要两个电极，所以在每一个给定电极上产生的电位被称为它的半电池电位。这个电位是与电极发生反应的各种形式的离子及其活度的函数。在电极参与反应时，电位通常用能斯特方程表示：

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (1.2)$$

式中对数项的系数是： R 为气体常数 $[8314 \text{ mV} \cdot \text{C}/(\text{K} \cdot \text{g} \cdot \text{mol})]$ ； T 为开氏绝对温度； n 为离子的价，即离子中缺少的电子数； F 是法拉第常数 $(96490 \text{ C/g} \cdot \text{ion})$ 。 E_0 是半电池的标准电极电位，即在离子活度为 1 时产生的电极电位，这个电位仅为每种半电池反应所特有。电极的标准电位可参阅附录 C。

由于用以 10 为底的对数表达活度比用自然对数更为方便，所

以公式经常写成:

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log a \quad (1.3)$$

代入 R 和 F 的实际值, 将 T 选定在 25°C , 公式 (1.3) 可简化为:

$$E = E_0 + \frac{59.16}{n} \log a \quad (1.4)$$

式中 E 和 E_0 用毫伏表示。可以看出, 一价离子的电位变化为 59.16 毫伏/10 倍, 而二价离子的电位变化为 29.58 毫伏/10 倍。正离子电位增加, 而负离子电位减少。

例 1.1

$\text{Ag}; \text{Ag}^+$ 半电池的标准电极电位是 +797.8 毫伏。在 25°C 的 0.1 N AgNO_3 溶液中, 它的电位是

$$E = 797.8 + 59.16 \log 0.1$$

$$E = 797.8 - 59.16 = 738.6 \text{ mV}$$

“p”符号

测量离子电位时需克服的一个障碍是电位和活度之间是对数关系。这种关系涉及离子测量的每个方面, 从 pH 到氧化-还原电位的测量。适应这些对数关系的最满意的方法是使用 p (求幂) 符号, 写成 pH:

$$\text{pH} \equiv -\log a_{\text{H}^+} \quad (1.5)$$

式中 a_{H^+} 是用当量浓度 (克离子/升) 表示的氢离子活度。逆关系为:

$$a_{\text{H}^+} = 10^{-\text{pH}} \quad (1.6)$$

过去, p 符号似乎仅专门用于 pH。然而, 实际上它也能用于其它离子, 例如,

$$\text{pAg} \equiv -\log a_{\text{Ag}^+}$$

同样, 它甚至能用于平衡常数, 这些常数通常在相当大的范围内变化:

$$\text{pK} \equiv -\log K$$

用 p 符号重新表述能斯特方程式, 得到一种线性关系:

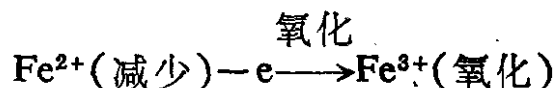
$$E = E_0 - \frac{59.16}{n} p_{\text{Ion}} \quad (1.7)$$

这样一来，pH刻度将与电压成线性关系。然而，负号往往容易使人产生误解，因为在式中用 p_{Ion} 的减少来表示活度的增加。下面列出了一组十个活度：

p_{Ion} : 1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
a_{Ion} : 0.100	0.080	0.063	0.050	0.040	0.032
p_{Ion} : 1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	
a_{Ion} : 0.025	0.020	0.016	0.013	0.010	

惰性电极

铂电极和金电极常用于测量发生在溶液中的氧化-还原反应的情况。由于惰性电极不参与反应，所以能斯特方程与在电极上达到平衡的两种离子的活度比有关，即与离子的氧化态和还原态有关。当物质失去电子时就叫做氧化，如：



铁离子失去一个电子被“氧化”为三价铁。氧是否参加反应是无关紧要的——例如，氯也是一种强氧化剂，事实上它可以助燃。

惰性电极对两种离子都敏感，在其上产生的半电池电位由下式表述：

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{re}}} \quad (1.8)$$

标准电位 E_0 是诸如 Fe^{2+} ， Fe^{3+} 的特定反应偶的特性，并且只有在两种离子的活度相等时才会产生。 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的 E_0 是+760毫伏，由于反应时每一个离子传递一个电子，所以 n 为1。因此，在25℃时，二价铁-三价铁的半电池电位

$$E = 760 + 59.16 \log \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \quad (1.9)$$

用 p 符号，公式(1.9)可以写成：

$$E = 760 + 59.16(p_{\text{Fe}^{3+}} - p_{\text{Fe}^{2+}}) \quad (1.10)$$