

表面粗糙度越大,摩擦力越大,风向随高度而改变的幅度就越大。

为了考察和分析沈阳地区地面风向随高度的变化规律,我们绘制了1、4、7、10四个月份的地面、300米、600米和900米四个高度上的风向频率图5(4、7、10三个月份省略),从中我们可以十分明显的看出,无论任何季节最多风向随高度明显的向西偏转。例如1月份,地面的最多风向为北风,且东北风的频率也较大,而到了300米时,虽然最多风向仍是北风,但西北风的频率有了增加,到600米时由西北风取代北风而成为最多风向。到了900米高度时,西北风的频率又比600米时有了很大的增加。7月份最多风向随高度的改变趋势,同1月份几乎完全一样,只是由上层的西南风取代了低层的南风为最多风向。4月和10月也同样,最多风向随高度明显偏西且频率不断加大。

沈阳地区大气边界层中最多风向随高度逐渐向西偏转和频率不断加大这个特性,在

分析大气中污染物浓度随高度分布与较高层次中污染物的扩散输送规律时,应予以特殊的注意。如果忽视这一点,可能得出一些不符合实际的结论。

五、结 论

通过以上分析,我们对沈阳地区大气边界层内风随高度的变化,可以得出以下几点结论:

1. 在风速廓线指数分布模式中,其指数 m 的数值约为 0.32 左右。
2. 100 米高度的平均风速大约是 10 米高度平均风速的 2.0—2.5 倍、300 米处约是 3.0 倍,1000 米处约是 4.0 倍。
3. 地面 10 米、300 米、600 米和 900 米各高度处的月平均风速年变化趋势完全一致。
4. 各季最多风向随高度的增加都向西偏转且有频数不断加大的特征。

碳酸平衡和 pH 调整计算(下)

汤 鸿 霄

(中国科学院环境化学研究所)

四、封闭溶液平衡体系

把含碳酸水质系设想为封闭溶液体系,是把 CO_2 看作不挥发性气体,与大气之间没有交换,同时,也不产生碳酸盐沉淀,溶液处于未饱和状态。由于在气液界面上 CO_2 传质过程缓慢,这种体系实际上大量存在。

1. 碳酸化合态含量

环境水化学的实际问题中,常是已知 pH 值和总碱度,要求定不同碳酸化合态 H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} 等。传统的计算式为:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{碱}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \quad (42)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \left(\frac{[\text{碱}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \right) \quad (43)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} \left(\frac{[\text{碱}] + [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+]}{1 + 2K_2/[\text{H}^+]} \right) \quad (44)$$

为便利计算, 近年来曾提出过多种算图. 若用本文的基本方程式求解, 十分简便, 可见下例:

【例 1】三种碱度计算

已知水的 $\text{pH} = 10.0$, $[\text{碱}] = 2.0$ 毫克当量/升, 求各种碱度.

查表 1 可得 $\alpha = 0.758$, $\alpha_1 = 0.681$, $\alpha_2 = 0.319$, $\gamma = -1 \times 10^{-4}$. 应用基本方程式 (32),

$$C_t = \alpha([\text{碱}] + \gamma) = 0.758(2.0 - 0.1) = 1.440 \text{ 毫克分子/升}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = C_t \alpha_1 = 1.44 \times 0.681 = 0.981 \text{ 毫克当量/升}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = C_t \alpha_2 = 1.44 \times 0.319 = 0.46 \text{ 毫克分子/升} \\ = 0.92 \text{ 毫克当量/升}$$

$$[\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ 克分子/升} = 0.1 \text{ 毫克当量/升}$$

【例 2】游离碳酸计算

已知水的 $\text{pH} = 7.0$, $[\text{碱}] = 6.0$ 毫克当量/升, 求游离 CO_2 量.

查表 1, $\alpha = 1.224$, $\alpha_0 = 0.183$, 应用简化式 (33)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_t \alpha_0 = \alpha_0 \alpha [\text{碱}] \quad (45) \\ = 0.183 \times 1.224 \times 6.0 = 1.344 \text{ 毫克分子/升}$$

2. 混合水的 pH 值

环境水化学实践中经常会遇到两种水质系的混合问题, 例如, 两条河流相汇, 河流入湖、入海, 地面水与地下水相遇, 水处理设施中不同水源、不同系统的澄清水、不同工业废水及回流水的混合, 等等. 时常需要计算混合后的水化学参数, 首先是 pH 值.

对水化学不熟悉的人, 有时错误地按两种水量直接加权平均计算 pH 值或 $[\text{H}^+]$. 实际这属于两种碳酸缓冲体系的混合, 应按碳

酸物总量或总碱度加权平均计算. 应用基本方程式, 可得十分简便的计算式,

$$\alpha = C_t/[\text{碱}] \quad (46)$$

【例 3】两水混合后 pH 计算

有水 A, $\text{pH} = 7.28$, $[\text{碱}] = 6.34$ 毫克当量/升. 有水 B, $\text{pH} = 9.60$, $[\text{碱}] = 0.38$ 毫克当量/升. 若两种水以 $A:B = 2:8$ 的水量混合, 求 pH 值.

查表 1, 水 A 的 $\alpha = 1.11$, 水 B 的 $\alpha = 0.865$, $\gamma = -3.98 \times 10^{-5}$. 混合后 C_t 的加权平均值为:

$$C_t = 1.11 \times 6.34 \times 0.2 + 0.865(0.38 - 0.0398) \times 0.8 \\ = 1.64 \text{ 毫克分子/升}$$

总碱度加权平均值为:

$$[\text{碱}] = 6.34 \times 0.2 + 0.38 \times 0.8 = 1.57 \text{ 毫克当量/升}$$

由 (46) 式, $\alpha = 1.64/1.57 = 1.045$, 查表可得相应的 pH 值为 7.68, 即为所求. 若按 pH 值加权平均计算则会得到 pH 9.14, 相差甚远.

3. 水的酸化和碱化

在水质控制处理的各种过程中, 时常需要投加酸碱药剂, 把水的 pH 值调整一定幅度, 以满足工艺要求. 此时需加计算的往往是为达到预定 pH 值应投加的药剂剂量, 或是 pH 调整后的其他水质参数. 历来文献中应用各种不同公式及图表解决各类具体问题, 比较杂乱. 实际上, 只要掌握表 2 的变化规律, 就可用基本方程式统一计算.

向水中加入强酸或氢氧化物强碱时, C_t 并不变化, $[\text{碱}]$ 则随药剂剂量作等当量变化. 应用基本方程式, 可得:

$$[\text{碱}] = C_t/\alpha \quad (47)$$

投加药剂的酸量为 ΔC_A 或碱量为 ΔC_B 时, 总碱度变化值 $\Delta[\text{碱}]$ 的计算式为:

$$\Delta[\text{碱}] = \Delta C_A = -\Delta C_B = \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha'}\right) [\text{碱}] \quad (48)$$

式中的 α 和 α' 分别为 pH 调整前后的 α 值。若投加的碱剂是碳酸盐类如 Na_2CO_3 等, 则除总碱度外, C_t 也将随之有等克分子的增大, 计算式可求得为:

$$\Delta C_B = \left(\frac{\alpha - \alpha'}{2\alpha' - 1} \right) [\text{碱}] \quad (49)$$

【例 4】酸碱药剂用量计算

有工业用水, pH = 6.50, [碱] = 1.4 毫克当量/升

(1) 酸化到 pH 6.00, 求需加酸量。

查表, $\alpha = 1.71$, $\alpha' = 3.25$, 代入 (48) 式

$$\begin{aligned} \Delta C_A &= \left(1 - \frac{1.71}{3.25} \right) \times 1.4 \\ &= 0.663 \text{ 毫克当量/升} \end{aligned}$$

(2) 碱化到 pH 8.00, 求需加碱量。

查表, $\alpha' = 1.02$, 若加 NaOH, 由 (48) 式,

$$\begin{aligned} \Delta C_B &= - \left(1 - \frac{1.71}{1.02} \right) \times 1.4 \\ &= 0.947 \text{ 毫克当量/升} \end{aligned}$$

若加 Na_2CO_3 , 由 (49) 式,

$$\begin{aligned} \Delta C_B &= \left(\frac{1.71 - 1.02}{2 \times 1.02 - 1} \right) \times 1.4 \\ &= 0.929 \text{ 毫克分子/升} \end{aligned}$$

4. 天然水体缓冲能力

天然水体是一种碳酸缓冲体系。虽然有多方面的物理、化学、生物过程会影响水体的缓冲容量, 但碳酸体系仍是其中最重要因素, 时常根据它评价水体对排入酸碱废水的容纳能力。天然水体大多属于 pH < 8.34 类型, 可只考虑一级碳酸平衡。使水体升高 ΔpH 值, 允许排入的碱量增值 ΔC_B 的一般计算式为:

$$\Delta C_B = \frac{[\text{碱}](10^{\Delta \text{pH}} - 1)}{1 + K_1 \times 10^{\text{pH} + \Delta \text{pH}}} \quad (50)$$

使水体降低 ΔpH 时, 允许排入的酸量增值 ΔC_A 仍可用此式计算, $\Delta C_A = -\Delta C_B$ 。一般规定, 水体 pH 值应保持在 6.5—8.5, 代入上式,

$$\Delta C_B = 0.0071 [\text{碱}] (10^{8.5 - \text{pH}} - 1) \quad (51)$$

$$\Delta C_A = 0.415 [\text{碱}] (1 - 10^{6.5 - \text{pH}}) \quad (52)$$

若按基本方程式, 应用 (48) 式计算, 较常用现有各式要简便得多。

【例 5】水体缓冲能力计算

有河流, pH = 7.2, [碱] = 2.5 毫克当量/升, 求允许排入的酸碱量。

查表, $\alpha = 1.14$, 在 pH 6.5 时的 $\alpha' = 1.71$,

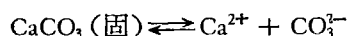
$$\begin{aligned} \Delta C_A &= \left(1 - \frac{1.14}{1.71} \right) \times 2.5 \\ &= 0.833 \text{ 毫克当量/升} \end{aligned}$$

在 pH 8.5 时, $\alpha' = 0.993$,

$$\begin{aligned} \Delta C_B &= - \left(1 - \frac{1.14}{0.993} \right) \times 2.5 \\ &= 0.370 \text{ 毫克当量/升} \end{aligned}$$

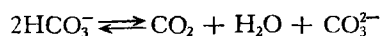
五、溶液与固体平衡体系

此处仍先讨论封闭体系中碳酸盐在水溶液中的溶解平衡。以碳酸钙为例,



$$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = K_s$$

溶液中的 CO_3^{2-} 同时参与碳酸平衡,



若 $[\text{Ca}^{2+}]$ 浓度为已知固定值, 则 CaCO_3 的溶解平衡决定于碳酸平衡, 也由溶液 pH 值控制, 同样属于 pH 调整问题。

在 CaCO_3 的纯水溶液中, Ca^{2+} 离子总量应等于全部碳酸化合态的总和, $[\text{Ca}^{2+}] = C_t$, 同时,

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_s}{C_t \alpha_2} \quad (53)$$

由此可得

$$[\text{Ca}^{2+}] = \left(\frac{K_s}{\alpha_2} \right)^{0.5} \quad (54)$$

若以基本方程式代入 (53) 式, 可得

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{\alpha \alpha_2 ([\text{碱}] + \gamma)} \quad (55)$$

或用简化式代入, 可得

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{K_s}{\alpha \alpha_2 [\text{碱}]} \quad (56)$$

或者

$$\alpha\alpha_2 = \frac{K_s}{[Ca^{2+}][碱]} \quad (57)$$

这些方程式可以在不同条件下作为碳酸化合物固液平衡体系的基本计算式。

1. 碳酸盐的溶解区域

在封闭体系的碳酸钙水溶液中, 碳酸物总量为固定值, 应用(56)式可以计算各 pH 值的溶解平衡, 这时需知 C_t 或 [碱] 值。若为单纯的 $CaCO_3$ 水溶液, 则可应用(54)式计算。

实际上, 各种金属碳酸盐都可作类似计算, 若以 M^{2+} 表示金属阳离子, 可写出下式:

$$[M^{2+}] = (K_s/\alpha_2)^{0.5} \quad (58)$$

$$[M^{2+}] = K_s/\alpha\alpha_2 [碱] \quad (59)$$

并有 $-\log[M^{2+}] = 0.5pK_s - 0.5p\alpha_2$ (60) 应用此式可以绘出 $-\log[M^{2+}]$ 对 pH 的饱和平衡曲线, 从而可得到各种金属碳酸盐的溶解区域图。

图 4 为 $CaCO_3$ 、 $FeCO_3$ 、 $ZnCO_3$ 的溶解区域图, $C_t=10^{-2.5}$ 克分子/升, 在 $25^\circ C$ 时, $CaCO_3$ 的 $K_s = 4.82 \times 10^{-9}$, $pK_s = 8.32$ 。

为便利计算, 根据表 1 各值, 列出不同组合的分布系数表如表 3。

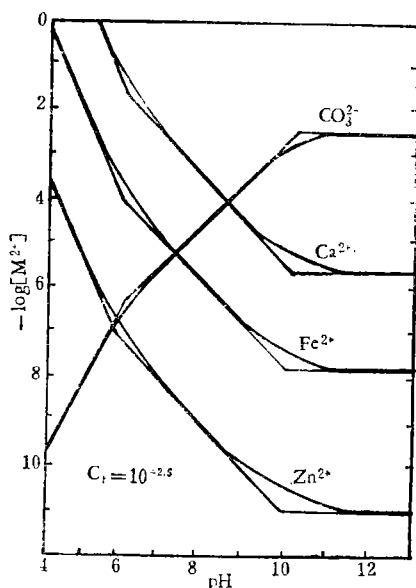


图 4 碳酸溶解区域图

【例 6】控制溶解度的沉淀物

有水, $pH = 6.8$, $[碱] = 0.1$ 毫克当量/升, 求 $FeCO_3$ 和 $Fe(OH)_2$ 两种沉淀物中何者控制 Fe^{2+} 溶解度。

查表 3, $\alpha\alpha_2 = 2.96 \times 10^{-4}$, $FeCO_3$ 的 $K_s = 3.98 \times 10^{-11}$, 应用(59)式可求此时的饱和平衡 $[Fe^{2+}]$,

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] &= 3.98 \times 10^{-11} / 2.96 \times 10^{-4} \times 10^{-4} \\ &= 1.34 \times 10^{-3} \text{ 克分子/升} \end{aligned}$$

$Fe(OH)_2$ 的 $K_s = 3.16 \times 10^{-15}$, 饱和平衡 $[Fe^{2+}]$ 为:

$$\begin{aligned} [Fe^{2+}] &= K_s/[OH^-]^2 = 3.16 \times 10^{-15} / (10^{-7.2})^2 \\ &= 7.94 \times 10^{-1} \text{ 克分子/升} \end{aligned}$$

可见此时 $FeCO_3$ 的溶解度远低于 $Fe(OH)_2$, 在溶液中会首先生成, 故成为控制 Fe^{2+} 浓度的沉淀物。

2. 水的稳定性

在水质控制技术中, 水的稳定性及其调整, 是由来已久的传统课题, 有大量研究工作, 但对此问题的碳酸平衡实质, 文献中时常并未清楚阐述, 我国某些教材中也常出现概念模糊甚至错误的叙述。

天然水和各种用水中, 若对碳酸钙处于未饱和状态, 就有继续溶解的趋势, 通常称为具有侵蚀性。若处于过饱和状态, 就趋向于产生沉淀, 称为具有沉积性。若大致处于饱和平衡状态, 则称为具有稳定性。

判断水的稳定性, 首先把易于测定的 $[Ca^{2+}]$ 作为固定值, 然后, 本可把 $[CO_3^{2-}]$ 直接作为判断指标, 但此值难以测定。历来的作法是再把 [碱] 设想为固定值, 计算出 $[CO_3^{2-}]$ 达到饱和平衡时相应的 pH 值, 称为平衡 pH_s 值, 作为水的稳定性指标。把水的实有 pH 值与 pH_s 值的差称为稳定性指数 S,

$$S = pH - pH_s \quad (61)$$

这样, 当 $S < 0$, 水有侵蚀性, 当 $S > 0$, 水有沉积性。一般认为 $S \leq \pm 0.25 \sim 0.3$ 时, 水是稳定的。

表3 分布系数表

pH	$\alpha\alpha_2$	$\alpha\alpha_0$	α_0/α_2	pH	$\alpha\alpha_2$	$\alpha\alpha_0$	α_0/α_2
4.00	4.690×10^{-1}	224.71	4.791×10^8	7.55	1.658×10^{-3}	0.06310	3.805×10
4.10	5.904×10^{-2}	178.50	3.023×10^8	7.60	1.859×10^{-3}	0.05622	3.024×10
4.20	7.434×10^{-3}	141.80	1.907×10^8	7.65	2.087×10^{-3}	0.05009	2.401×10
4.30	9.356×10^{-4}	112.60	1.203×10^8	7.70	2.339×10^{-3}	0.04462	1.907×10
4.40	1.178×10^{-5}	89.46	7.595×10^7	7.75	2.624×10^{-3}	0.03975	1.515×10
4.50	1.483×10^{-6}	71.06	4.792×10^7	7.80	2.940×10^{-3}	0.03539	1.203×10
4.60	1.867×10^{-6}	56.45	3.023×10^7	7.85	3.298×10^{-3}	0.03153	9.560
4.70	2.351×10^{-6}	44.84	1.908×10^7	7.90	3.697×10^{-3}	0.02807	7.593
4.80	2.960×10^{-6}	35.62	1.204×10^7	7.95	4.146×10^{-3}	0.02500	6.031
4.90	3.726×10^{-6}	28.29	7.594×10^6	8.00	4.648×10^{-3}	0.02227	4.792
5.00	4.689×10^{-6}	22.47	4.792×10^6	8.05	5.209×10^{-3}	0.01982	3.806
5.10	5.904×10^{-6}	17.85	3.023×10^6	8.10	5.836×10^{-3}	0.01765	3.024
5.20	7.434×10^{-6}	14.18	1.907×10^6	8.15	6.537×10^{-3}	0.01570	2.402
5.30	9.356×10^{-6}	11.26	1.204×10^6	8.20	7.327×10^{-3}	0.01398	1.908
5.40	1.178×10^{-5}	8.946	7.597×10^5	8.25	8.202×10^{-3}	0.01243	1.515
5.50	1.483×10^{-5}	7.106	4.790×10^5	8.30	9.187×10^{-3}	0.01106	1.204
5.60	1.867×10^{-5}	5.644	3.023×10^5	8.35	1.029×10^{-2}	0.9831×10^{-2}	9.559×10^{-1}
5.70	2.350×10^{-5}	4.484	1.908×10^5	8.40	1.151×10^{-2}	0.8740×10^{-2}	7.594×10^{-1}
5.80	2.959×10^{-5}	3.561	1.204×10^5	8.45	1.287×10^{-2}	0.7768×10^{-2}	6.034×10^{-1}
5.90	3.725×10^{-5}	2.829	7.594×10^4	8.50	1.440×10^{-2}	0.6902×10^{-2}	4.793×10^{-1}
6.00	4.689×10^{-5}	2.247	4.792×10^4	8.55	1.611×10^{-2}	0.6129×10^{-2}	3.805×10^{-1}
6.05	5.261×10^{-5}	2.003	3.807×10^4	8.60	1.800×10^{-2}	0.5442×10^{-2}	3.023×10^{-1}
6.10	5.904×10^{-5}	1.785	3.023×10^4	8.65	2.011×10^{-2}	0.4828×10^{-2}	2.401×10^{-1}
6.15	6.625×10^{-5}	1.591	2.401×10^4	8.70	2.245×10^{-2}	0.4282×10^{-2}	1.907×10^{-1}
6.20	7.423×10^{-5}	1.420	1.908×10^4	8.75	2.505×10^{-2}	0.3795×10^{-2}	1.515×10^{-1}
6.25	8.337×10^{-5}	1.263	1.515×10^4	8.80	2.793×10^{-2}	0.3362×10^{-2}	1.204×10^{-1}
6.30	9.336×10^{-5}	1.126	1.204×10^4	8.85	3.114×10^{-2}	0.2977×10^{-2}	9.560×10^{-2}
6.35	1.050×10^{-4}	1.003	9.559×10^3	8.90	3.467×10^{-2}	0.2633×10^{-2}	7.594×10^{-2}
6.40	1.178×10^{-4}	0.8943	7.594×10^3	8.95	3.857×10^{-2}	0.2327×10^{-2}	6.032×10^{-2}
6.45	1.322×10^{-4}	0.7971	6.032×10^3	9.00	4.288×10^{-2}	0.2055×10^{-2}	4.792×10^{-2}
6.50	1.482×10^{-4}	0.7103	4.792×10^3	9.10	5.281×10^{-2}	0.1597×10^{-2}	3.024×10^{-2}
6.55	1.664×10^{-4}	0.6331	3.805×10^3	9.20	6.471×10^{-2}	0.1234×10^{-2}	1.907×10^{-2}
6.60	1.866×10^{-4}	0.5643	3.024×10^3	9.30	7.882×10^{-2}	0.9488×10^{-3}	1.204×10^{-2}
6.65	2.095×10^{-4}	0.5031	2.401×10^3	9.40	9.534×10^{-2}	0.7241×10^{-3}	7.595×10^{-3}
6.70	2.350×10^{-4}	0.4482	1.907×10^3	9.50	1.144×10^{-1}	0.5481×10^{-3}	4.791×10^{-3}
6.75	2.636×10^{-4}	0.3994	1.515×10^3	9.60	1.360×10^{-1}	0.4110×10^{-3}	3.022×10^{-3}
6.80	2.959×10^{-4}	0.3561	1.203×10^3	9.70	1.599×10^{-1}	0.3050×10^{-3}	1.907×10^{-3}
6.85	3.319×10^{-4}	0.3173	9.559×10^2	9.80	1.859×10^{-1}	0.2238×10^{-3}	1.204×10^{-3}
6.90	3.722×10^{-4}	0.2827	7.595×10^2	9.90	2.115×10^{-1}	0.1621×10^{-3}	7.594×10^{-4}
6.95	4.178×10^{-4}	0.2520	6.032×10^2	10.00	2.420×10^{-1}	0.1160×10^{-3}	4.793×10^{-4}
7.00	4.685×10^{-4}	0.2245	4.791×10^2	10.10	2.707×10^{-1}	0.8183×10^{-4}	3.023×10^{-4}
7.05	5.258×10^{-4}	0.2002	3.806×10^2	10.20	2.989×10^{-1}	0.5702×10^{-4}	1.908×10^{-4}
7.10	5.899×10^{-4}	0.1783	3.023×10^2	10.30	3.259×10^{-1}	0.3923×10^{-4}	1.204×10^{-4}
7.15	6.614×10^{-4}	0.1589	2.402×10^2	10.40	3.510×10^{-1}	0.2665×10^{-4}	7.593×10^{-5}
7.20	7.423×10^{-4}	0.1416	1.907×10^2	10.50	3.730×10^{-1}	0.1792×10^{-4}	4.792×10^{-5}
7.25	8.324×10^{-4}	0.1261	1.515×10^2	10.60	3.942×10^{-1}	0.1192×10^{-4}	3.024×10^{-5}
7.30	9.336×10^{-4}	0.1123	1.203×10^2	10.70	4.123×10^{-1}	0.7863×10^{-5}	1.907×10^{-5}
7.35	1.048×10^{-3}	0.1002	9.559×10	10.80	4.277×10^{-1}	0.5148×10^{-5}	1.204×10^{-5}
7.40	1.175×10^{-3}	0.08925	7.595×10	10.90	4.409×10^{-1}	0.3348×10^{-5}	7.594×10^{-6}
7.45	1.318×10^{-3}	0.07951	6.031×10	11.00	4.518×10^{-1}	0.2165×10^{-5}	4.791×10^{-6}
7.50	1.478×10^{-3}	0.07083	4.791×10				

从(43)式可以求得饱和平衡时的 $[H^+]$,

$$[H^+] = \frac{K_2[Ca^{2+}]}{K_s} \left(\frac{[碱]}{1 + 2K_2/[H^+]} \right) \quad (62)$$

进一步简化可得,

$$pH_s = pK_2 - pK_s - \log[Ca^{2+}] - \log[碱] \quad (63)$$

此式是传统的平衡 pH_s 值计算式,有时再加含盐量校正,并有各种算图。

若应用本文提出的(57)式,由 α_2 值在表3中查得相应 pH 值即为 pH_s ,比历来的计算式和图表都要简便,即:

$$pH_s = f(\alpha_2) = f(K_s/[Ca^{2+}][碱]) \quad (64)$$

3. 水质稳定调整

当水具有侵蚀性或沉积性时,在水质处理中常进行稳定调整,其实质是使 $[CO_3^{2-}]$ 调整到接近饱和平衡值而使水具有稳定性。通常采取的方法主要有两类:(1)向水中通入或散出 CO_2 ,按表2,此时总碱度并不变化。把现有 pH 调整到 pH_s 值,需调整的 CO_2 量应等于碳酸物总量的差值。(2)投加酸碱药剂。药剂用量与酸化或碱化时同样方法计算。由于总碱度会随着 pH 调整而改变,调整的最终目标不再是原来计算的 pH_s 值,而应是与调整后的总碱度及碳酸物总量相适应的 pH 值,一般以 pH_s^* 表之。

如果投加的药剂不是碳酸盐,也不含 Ca^{2+} 离子,则碳酸物总量将保持不变,并且,饱和平衡时的 $[CO_3^{2-}]$ 也是固定值,故有:

$$K_s = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}]^* = [Ca^{2+}]C_t\alpha_2^* \quad (65)$$

式中的 $[CO_3^{2-}]^*$ 及 α_2^* 都是调整后达到饱和平衡时的数值,由 α_2^* 查表可求此时的 pH_s^* 值,

$$pH_s^* = f(\alpha_2^*) = f(K_s/[Ca^{2+}]C_t) \quad (66)$$

若碱化时投加药剂是碳酸盐如 Na_2CO_3 或钙盐如 $Ca(OH)_2$,则 C_t 或 $[Ca^{2+}]$ 将会增大,使 pH_s^* 有所降低而药剂需量减少。若需精确计算,可用试算渐近法由(66)式求出 pH_s^* 值。

欧美及苏联文献中进行此类计算,常使

用繁杂得多的公式和图表,此处不再评述。

【例7】 稳定调整计算

有水, $pH = 6.8$, $[碱] = 0.4$ 毫克当量/升, $[Ca^{2+}] = 0.7$ 毫克离子/升, $t = 25^\circ C$, 进行稳定调整。

根据(64)式,计算查出 pH_s

$$\begin{aligned} \alpha_2 &= 4.82 \times 10^{-9} / 7 \times 10^{-4} \times 4 \times 10^{-4} \\ &= 1.721 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

查表3,相应的 $pH_s = 8.58$ 。由(61)式, $S = 6.8 - 8.58 = -1.78$,故水具有侵蚀性。

若从水中散除 CO_2 提高 pH 值,其量应为两种情况下的 C_t 差值。由表1查 α 值,

$$\begin{aligned} \Delta C_t &= (\alpha - \alpha')[碱] = (1.356 - 0.9885) \\ &\times 4 \times 10^{-4} = 0.147 \text{ 毫克分子/升} \end{aligned}$$

$$\Delta[CO_2] = 44 \times 0.147 = 6.47 \text{ 毫克/升}$$

若投加 $NaOH$ 碱化,需求 pH_s^* 值,由(66)式,

$$\begin{aligned} \alpha_2^* &= 4.82 \times 10^{-9} / 7 \times 10^{-4} \times 1.356 \times 4 \\ &\times 10^{-4} = 1.269 \times 10^{-2} \end{aligned}$$

查表3,得相应的 $pH_s^* = 8.44$, $\alpha' = 0.9954$,由(48)式可求加碱量,

$$\begin{aligned} \Delta C_b &= -(1 - 1.356/0.9954) \times 4 \times 10^{-4} \\ &= 0.145 \text{ 毫克当量/升} \end{aligned}$$

六、溶液与大气平衡体系

溶液与大气之间可以进行 CO_2 交换时,称为开放体系,比封闭体系更接近真实状况。

大气中 CO_2 含量从农村地区的0.03%到工业区的0.1%,一般环境计算中常取其大气分压 $p_{CO_2} = 10^{-3.5} = 3.16 \times 10^{-4}$ 大气压($25^\circ C$)。达到平衡时,溶液中溶解 CO_2 量按亨利定律,

$$[H_2CO_3] = K_H p_{CO_2} \quad (67)$$

式中 K_H 为亨利常数, $25^\circ C$ 时为 $33.8 \times 10^{-3} \approx 10^{-1.5}$,

$$\begin{aligned} [H_2CO_3] &= 10^{-1.5} \times 10^{-3.5} = 10^{-5} \text{ 克分子/升} \\ &= 0.44 \text{ 毫克 } CO_2/\text{升} \end{aligned}$$

在 p_{CO_2} 及 K_{H} 均不变时, 此值应为固定常数. 实际在许多开放的水质系中, 溶解 CO_2 都远高于此值, 呈过饱和状态, 可达 10—30 毫克 CO_2 /升. 这是由于溶液与大气之间建立碳酸平衡往往需若干小时.

应用分布系数法和基本方程式, 可得:

$$C_t = \frac{1}{\alpha_0} [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{1}{\alpha_0} K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2} \quad (68)$$

$$C_t = \frac{1}{\alpha_0} K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2} = \alpha ([\text{碱}] + \gamma) \quad (69)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{K_1}{[\text{H}^+]} K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_0} K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2} \quad (70)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2} K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2} = \frac{\alpha_2}{\alpha_0} K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2} \quad (71)$$

由此可知, 在一定温度下达到平衡时, 开放体系中 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 为固定值, 而 C_t 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 都随溶液 pH 值变化. $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 与 pH 成直线关系, 斜率分别为 1 和 2. 在 pH 值一定时, 溶液中所有碳酸化合态均为定值, 其浓度分布可见图 5.

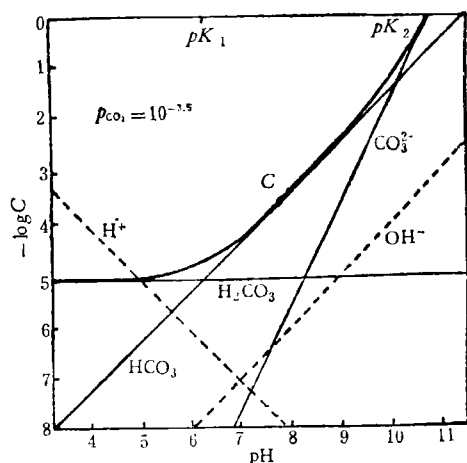


图 5 开放体系的碳酸平衡

1. 开放体系的 pH 值和化合态

在开放体系中, 若已知大气分压 p_{CO_2} , 即可计算出 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, 但若再求 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 等, 还要知道溶液 pH, 这可由总碱度求定. 在符合简化式条件时,

$$C_t = \frac{K_{\text{H}} p_{\text{CO}_2}}{\alpha_0} = \alpha [\text{碱}] \quad (72)$$

$$\alpha \alpha_0 = [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{碱}] \quad (73)$$

由表 3 中可按 $\alpha \alpha_0$ 值查得相应的 pH 值.

[例 8] 开放体系化合态计算

若大气 $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ 大气压, 水的 $[\text{碱}] = 2$ 毫克当量/升, 求各种碳酸化合态.

由 (67) 式, $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-5}$ 克分子/升,

$\alpha \alpha_0 = 10^{-5} / 2 \times 10^{-3} = 5 \times 10^{-3} = 0.005$
查表得 $\text{pH} = 8.63$, 并知 $\alpha_0 = 0.5138 \times 10^{-2}$,

$\alpha_1 = 0.9753$, $\alpha_2 = 1.951 \times 10^{-2}$, 故有
 $[\text{HCO}_3^-] = 10^{-5} \times 0.9753 / 0.5138 \times 10^{-2}$
 $= 1.898$ 毫克当量/升

$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-5} \times 1.951 \times 10^{-2} / 0.5138$
 $\times 10^{-2} = 0.038$ 毫克当量/升

2. 光合作用

水生植物在光合作用中吸收溶解 CO_2 , 相应降低 C_t . 这时, 由于 CO_2 气体交换缓慢, 一般仍按封闭体系处理. 根据表 2, 溶液中总碱度保持不变而 pH 相应升高.

[例 9] CO_2 的消耗

有地面水, $[\text{碱}] = 0.85$ 毫克当量/升, 由于藻类光合作用, 使 pH 值由 9.0 上升为 9.5, 求消耗的 CO_2 量.

由表 2 查得各 α 和 γ 值, 代入基本方程式

$$C_t(\text{pH} 9.0) = 0.9592 (0.85 - 0.01) = 0.8057$$

$$C_t(\text{pH} 9.5) = 0.8862 (0.85 - 0.032) = 0.7249$$

$$\Delta[\text{CO}_2] = \Delta C_t = 0.0808 \text{ 毫克分子/升}$$

3. 曝气法

除铁、除锰、除气、稳定等水处理过程, 常以各种方式实行曝气. 由水中散除过饱和的 CO_2 , 随之提高 pH 值. 不过这时通常并不能达到平衡状态, 可按封闭体系计算, 类似于例 9. 有时需按开放体系考虑, 类似例 8 的方法, 举例从略.

七、气-液-固三相平衡体系

在环境水化学中, 有时需考虑溶液、大气和沉淀物的三相碳酸平衡. 理论上, 这种体系是最普遍的真实体系, 但实际上, 水质系时

常处于溶解 CO_2 的过饱和状态, 仍按封闭体系计算. 只在少数特殊情况下, 才按三相平衡体系处理.

由气液平衡式 (71) 和固液平衡式 (53), 可以得到:

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{\alpha_0}{\alpha_2} \frac{K_s}{K_{\text{HPCO}_2}} = \frac{\alpha_0}{\alpha_2} \frac{K_s}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (74)$$

可以作为三相碳酸平衡的基本计算式. 它说明在一定的相分压 p_{CO_2} 下, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ 为固定值, 而对应每一 pH 值, 有一定的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 值, 同时有固定的饱和平衡 $[\text{Ca}^{2+}]$ 值. 反过来, 对一定的 $[\text{Ca}^{2+}]$ 有固定的饱和平衡 pH 值, 也就是开放体系的 pH_s 值, 由 α_0/α_2 可查表得到,

$$\frac{\alpha_0}{\alpha_2} = \frac{K_{\text{HPCO}_2} [\text{Ca}^{2+}]}{K_s} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3] [\text{Ca}^{2+}]}{K_s} \quad (75)$$

$$\text{pH}_s = f(\alpha_0/\alpha_2) \quad (76)$$

对这种体系加入酸碱进行 pH 调整时, 若用 HCl 或 NaOH 等, 则调整目标就是 pH_s 值. 若用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 或 Na_2CO_3 等, 会使溶液中 $[\text{Ca}^{2+}]$ 或 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 发生变化, 可根据情况灵活运用以上计算式, 在必要时采取试算法求解.

[例 10] 三相平衡计算

有水, $\text{pH} = 8.0$, $[\text{碱}] = 1.67$ 毫克当量/升, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.30$ 毫克分子/升. 若转为开放体系, 求其最终状态.

当水处于封闭体系, 其饱和平衡 $[\text{Ca}^{2+}]$ 值由 (56) 式计算, $\alpha\alpha_2 = 4.648 \times 10^{-3}$,

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4.82 \times 10^{-9}}{4.648 \times 10^{-3} \times 1.67 \times 10^{-3}} = 0.621 \times 10^{-3} \text{ 克分子/升}$$

因 $0.621 > 0.30$, 故体系处于未饱和状态.

当体系对大气开放, 其 pH 由 (73) 式计算,

$$\alpha\alpha_0 = 10^{-5}/1.67 \times 10^{-3} = 0.5988 \times 10^{-2}$$

查表 3 可得 $\text{pH} = 8.56$, 较原来升高. 此时饱和平衡 $[\text{Ca}^{2+}]$ 值再由 (56) 式计算, $\alpha\alpha_2 = 1.6465 \times 10^{-2}$,

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{4.82 \times 10^{-9}}{1.6465 \times 10^{-2} \times 1.67 \times 10^{-3}} = 0.175 \times 10^{-3}$$

因 $0.175 < 0.30$, 故体系处于过饱和状态.

现在计算发生 CaCO_3 沉淀后的情况. 沉淀前的 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 由 (71) 式计算, $\alpha_0/\alpha_2 = 0.3635$,

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 10^{-5}/0.3635 = 0.275 \times 10^{-4}$$

设达到平衡时的沉淀量为 x , 可由下式计算,

$$([\text{Ca}^{2+}] - x)([\text{CO}_3^{2-}] - x) = K_s \quad (77)$$

可由试算法求出 $x = 0.0108 \times 10^{-3}$. 平衡时将有:

$$[\text{Ca}^{2+}] = 0.30 \times 10^{-3} - 0.0108 \times 10^{-3} = 0.2892 \times 10^{-3} \text{ 克分子/升}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 0.275 \times 10^{-4} - 0.0108 \times 10^{-3} = 0.0167 \times 10^{-3} \text{ 克分子/升}$$

即沉淀后的浓度. 再由 (71) 式可求得:

$$\alpha_0/\alpha_2 = 10^{-5}/0.0167 \times 10^{-3} = 0.5988$$

查表可得溶液的最终 pH 值为 8.45

参 考 文 献

- [9] Langelier, W. F., Jour. Amer. Water Works Assoc., 28, 1500 (1936).
- [10] Dye, J. F., Jour. Amer. Water Works Assoc., 44, 356 (1952).
- [11] Апелъцин, И. Э., Исследования по водоподготовке, 25-37 (1959).
- [12] Deffeyes, K. S., Limnology and Oceanography, 10, 412 (1965).
- [13] Trussell, R. R. and Thomas, J. F., Jour. Amer. Water Works Assoc., 63, 49 (1971).
- [14] Kemp, P. H., Water Research, 5, 297, 413, 611, 735, 933 (1971).
- [15] 三木晖一郎, 水道协会杂志, No. 464, 19 (1973).
- [16] Perières, J., Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, No. 386, 22(1976).
- [17] 哈尔滨建筑工程学院给排水教研室, 地下水除铁, 中国建筑工业出版社 (1977).