

水质稳定处理中 pH_s 值计算公式的讨论

叶舟

(武汉理工大学 土木工程与建筑学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 针对美国公共卫生协会等编制的《Standard Methods for Examination of Water and Wastewater》第19版中有关水质稳定中 pH_s 的计算进行了探讨。对有关 pH_s 的计算式作了详细的推导, 推导出另一重碳酸盐离子浓度计算公式, 并作了两种重碳酸盐离子浓度计算公式的计算结果比较。当 pH 值较小时, 推导的公式与《Standard Methods for Examination of Water and Wastewater》第19版中的公式的计算结果无显著差异; 但在 $\text{pH} > 7.5$ 时, 两者相对误差大于 0.3%。而当 $\text{pH}=9$ 时, 两者相对误差为 10.4%。在 $\text{pH} = 6.0 \sim 7.5$ 范围内, 且总碱度大于 1.0 mmol/L (50 mg/L CaCO_3) 时, 总碱度 $[\text{Alk}]_t$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 无显著差异; 但当 $\text{pH} < 6.0$, $\text{pH} > 7.5$ 时, $[\text{Alk}]_t$ 与 $[\text{HCO}_3^-]$ 相对误差大于 0.4%。

关键词: 水质稳定; 碳酸盐平衡; pH_s 值; 冷却水

中图分类号: TU991.27 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-2455(2004)02-0019-04

Discussion on Formulas for Calculation of pH_s in Water Quality Stabilization Treatment

YE Zhou

(College of Civil Engineering and Architecture, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: A discussion was made on the calculation of pH_s concerning water quality stabilization in the 19th edition of Standard Methods for Examination of Water and Wastewater prepared by American Association of Public Health. Detailed deduction of formulas for calculation of pH_s was carried out, which resulted in the formation of another formula for the calculation of the ionic concentration of bicarbonate, and a comparison is made between the results of the calculations of the ionic concentration of bicarbonate using the two calculation formulas. When the pH values were small, there were no obvious differences between the results of the calculations using the deducted formula and the results of the calculations using the formula given in the 19th edition of Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. However, when pH value was bigger than 7.5, the difference between the two was bigger than 0.3%. When pH value was 9, the error between the two was 10.4%. When pH value was within the range of 6.0 ~ 7.5 and the total alkalinity was above 1.0 mmol/L (50 mg/L CaCO_3), there is no obvious difference between the total alkalinity $[\text{Alk}]_t$ and $[\text{HCO}_3^-]$; but when $\text{pH} < 6.0$ and $\text{pH} > 7.5$, the relative difference between $[\text{Alk}]_t$ and $[\text{HCO}_3^-]$ was bigger than 0.4%.

Key words: water quality stabilization; balance of carbonate; pH_s value; cooling water

在水质稳定处理中, 水质的稳定性主要与碳酸钙的溶解平衡有关。一般采用以下两个指标判断水质的稳定性^[1]:

$$\begin{aligned} \text{饱和指数 } I_L &= \text{pH} - \text{pH}_s & (1) \\ I_L > 0, & \text{为结垢性水; } I_L < 0, \text{为腐蚀性水。} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{稳定指数 } I_R &= 2 \text{pH}_s - \text{pH} & (2) \\ I_R < 6.0, & \text{为结垢性水; } I_R = 6.0 \sim 7.0, \text{水质稳定;} \\ I_R > 7.0, & \text{为腐蚀性水。} \end{aligned}$$

其中 pH 是某水温下实测的 pH 值, pH_s 是某水温下水-碳酸盐系统处于平衡状态下应具有 pH

值,称之为平衡 pH 值^[2]或饱和 pH 值^[1]。pH_s 值计算得准确与否,直接影响到水质稳定性的判断。pH_s 值受很多因素的影响,除了主要与水的重碳酸盐碱度、钙离子浓度、水温有关外,还受到水中含盐量、钙的缔合离子对及其它能形成碱度的成分等多种因素的影响。一般从简化计算的角度考虑,可将某些因素忽略进行近似计算。在各有关手册、著作及文章中采用的近似计算公式各有差异。其中以《Standard Methods for Examination of Water and Wastewater》19 版^[3]上载的计算方法较为准确和完善。但该方法有一计算式本人认为有商榷之处。现将其计算方法、公式由来及错误之处讨论如下。

1 pH_s 的计算

将《Standard Methods for Examination of Water and Wastewater》上载的计算方法归纳如下:

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_s + \text{p}[\text{Ca}^{2+}] + \text{p}[\text{HCO}_3^-] + 5 \text{p}f_m \quad (3)$$

式中: pK₂——碳酸的第二级离解常数的负对数,与水温有关,见表 1;

表 1 不同水温下的 pK 和 A 值

水温/°C	pK _s (方解石)	pK ₂	pK _w	A
5	8.39	10.55	14.73	0.493
10	8.41	10.49	14.53	0.498
15	8.43	10.43	14.34	0.502
20	8.45	10.38	14.16	0.506
25	8.48	10.33	13.99	0.511
30	8.51	10.29	13.83	0.515
35	8.54	10.25	13.68	0.520
40	8.58	10.22	13.53	0.526
45	8.62	10.20	13.39	0.531
50	8.66	10.17	13.26	0.537
60	8.76	10.14	13.02	0.549
70	8.87	10.13		0.562
80	8.99	10.13		0.576
90	9.12	10.14		0.591

pK_s——CaCO₃ 的溶度积常数的负对数,与水温及碳酸钙晶型有关,见表 1;

p f_m——一价离子的活度系数的负对数,与水温及含盐量有关;

[Ca²⁺]——钙离子浓度, mol/L;

[HCO₃⁻]——重碳酸盐离子浓度, mol/L。

$$\text{p}f_m = A \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.30 I \right) \quad (4)$$

A——常数,与水温有关,见表 1;

I——离子强度,与含盐量有关。I = 总溶解固体(mg/L)/40 000 或: I = 电导率(μS/cm) × 1.6 × 10⁻⁵;

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}]_t - [\text{Ca}^{2+}]_{ip} \quad (5)$$

式中: [Ca²⁺]_t——钙离子的各种型体的总浓度, mol/L;

[Ca²⁺]_{ip}——钙的缔合离子对浓度, mol/L;

[HCO₃⁻] =

$$\frac{[\text{Alk}]_t - [\text{Alk}]_0 + 10^{(\text{p}f_m - \text{pH})} - 10^{(\text{pH} + \text{p}f_m - \text{p}K_2)}}{1 + 0.5 \times 10^{(\text{pH} - \text{p}K_2)}} \quad (6)$$

式中: [Alk]_t——总碱度, mol/L(以 HCO₃⁻, $\frac{1}{2}$ CO₃²⁻, OH⁻ 计);

[Alk]₀——除 HCO₃⁻, CO₃²⁻, OH⁻ 外其它成分形成的碱度, mol/L;

pK_w——水的离解常数的负对数,与水温有关,见表 1。

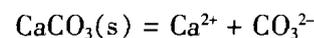
在(5), (6)式中的 [Ca²⁺]_{ip} 和 [Alk]₀ 若无计算机及相应计算程序是很难计算的,因其值一般较小,通常在手算时忽略不计。若水的 pH = 6.0 ~ 8.5, 且总碱度(以 CaCO₃ 计)大于 50 mg/L 时,可将 [HCO₃⁻] ≈ [Alk]_t, 则公式(3)可简化为:

$$\text{pH}_s = \text{p}K_2 - \text{p}K_s + \text{p}[\text{Ca}^{2+}]_t + \text{p}[\text{Alk}]_t + 5 \text{p}f_m \quad (7)$$

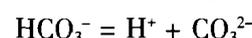
上述计算 pH_s 方法的优点在于:公式对各种因素的影响作了较完善的考虑,且对各项因素的取舍很明确、合理。主要考虑了水中含盐量及水温的影响,计算较准确、方便。必要时还可将钙的缔合离子对及其它碱度的影响计算进去。另外,所采用的各种常数 pK_s, pK₂, pK_w 等数据是较新的。但是,在计算式(6)中似有错误之处。下面通过对(3), (6)式的推导予以讨论。

2 pH_s 的推导

水-碳酸盐系统的有关平衡关系有:



$$\alpha_{\text{Ca}^{2+}} \cdot \alpha_{\text{CO}_3^{2-}} = K_s = f_{\text{Ca}^{2+}} \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (8)$$



$$\frac{\alpha_{\text{H}^+} \alpha_{\text{CO}_3^{2-}}}{\alpha_{\text{HCO}_3^-}} = K_2 = \frac{f_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] \cdot f_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{f_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-]} \quad (9)$$

式中: α ——各离子的活度;

f ——各离子的活度系数。

由(8)式可得

$$f_{CO_3^{2-}} \cdot [CO_3^{2-}] = \frac{K_s}{f_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}]} \quad (10)$$

将(10)式代入(9)式，得

$$f_{H^+} \cdot [H^+] = \frac{K_2 \cdot f_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-] \cdot f_{Ca^{2+}} \cdot [Ca^{2+}]}{K_s} \quad (11)$$

$$\therefore pH = -\lg \alpha_{H^+} = -\lg \{ f_{H^+} \cdot [H^+] \}$$

两边都取负对数，且 pH 用 pH_s 表示，得

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[HCO_3^-] + p[Ca^{2+}] + pf_{HCO_3^-} + pf_{Ca^{2+}} \quad (12)$$

对含盐量小于 0.1 mol/L 的稀电解质溶液一般采用 Daies^[3-4] 的经验式来计算其活度系数 *f*：

$$pf = A \cdot Z^2 \left\{ \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.30I \right\} \quad (13)$$

式中：*Z*——离子的电荷数。

由(13)式可知：若令 *pf_m* 为各一价离子的活度系数，则因 *Z*² = 4，二价离子的活度系数是一价离子的 4 倍，即

$$pf_{HCO_3^-} = pf_m; \quad pf_{Ca^{2+}} = 4 pf_m$$

代入(12)式，得

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[HCO_3^-] + p[Ca^{2+}] + 5 pf_m \quad (3)$$

3 重碳酸盐离子浓度计算公式的探讨

由物料平衡

$$[Alk]_i - [Alk]_0 = [OH^-] + 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] - [H^+]^{[5]} \quad (14)$$

由水的离解平衡 $H_2O = H^+ + OH^-$

$$\alpha_{H^+} \cdot \alpha_{OH^-} = K_w = f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{OH^-} \cdot [OH^-]$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{OH^-}} \quad (15)$$

由(9)式：

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2 \cdot f_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-]}{f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{CO_3^{2-}}} \quad (16)$$

将(15)，(16)式代入(14)式，得

$$[Alk]_i - [Alk]_0 = \frac{K_w}{f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{OH^-}} + 2 \frac{K_2 \cdot f_{HCO_3^-} \cdot [HCO_3^-]}{f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{CO_3^{2-}}} + [HCO_3^-] - [H^+]$$

整理后，得

$$[HCO_3^-] = \frac{[Alk]_i - [Alk]_0 + [H^+] - \frac{K_w}{f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{OH^-}}}{1 + 2 \frac{K_2 \cdot f_{HCO_3^-}}{f_{H^+} \cdot [H^+] \cdot f_{CO_3^{2-}}}}$$

$$\frac{[Alk]_i - [Alk]_0 + [H^+] - \frac{K_w}{\alpha_{H^+} \cdot f_{OH^-}}}{1 + 2 \frac{K_2 \cdot f_{HCO_3^-}}{\alpha_{H^+} \cdot f_{CO_3^{2-}}}} =$$

$$\frac{[Alk]_i - [Alk]_0 + 10^{\lg[H^+]} - 10^{(\lg K_w - \lg \alpha_{H^+} - \lg f_{OH^-})}}{1 + 2 \times 10^{(\lg K_2 + \lg f_{HCO_3^-} - \lg \alpha_{H^+} - \lg f_{CO_3^{2-}})}}$$

$$pH = -\lg \alpha_{H^+} = -\lg \{ f_{H^+} \cdot [H^+] \}$$

$$\lg [H^+] = -pH - \lg f_{H^+}$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[Alk]_i - [Alk]_0 + 10^{(pf_m - pH)} - 10^{(-pK_w + pH + pf_{OH^-})}}{1 + 2 \times 10^{(-pK_2 - pf_{HCO_3^-} + pH + pf_{CO_3^{2-}})}}$$

$$\text{又 } \because pf_{OH^-} \approx pf_{H^+} \approx pf_{HCO_3^-} \approx pf_m; \quad pf_{CO_3^{2-}} \approx 4 pf_m$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[Alk]_i - [Alk]_0 + 10^{(pf_m - pH)} - 10^{(pH - pK_w + pf_m)}}{1 + 2 \times 10^{(pH - pK_2 + 3 pf_m)}} \quad (17)$$

比较一下(17)式与(6)式，在分母中有两处明显不同。(6)式中的“0.5”似应为“2”，且似少了一项“3 *pf_m*”。

4 二种重碳酸盐浓度计算公式的比较

将不同水质类型的实际水样分别用(17)和(6)式计算 $[HCO_3^-]$ ，并将用(17)式计算的 $[HCO_3^-]$ 与 $[Alk]_i$ 比较，结果如表 2 所示。

表 2 中的结果表明，① 当 pH 值较小时，(17)式与(6)式的计算结果无显著差异；但在 pH > 7.5 时，两者相对误差大于 0.3%。而当 pH = 9 时，两者相对误差为 10.4%。② 在 pH = 6.0 ~ 7.5 范围，且总碱度大于 1.0 mmol/L (50 mg/L CaCO₃) 时，总碱度 $[Alk]_i$ 与 $[HCO_3^-]$ 无显著差异；但当 pH < 6.0，pH > 7.5 时， $[Alk]_i$ 与 $[HCO_3^-]$ 相对误差大于 0.4%。

5 结论

判断水质的稳定性可采用饱和指数 *I_L* 和稳定指数 *I_R*。对其中 pH_s 的计算，当水质条件符合 pH = 6.0 ~ 7.5，且总碱度大于 50 mg/L CaCO₃ 时，可用公式：

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[Ca^{2+}]_i + p[Alk]_i + 5 pf_m$$

当水的 pH < 6.0 或 pH > 7.5，需用下式计算

$$pH_s = pK_2 - pK_s + p[Ca^{2+}]_i + p[HCO_3^-] + 5 pf_m$$

式中： $[HCO_3^-] =$

$$\frac{[Alk]_i - [Alk]_0 + 10^{(pf_m - pH)} - 10^{(pH - pK_w + pf_m)}}{1 + 2 \times 10^{(pH - pK_2 + 3 pf_m)}}$$

表2 两种重碳酸根浓度计算公式比较结果

水温/℃	pH值	I	$[Alk]_t /$ (mmol·L)	$[HCO_3^-] / (mmol \cdot L^{-1})$		相对误差/%	
				(17)式	(6)式	(17)式与(6)式	(17)式的 $[HCO_3^-]$ 与 $[Alk]_t$
20.0	5.00	0.001 6	0.630	0.640	0.640	0.0	1.6
26.0	5.07	0.002 2	0.190	0.199	0.199	0.0	4.5
26.4	5.33	0.002 4	0.290	0.295	0.295	0.0	1.7
21.5	6.00	0.003 0	1.580	1.580	1.580	0.0	0.0
25.0	6.50	0.001 9	0.820	0.820	0.820	0.0	0.0
22.0	7.00	0.001 6	1.110	1.110	1.110	0.0	0.0
20.0	7.30	0.016 5	11.90	11.90	11.90	0.0	0.0
17.5	7.50	0.011 4	7.900	7.870	7.890	-0.3	-0.4
12.0	7.80	0.007 5	2.586	2.570	2.580	-0.4	-0.6
17.4	8.35	0.005 5	1.150	1.120	1.140	-1.8	-2.7
25.5	8.80	0.002 3	0.661	0.610	0.644	-5.6	-8.3
20.0	9.00	0.022 9	2.600	2.300	2.540	-10.4	-13.0

参考文献:

- [1] 华东建筑设计院. 给水排水设计手册(第四册)[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1983. 306 - 308.
- [2] 汤鸿霄. 用水废水化学基础[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1975.
- [3] APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for examination of water and wastewater, 19th ed[M]. Washington D C.1995.
- [4] 周性尧. 分析化学中的离子平衡[M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [5] 许保玖, 安鼎年. 给水处理理论与设计[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1992.
- [6] 戚盛豪. 水资源及给水处理[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001.

作者简介: 叶舟(1957-), 女, 湖北武汉人, 副教授, 武汉市武昌路狮路 122* 武汉理工大学土木工程与建筑学院, 电话(027) 62506057, (027)87841014, yezoumik@mail.whut.edu.cn.

下水井盖丢失的问题解决了

长期以来, 丢失检查井盖、雨水篦子一直是我国城市道路的“创伤”, 全国各地经常发生铸铁检查井盖、雨水篦子被盗事件, 这不仅给市政部门造成巨大经济损失, 而且给行人和车辆带来极大的危害, 多次发生伤亡事故。市民和社会舆论要求对检查井盖、雨水篦子采取防盗措施的呼声越来越高。新型有机复合材质的检查井盖、雨水篦子的问世, 彻底改变了丢失、损坏的现状, 得到广泛认可。

目前, 由河津市铝基地朝霞玻璃钢厂生产的新型复合材质的检查井盖、雨水篦子已获得国家建筑工程质量监督检验中心质量合格验证。

该产品在山西铝厂生产区一年来的试用中, 得到广泛好评和肯定, 已使用近 800 套, 无一例丢失或损坏。并全面推广使用, 效果良好。该厂生产的卵形检查井盖材质特殊, 无回收价值, 不易被盗。形状为卵形, 体积小, 重量轻, 易操作, 外观美观, 设有防滑花纹, 可着各种颜色。承载能力达到《中华人民共和国城镇建设行业标准》。经济实用, 防腐性强, 是市政建设、道路改造的优选产品。

余承烈供稿