

两级反渗透系统加碱调节 pH 值的分析

莫庆时

(广州半导体材料研究所,广东 广州 510610)

摘要:本文根据水中碳酸平衡原理分析了反渗透系统产水 pH 值的变化,得出 pH 值下降量等于系统对 HCO₃⁻ 透过率的负对数的结果,并导出了在两级反渗透系统中加碱调节 pH 值至 8.3 加碱量的计算公式,可供系统设计和调试参考。

关键词:两级反渗透系统;pH 值调节;加碱量控制

中图分类号:TQ028.8

文献标识码:B

文章编号:1000-3770(2005)06-0079-02

本文分析了反渗透装置产水 pH 值的变化,及加碱调节 pH 值的控制计算。

1 反渗透产水 pH 值的变化

一般来说,大多数天然水的 pH 值受碳酸平衡的影响,每一个 pH 值都与水中碳酸物质化学平衡的浓度比例相对应。自来水、地表水及地下水的 pH 值一般在 6~8 之间,水中只有 CO₂ 和 HCO₃⁻;反渗透装置将进水的 HCO₃⁻ 大部分去除,而 CO₂ 保留下来;与进水相比反渗透系统的产水的碳酸物质中 HCO₃⁻ 浓度比例下降,由此产水的 pH 值也相应降低。由于水中未离解碳酸浓度只有水中溶解 CO₂ 浓度的千分之一左右,故可以把水中溶解的 CO₂ 含量作为游离碳酸的总量。按碳酸一级平衡式得原水的 pH 值表达式为:

$$pH = PK_1 - \log [CO_2] + \log [HCO_3^-]$$

式中[CO₂]、[HCO₃⁻]为原水游离二氧化碳及重碳酸根的浓度,在 pH < 8.3 范围,原水只有单独的重碳酸盐碱度,则 [HCO₃⁻] = [碱]。上式可表示为:

$$pH = PK_1 - \log [CO_2] + \log [碱]$$

反渗透装置去除了 HCO₃⁻, 碳酸化合物总量与总碱度均有同样数量的减少,而游离 CO₂ 则基本保持不变。则产水的 pH 值 pH' 为:

$$pH' = PK_1 - \log [CO_2] + \log [碱']$$

式中[碱']为产水的碱度,即产水的重碳酸根浓度, pH 降低值可表示为:

$$\Delta pH = pH - pH' = \log [碱] - \log [碱'] = \log \frac{[碱]}{[碱']}$$

如反渗透系统对 HCO₃⁻ 的透过率为 S_{HCO₃⁻}, 则

$$[碱'] = S_{HCO_3^-} [碱]$$

可得:

$$\Delta pH = \log \frac{1}{S_{HCO_3^-}} = -\log S_{HCO_3^-} \quad (1)$$

(1)式表明,原水经过反渗透系统 pH 值下降量 ΔpH 等于系统对 HCO₃⁻ 透过率的负对数。

系统 HCO₃⁻ 的透过率越小, ΔpH 越大;而透过率越大, ΔpH 越小。要注意的是, HCO₃⁻ 的透过率不是膜元件对 HCO₃⁻ 的透过率,而是系统的 HCO₃⁻ 透过率。而且反渗透对一价离子的脱除率要比高价离子低,因此系统对 HCO₃⁻ 透过率要比系统的盐透过率稍大。再者,纯水的导电性能差,纯水的 pH 值测试较为困难,一些 pH 计的生产厂商提供专门测量纯水 pH 值的专用探头,如美国 SIGNET 公司的 2716DI 探头 (<100μs/cm), 美国 METTLER TOLEDO 公司的 336-110 探头 (<50μs/cm)。2716DI 探头其盐桥 KCl 浓度与普通的 pH 测量探头盐桥的 KCl 浓度不一样,使用普通的 pH 测量探头测定纯水的 pH 值将会引起较大的误差。为避免空气中 CO₂ 对测量的影响,纯水 pH 测量需采用在线动态法。

上述讨论中,作了一些近似性假设,如忽略水的

收稿时期:2004-05-24

作者简介:莫庆时(1945-),男,毕业于华南理工大学,高级工程师;联系电话:020-87222754;E-xk11ly@1cn.com

离解, 不考虑碳酸二级平衡, 离子活度系数均为 1。以此为基础做出 pH 值变化的估算, 基本上可满足水处理工程实践的需要。由(1)式算出的 ΔpH 值与实测结果基本相符。

2 加碱 pH 值调节计算

一级反渗透产水的 pH 值通常在 4.8 ~ 7 的范围, 在 $\text{pH} < 8.3$ 的条件下水体只考虑碳酸一级电离平衡。则一级反渗透产水的 pH 值可表示为:

$$\text{pH}' = \text{PK}_1 - \log [\text{CO}_2] + \log [\text{碱}']$$

如向一级反渗透产水加入的 NaOH 摩尔浓度为 ΔB , 则发生化学反应如下:



水中有 ΔB 摩尔的游离二氧化碳转化为 HCO_3^- , 此时加碱后的 pH 值 pH'' 为:

$$\text{pH}'' = \text{PK}_1 - \log \frac{[\text{CO}_2] - \Delta B}{[\text{碱}'] + \Delta B}$$

则

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}'' - \text{pH}' = \log \frac{([\text{碱}'] + \Delta B)[\text{CO}_2]}{([\text{CO}_2] - \Delta B)[\text{碱}']}$$

代入 $[\text{CO}_2] = \frac{[\text{H}^+][\text{碱}']}{K_1}$, 并整理可得到:

$$\Delta B = \frac{[\text{碱}'](10^{\Delta\text{pH}} - 1)}{1 + K_1 10^{\text{pH} + \Delta\text{pH}}} \quad (2)$$

重碳酸盐碱度单位为 mmol/L。从(2)式可见, 水体的 pH 上升 ΔpH 所加入的 NaOH 量与水体的碱度成正比。天然水体中各种来源的碳酸化合物在水中构成一个复杂的缓冲系统, 有减缓外加酸、碱引起的 pH 值急剧变化的作用。而反渗透装置的产水溶解总固体 (TDS) 量很小, 重碳酸根大部分已去除, 碱度低, 缓冲能力较低。

在 $\text{pH} = 8.3$ 时, 水中的游离 CO_2 含量仅占碳酸

化合物总量的 1%, 也即水中的游离 CO_2 已基本转化成 HCO_3^- , 因此两级反渗透加 NaOH 的调节 pH 的终点定在 $\text{pH} = 8.3$ 是合理的。实践表明, 第二级反渗透进水的 pH 在 8.3 左右, 两级反渗透系统的产水电导率达到最低值。再加大 NaOH 的投入量, 第二级反渗透进水的 pH 继续上升, 产水的电导率反而增大。将 $\text{pH} = 8.3$ 代入(2)式可得:

$$\Delta B = \frac{[\text{碱}'](10^{\Delta\text{pH}} - 1)}{1 + K_1 10^{8.3}} = \alpha [\text{碱}] \quad (3)$$

式中: $\alpha = \frac{(10^{\Delta\text{pH}} - 1)}{1 + K_1 10^{8.3}}$, 称 pH 增量系数。

通过计算将 ΔpH 对应 α 的数值列成下表 1。由表可见, 一级反渗透产水的 pH 值越低, ΔpH 越大, 加碱量也越大。

表 1 ΔpH 与 α 值的关系

一级 RO 产水 pH 值	4.8	5.2	5.6
ΔpH	3.5	3.1	2.7
α	35.21	14.01	5.57
一级 RO 产水 pH 值	6	6.4	6.8
ΔpH	2.3	1.9	1.5
α	2.21	0.87	0.34

在系统设计时一级反渗透产水的 pH 值及碱度可通过反渗透膜生产厂商提供的设计软件计算得出, 而在系统调试时 pH 值及碱度可在现场测得。如两级反渗透系统进水的 $\text{pH} = 7.36$, HCO_3^- 浓度为 6.5 mmol/L。一级反渗透产水的 pH 为 5.9, 而 HCO_3^- 为 0.216 mmol/L。在第一级反渗透产水加 NaOH 将 pH 值调至 8.3, 其增量 $\Delta\text{pH} = 8.3 - 5.9 = 2.4$, 查上表得 $\alpha = 2.79$; 则 $\Delta B = 2.79 \times 0.216 = 0.6 \text{ mmol/L}$, 即 NaOH 加入量为 24 mg/L。据此配置加碱计量泵, 并以此作为二级反渗透系统配碱量的参考数据。

REGULATION OF pH IN TWO-PASS RO SYSTEM ADDING ALKALI

Mo Qing-shi

(Guangzhou Semiconductor Material Research Institute, Guangzhou 510610, China)

Abstract: The change of pH of the permeate water in RO system was analyzed according to the balance principle of carbonic acid in water, and it was shown that the decrement of pH equaled the negative logarithm of HCO_3^- permeability through system. Meanwhile a formula was derived for calculating the alkali quantity needed when pH value being adjusted to 8.3 by dose alkali in a two-pass RO system; the formula can be used as a reference for design and debugging of the system to calculate the added alkali in two-pass RO system when the pH in water was regulated up to 8.3. The formula can be used in the system design and test.

Key words: two-pass RO system; regulation of pH; control of added alkaline