

# 循环水在不同浓缩倍数时总碱度的变化规律

曾建平 孙俊 夏明珠 雷武 王风云  
(南京理工大学工业化学研究所, 江苏 南京 210094)

**摘要** 为了对循环水的总碱度进行比较准确地监测和控制, 在碳酸盐系统中, 从化学热力学角度总结出一个总碱度与 pH 值的关系。根据不同水质标准自配置水样, 采用鼓泡法, 可测出冷却水在不同浓缩倍数下的总碱度和 pH 值。

**关键词** 循环冷却水 总碱度 浓缩倍数

水的碱度是指水中含有能接受  $H^+$  的物质的量<sup>[1,2]</sup>, 它是衡量循环水的质量指标之一, 直接关系到整个循环水系统的正常运行。由于考虑到水中的各种离子种类繁多, 而且各种离子之间的关系复杂, 因此目前对水中的平衡碱度预测大都是经验式, 如美国 BETZ 公司的水循环经验数据和日本的林木静夫经验<sup>[3,4]</sup>, 这些经验式。存在一定的局限性。

为了简化起见, 本实验不考虑各种水垢的生成和腐蚀等。根据不同水质, 用蒸馏水、 $Na_2CO_3$  溶液和  $NaHCO_3$  溶液自配水样。从理论和实验两方面, 对平衡碱度进行预测。引用一些文献的数据, 通过计算机拟合函数, 进行理论推导, 提出一些经验式和理论式。

## 1 理论

### 1.1 浓缩后的自然 pH 值

如果在循环冷却水中加酸调节 pH 值, 则其 pH 值是人为的和循环水的浓缩倍数没有关系。如果浓缩的循环水的 pH 值不进行人为调节, 而任其自然变化, 则称自然 pH 值。本文主要研究浓缩后的自然 pH 值。自然 pH 值随着浓缩倍数增加而升高。其原因是水中的碱度因浓缩而增加了, 碱度升高使 pH 值升高<sup>[4,5]</sup>。

### 1.2 浓缩后水中平衡碱度的计算<sup>[4]</sup>

碳酸各级的平衡反应如下:



A 法 按碳酸平衡理论计算。设水中碳酸化合物总量为  $c_t$ ,  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  为  $HCO_3^-$  和  $CO_3^{2-}$  在碳酸化合物总量比例, 碳酸的一级和二级离解平衡常数如下:

$$K_1 = [H^+][HCO_3^-]/[H_2CO_3]$$

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

总碱度的定义:

$$M = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

由于循环水的温度大致不变, 当水的 pH 值确定之后, 可根据碳酸盐分配系数和碳酸盐总量计算总碱度  $M$ 。循环水 pH 值在 6~9 时:

$$M = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] = (\alpha_1 + 2\alpha_2)c_t$$

令  $\alpha = \alpha_1 + 2\alpha_2$ , 则  $M = \alpha c_t$ 。假定  $c_t$  不变, 则有

$$M_{后} = M_{前} \alpha_{后} / \alpha_{前}$$

式中  $M_{后}$ 、 $M_{前}$  —— 浓缩或调 pH 值前、后的总碱度;  
 $\alpha_{后}$ 、 $\alpha_{前}$  —— 浓缩或调 pH 值前、后的 pH 值系数, 可查表。

这种方法的前提是水样中碳酸盐总量  $c_t$  不变, 敞开式循环冷却系统中的二氧化碳因逸出有损失,  $c_t$  降低了, 所以此法不是用于敞开式系统。

B 法 根据亨利定律计算。水与大气进行交换时, 水中二氧化碳的平衡由空气中二氧化碳的分压  $P_{CO_2}$  决定。即  $[H_2CO_3] = K_h P_{CO_2} = c_t \alpha_0$ ,  $K_h$  为亨利系数, 则有

$$M = K_h P_{CO_2} \alpha / \alpha_0$$

此式理论上虽合理, 但  $P_{CO_2}$  需根据经验确定。有关文献介绍, 农村中可取 0.03%, 城市中可取 0.06%, 工业区可取 0.1%, 相差幅度大, 实际上无法算准。

C 法 根据游离  $CO_2$  量计算。

$$pH = \lg(0.88 M / CO_2 \text{ 含量}) + 6.35$$

此式由于二氧化碳量也需根据经验确定, 故实际上也难算准。

D法 根据 pH—M 经验曲线计算。据介绍引用较广的 Kunz 曲线适用于 pH=14.3~8.3, 可靠度为 90%。该曲线可换算为下式。

$$\lg M = 0.619\text{pH} - 2.663$$

由以上方法看, 循环水的总碱度 M 均与 pH 值有相应的关系。B、C 及 D 法中 pH 值均与 lgM 成直线关系。这在理论上是正确的。按碳酸盐的一级平衡系数推算, pH 值可写成:

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

由于循环水的 pH 值在 6~9 时,  $M \approx [\text{HCO}_3^-]$ , 所以 pH 值于 lgM 应该是直线关系。但按 B、C 及 D 法计算的结果相差很多。

E 法 按补充水的硬度和碱度的不同, 对第 I 类型水(中硬、中碱及低碱软水), 有一个比较准确的总碱度 M 计算式如下:

$$\lg M = 0.629\text{pH} - 3.027$$

## 2 实验

本实验的主要操作步骤是: 首先参照循环冷却水水质标准, 以 1 mol/L NaHCO<sub>3</sub> 和 1 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 配制总碱度不一样的水样(即补水), 在 50℃ 恒温下, 对各水样进行回流, 并同时鼓泡 4 h 以上, 直至体系与大气达平衡, 然后去掉回流装置, 继续鼓泡浓缩。运用 0.020 0 mol/L 盐酸标准溶液滴定不同浓缩倍数(通过浓缩时 Cl<sup>-</sup> 浓度的变化来确定浓缩倍数 N,  $N = C_{\text{循}}/C_{\text{补}}$ ) 下的总碱度(以甲基橙为指示剂), 并且用精密 pH 计测定不同浓缩倍数的 pH 值。

## 3 实验结果分析

### 3.1 循环水总碱度与浓缩倍数的关系

在整个实验中, 总碱度是随着浓缩倍数提高而增加的。但是因在敞开式循环冷却水系统中, 部分碳酸盐碱度分解为二氧化碳溢出, 故循环水在自然 pH 值时的总碱度不等于浓缩倍数乘补充水的碱度, 而是小于它。见表 1。

表 1 循环水总碱度差值与浓缩倍数

浓缩倍数	1.00	1.29	1.59	1.70	1.83	1.85	1.96	2.01
碱度差值	0	0.730	1.177	0.876	1.132	1.402	1.716	2.059

补水总碱度: 1.002 mmol/L, pH 值: 7.6)

其中, 碱度差值  $\Delta M$  为循环水的总碱度与补水

的总碱度之差。单位: mmol/L。由表中的数据拟合得碱度差值与浓缩倍数的关系式  $\Delta M = 7.0935N^3 - 31.715N^2 + 47.463N - 22.862$  (N 为浓缩倍数)。另取一组数据进行分析, 见表 2。

表 2 循环水总碱度差值与浓缩倍数

浓缩倍数	1.00	1.27	1.62	1.75	1.93	1.96	1.97	2.01
碱度差值	0	0.76	1.329	1.540	1.803	1.906	2.01	2.401

(补水总碱度: 1.952 mmol/L, pH 值 7.8)

碱度差值  $\Delta M$  为循环水的总碱度与补水的总碱度之差。单位: mmol/L。同样对表中数据拟合有经验关系式:

$$\Delta M = 2.4903N^3 - 11.465N^2 + 19.12N - 10.144$$
 (N 为浓缩倍数)。

### 3.2 循环水总碱度 M 与 pH 值的关系

BETZ 公司的曾介绍过该公司收集的数据, 数据见表 3<sup>[4]</sup>。

表 3 BETZ 公司的 pH—M 对应数据

pH 值	5.8	6.3	6.6	6.8	7.0	7.6	8.0	8.4
M/CaCO <sub>3</sub> /mg·L <sup>-1</sup>	10	25	35	60	80	100	120	180

对数据拟合得到循环水与 pH 值之间的关系:  $M = 3E - 0.5\text{pH}^{7.247}$  (M: 循环水总碱度, E: 底数为 10 的表示法)。可知循环水的总碱度 M 与 pH 值之间存在着幂次关系, M 与 lgM 成线性关系, 不过这在理论上是正确的。

试验结果: 试验的补水属于第 I 类补水<sup>[4]</sup>, 现把实验所得结果与前人的经验计算式  $\lg M = 0.629\text{pH} - 3.027$  所得结果比较如表 4 所示。

表 4 结果比较

循环水 pH 值	实验值	M / (mmol/L) lgM = 0.629pH - 3.027 计算值
8.2	2.774	2.700
8.3	3.081	3.120
8.4	3.759	3.620
8.6	4.818	4.820
8.8	6.232	6.440
8.9	7.483	7.440
9.0	8.505	8.620
9.2	11.789	11.50

## 4 结论

对于一个给定的补水水样, 在浓缩倍数为 1~

# 乙氧基改性磷脂的研究

田志茗

(齐齐哈尔大学化学与化工学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**摘要** 以合成的溴代磷脂为中间体,  $\omega$ - $\text{NH}_2-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$  为亲水性基团, 合成了具有不同聚合度的系列乙氧基改性磷脂, 借助红外光谱、 $^{13}\text{C}-\text{NMR}$ 、 $^1\text{H}-\text{NMR}$  等手段确定了产物的结构。测定了乙氧基改性磷脂的表面物理性能。实验表明, 乙氧基化磷的乳化力、分散力都好于未改性磷脂。

**关键词** 磷脂 改性 合成 表面性能

对磷脂的改性研究, 国外起步较早, 20世纪70年代就有文献报道, 如磷脂的乙酰化、羟化、甲基化、伯氨基的烷氧化改性<sup>[1~4]</sup>等。大豆磷脂的HLB值较低, 亲水性较差, 使其在实际中的应用受到限制。聚乙二醇是一种良好的亲水性基团, 利用化学法在磷脂分子中引进不同聚合度的乙氧基基团, 制备出系列亲水性乙氧基改性磷脂, 以满足各种需要。

## 1 实验

### 1.1 原理

磷脂是一种复脂, 它是由卵磷脂、脑磷脂、肌醇磷

脂、丝氨酸磷脂组成的复杂混合物。利用磷脂分子中脂肪酸链的不饱和键与N-溴代琥珀酰亚胺反应<sup>[5]</sup>, 制得溴代磷脂活性中间体, 再进一步与不同聚合度的聚乙二醇氨基单取代物反应, 合成系列乙氧基改性磷脂OP<sub>2</sub>-200、OP<sub>2</sub>-400、OP<sub>2</sub>-600、OP<sub>2</sub>-1000。

### 1.2 仪器与设备

实验所用大豆磷脂产于齐齐哈尔市三泰公司, 聚乙二醇氨基取代物按文献[6]方法合成。其它试剂均为化学纯。

红外光谱仪(PE-783, 美国)

核磁共振波谱仪(BrukerAC-200P, 瑞士)

2.01时, 其循环水的总碱度随浓缩倍数的升高而增大; 而pH值在8.2~9.2之间波动, 整体随浓缩倍数的升高成上升趋势。

### 参考文献

- [1] 齐冬子. 工业水处理, 1994, 14(3): 3~8  
[2] 于长海. 工业水处理, 1993, 13(4): 12~13

- [3] 龙荷云. 循环冷却水处理(第三版). 南京, 江苏科学出版社, 2001: 267~269  
[4] 齐冬子. 敞开式循环冷却水系统的化学处理. 北京, 化学工业出版社, 2001: 58~74  
[5] Kuns R. G., Yen A. F., Hess T. C. Chemical Engineering, 1977, 84(16): 61~71

(收稿日期 2003-08-18)

## Changing Rules of Total Alkalinity of Recirculating Water Under Different Concentration Ratios

Zeng Jianping Sun Jun Xia Mingzhu Lei Wu Wang Fengyun

(Industrial Chemistry Institute, NUST, Nanjing 210094)

**Abstract** In order to monitor and control total alkalinity of cooling water accurately, in carbonate system, a relationship between the total alkalinity and pH can be summed up from chemical thermodynamics. Water samples can be made up according to different water qualities. By bubbling, the total alkalinity and pH may be measured under different concentration ratios in cooling water.

**Key words** circulatory cooling water total alkalinity concentration ratio