

中国矿业大学（北京）研究生教材

水处理过程化学

Water Treatment Process Chemistry

侯 嫔 张春晖 何绪文 编著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

本书获“中央高校基本科研业务费”项目资助和
“中国矿业大学（北京）研究生教材出版基金”资助

水处理过程化学

Water Treatment Process Chemistry

侯 嫔 张春晖 何绪文 编著

北 京

冶 金 工 业 出 版 社

2015

内 容 提 要

本书以水处理化学原理为主线,主要包括水处理过程化学基本原理、酸碱平衡、溶解平衡、氧化还原平衡、固-液界面化学和水处理过程化学在实际工程中的应用等内容,共分7章。

本书可作为从事环境工程水处理方向研究人员、工程技术人员的参考用书,也可作为大专院校环境工程、给排水及应用化学等相关专业本科生或研究生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

水处理过程化学/侯嫔,张春晖,何绪文编著. —北京:
冶金工业出版社, 2015.5

ISBN 978-7-5024-6903-0

I. ①水… II. ①侯… ②张… ③何… III. ①化学处理
IV. ①X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 088872 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷39号 邮编 100009 电话 (010) 64027926

网 址 www.cnmp.com.cn 电子信箱 yjcbbs@cnmp.com.cn

责任编辑 常国平 美术编辑 彭子赫 版式设计 孙跃红

责任校对 郑娟 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-6903-0

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷

2015年5月第1版, 2015年5月第1次印刷

787mm×1092mm 1/16; II. 75印张, 291千字; 178页

46.00元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp.com.cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街46号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgycbs.tmall.com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

水处理过程化学是研究水和废水处理工艺过程的理论基础。近年来,在我国相继有清华大学、中国矿业大学(北京)等高等院校在研究生阶段开设了《水处理过程化学》相关课程。对于该相关课程所使用的教材,有清华大学蒋展鹏先生译自美国 V. L. Snoeyink 先生等编著的《水化学》、浙江大学王凯雄先生主编的《水化学》,还有兰州交通大学王九思先生主编的《水处理化学》等基本教材。相比于其他研究生课程教材,目前有关水处理过程化学方面的教材数量较少。

本书作者长期从事水处理技术研究及水处理过程化学课程的教学工作。在参阅了大量国内外同类教材、期刊文章等文献的基础上,同时结合自身在研究生教学与科研工作中积累的些许经验,又根据近年来水处理过程化学学科的发展补充了有关的科学前沿理论和应用研究内容,编写了此书,旨在为研究生学习水处理过程化学课程时提供指导与帮助。

本书以水处理化学原理为主线,主要包括水处理过程化学基本原理、酸碱平衡、溶解平衡、氧化还原平衡、固-液界面化学和水处理过程化学在实际工程中的应用等内容,共分7章。

本书的三位作者均为中国矿业大学(北京)废水处理与资源化科研团队成员,具体写作分工如下:侯嫔(第1、3、4、5章)、张春晖(第2、6章)、何绪文(第7章)。全书最后由侯嫔统稿。

参加本书编写的还有中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院张雯雯、郭远杰、陈俊和王若男等研究生,王建兵教授为本书的编写提供了大量素材。化学与环境工程学院主管教学工作的王启宝副院长等对本书的编写工作给予了大力支持。在此,一并表示感谢。

由于作者水平所限，书中难免会存在一些疏漏与不妥之处。在此，敬请广大读者与有关专家批评指正并提出宝贵意见，以利于我们将来对本书进行修正，从而提高“水处理过程化学”课程的教学质量。

编著者

2014 年 12 月于中国矿业大学（北京）

目 录

1 绪论	1
1.1 水处理过程化学的研究内容和方法	1
1.1.1 水处理过程化学的研究内容	1
1.1.2 水处理过程化学的研究方法	1
1.2 水的组成与性质	2
1.2.1 水量及其组成	2
1.2.2 水的性质	3
1.3 水污染问题	5
1.3.1 水污染的来源	5
1.3.2 水污染物的分类	6
1.4 废水处理与资源化	9
1.4.1 生活污水处理与资源化	9
1.4.2 工业废水处理与资源化	11
参考文献	13
2 水处理过程化学基本原理	14
2.1 化学热力学	14
2.1.1 热力学第一定律	14
2.1.2 热力学第二定律	16
2.1.3 吉布斯自由能	18
2.2 化学平衡	19
2.2.1 化学反应速率	19
2.2.2 化学平衡	22
2.2.3 平衡常数	22
2.2.4 多重平衡原理	23
2.2.5 水溶液中离子和分子的非理想行为	23
2.3 影响化学平衡的因素	25
2.3.1 浓度对化学平衡的影响	25
2.3.2 温度对化学平衡的影响	26
习题	27
参考文献	28

3 酸碱平衡	29
3.1 酸碱化学基础	29
3.1.1 酸碱质子理论	29
3.1.2 水的解离平衡和溶液 pH 标度	30
3.2 平衡计算	31
3.2.1 质量平衡	31
3.2.2 质子条件	32
3.2.3 电荷平衡	33
3.3 平衡图	34
3.3.1 平衡图解	34
3.3.2 绘制平衡图近似方法	42
3.4 碳酸系统	45
3.4.1 封闭碳酸系统	45
3.4.2 开放碳酸系统	48
3.5 缓冲系统	49
3.5.1 pH 缓冲溶液	49
3.5.2 缓冲特性	51
3.6 酸度和碱度	52
3.6.1 酸度和碱度	52
3.6.2 酸度和碱度的解析定义	54
习题	55
参考文献	56
4 溶解平衡	57
4.1 气体在水中的溶解平衡	57
4.1.1 亨利定律	57
4.1.2 气体在水中溶解速率的影响因素	59
4.1.3 氧在水中的溶解	59
4.2 液体在水中的溶解平衡	61
4.3 固体的沉淀-溶解平衡	62
4.3.1 沉淀-溶解平衡的相关概念	62
4.3.2 溶解过程	64
4.3.3 沉淀过程	65
4.4 影响沉淀-溶解平衡及难溶物质溶解度的主要因素	66
4.4.1 同离子效应	69
4.4.2 盐效应	69
4.4.3 酸效应	70
4.5 溶解平衡的计算	70

习题	73
参考文献	74
5 氧化还原平衡	75
5.1 氧化还原基础	75
5.1.1 电子活度	75
5.1.2 氧化还原电位	76
5.1.3 pE 与氧化还原电位的转换	76
5.1.4 克式量电位	78
5.2 氧化还原平衡中的 $pc-pE$ 图及 $pE-pH$ 图	80
5.2.1 $pc-pE$ 图	80
5.2.2 $pE-pH$ 图	82
5.3 水处理中的氧化还原平衡	84
5.3.1 电化学腐蚀	84
5.3.2 折点加氯	89
5.3.3 氮化学	94
5.4 氧化还原平衡的计算	95
习题	97
参考文献	98
6 固-液界面化学	99
6.1 表面张力与表面自由能	99
6.1.1 温度和压力对液体表面张力的影响	100
6.1.2 湿润作用	100
6.2 固体表面吸附	101
6.2.1 吸附量与吸附等温线	101
6.2.2 吸附速率与吸附活化能	103
6.2.3 生物吸附行为	103
6.3 膜化学	104
6.3.1 界面膜	104
6.3.2 膜分离	105
习题	106
参考文献	106
7 水处理过程化学在实际工程中的应用	107
7.1 化学混凝	107
7.1.1 混凝机理	107
7.1.2 混凝剂和助凝剂	112

7.1.3 混凝动力学	114
7.2 中和法	117
7.2.1 概述	117
7.2.2 酸、碱废水相互中和法	118
7.2.3 药剂中和法	119
7.2.4 过滤中和法	122
7.3 化学沉淀法	123
7.3.1 基本原理	123
7.3.2 常用的化学沉淀法	125
7.4 氧化还原法	128
7.4.1 化学氧化	128
7.4.2 湿式空气氧化	138
7.4.3 光催化氧化还原	140
7.5 吸附	141
7.5.1 吸附的机理	141
7.5.2 吸附平衡及吸附等温线	142
7.5.3 影响吸附的因素	145
7.5.4 常用的吸附剂	147
7.6 离子交换	148
7.6.1 基本原理	148
7.6.2 离子交换树脂	150
7.6.3 离子交换法的应用	152
7.7 膜分离法	153
7.7.1 概述	153
7.7.2 膜过滤理论	154
7.7.3 主要的膜分离法介绍	156
7.8 水处理过程化学在特定物质去除中的应用	163
7.8.1 氟化物去除方法	163
7.8.2 除铁、锰方法	168
7.8.3 水质软化	170
7.8.4 持久性有机污染物的去除	174
习题	176
参考文献	177

1.1 水处理过程化学的研究内容和方法

1.1.1 水处理过程化学的研究内容

水处理过程化学是主要研究给水和排水处理过程中的化学过程及其杂质组成分配的一门学科，通过探讨地表水和地下水等水质变化和处理原理，如影响水中化合物的分布、循环和转化等各种化学过程，系统地给水处理过程中的化学行为提供理论依据。水处理过程化学的主要依据是化学基础理论。水处理过程化学主要参照物理化学基本原理、基础化学、无机化学、有机化学、分析化学、结构化学等学科的有关内容，结合给水和排水处理技术，论述在水处理过程中所需应用的化学过程与原理。

由于水环境要受到大气、岩石、生物和人类等活动的影响，因此对于水处理过程化学的研究，必然会涉及其他一些学科，如生物、地质、水文、气象、生态等。在自然界的水圈中发生的化学过程虽然比实验室里遇到的化学反应要复杂得多，但仍然可以把这些化学过程归结为酸碱反应、溶解沉淀反应、氧化还原反应等基本反应类型。因此，本书以水处理化学原理为主线，主要研究内容包括：基本原理、酸碱平衡、溶解平衡、氧化还原平衡、固-液界面化学和水处理过程化学在实际工程中的应用等。

1.1.2 水处理过程化学的研究方法

水处理过程化学的研究方法为：按照化学热力学判断化学反应能否发生以及反应可以达到的极限；按照化学动力学研究化学反应的历程和速度。但实际上，由于人们对水中化学反应动力学的基本数据掌握得不多，致使动力学的应用常遇到困难，所以对于水化学中化学过程的研究和探讨常侧重于化学热力学方面。

鉴于自然界中物质变化规律的复杂性，完全按照实际情况来研究是很困难的。因此，对于此类问题，通常需要借助较为简单的理想化模式进行研究，同时还结合图算法。这样就可以把许多复杂的关系反映至简明的图表上。该方法可以使问题得以简化，所得结果也较正确，而且表示的方式很直观。所以，图算法是水处理过程化学中常采用的方法。近年来，采用计算机软件解决水处理过程化学中计算问题的方法发展很快，比如采用计算机软件解决水中酸碱平衡的化学计算问题等。

随着人们对自然界认识的加深以及维护生态平衡和环境污染治理工作的重视，更加迫切需要了解水处理过程化学方面的知识。此学科的建立和迅速发展即反映了这种客观的需要。由于水处理过程化学牵涉面广，内容丰富，本书不可能面面俱到。本书将主要讲述水处理过程化学的基础理论，并结合水处理过程化学在实际中的应用加以扩展讨论。

1.2 水的组成与性质

水是地球上最丰富的一种化合物，是包括人类在内所有生命生存的重要资源，也是生物体最重要的组成部分。

1.2.1 水量及其组成

地球上的水以不同的物质状态（即液、气、固态）存在于地球的水圈、大气圈、生物圈和岩石圈。地球的表面积约 $5.1 \times 10^8 \text{ km}^2$ ，近四分之三的表面积为水体所占据。

在地球的水圈和大气圈中总水量为 $13.86 \times 10^8 \text{ km}^3$ 。其中，海洋面积为 $3.61 \times 10^8 \text{ km}^2$ （约占地球总面积的 70%），其水量为 $13.37 \times 10^8 \text{ km}^3$ ，占总水量的 96.5%，这部分水是咸水，不能直接饮用，也不能用于工业生产和农业灌溉。陆地面积为 $1.49 \times 10^8 \text{ km}^2$ （约占地球总面积的 30%），水量仅有 $0.48 \times 10^8 \text{ km}^3$ ，只占全球总水量的 3.5%；陆地上的水也不全是淡水，淡水只有 $0.35 \times 10^8 \text{ km}^3$ ，占陆地水储量的 73%，占地球总水量的 2.53%，而且这些淡水并不都是易于利用的。便于人类利用的水，主要分布在 600m 深度以内的含水层、湖泊、河流和土壤中，水量只有 $0.1065 \times 10^8 \text{ km}^3$ ，占淡水总量的 30.4%，占全球总水量的 0.77%。地表淡水量仅有 $1.0 \times 10^{14} \text{ m}^3$ ，其余 69.6% 的水，即 $0.2438 \times 10^8 \text{ km}^3$ 的水分布于冰川、多年积雪、两极冰盖和多年冻土中，目前人类还难以利用。

此外，岩石圈中的结晶水、结构水及沸石水估计有 $84.2 \times 10^8 \text{ km}^3$ 。生物体内的水储量估计为 $1.12 \times 10^3 \text{ km}^3$ 。

地球上的水不是静止不动的，而是在太阳辐射和重力共同作用下，以蒸发、降水和径流等方式周而复始、连续不断地运动和交替着，称为水循环或水文循环。水文循环是发生于大气水、地表水和地壳岩石空隙中的地下水之间的水循环。平均每年有 577000 km^3 的水通过蒸发进入大气，通过降水又返回海洋和陆地。

总之，虽然地球上丰富的水，但绝大部分是咸水，淡水仅占地球水总量的 2.53%，其中便于人类利用的淡水更少，只占总水量的 0.77%。由此可见，可直接被人类利用的水量是非常有限的。水的存在形式多种多样。天然水主要有大气水、地表水和地下水。农业上有灌溉水、农田退水、水产养殖水等。工业上有各种原料进水、冷却水、洗涤水等。生活污水、工业污水和农牧渔业污水严重地污染着我们的环境，雨水径流也会带着各种污染物进入水体，如海洋、河流、湖泊和地下水。

大气水来自地表水的蒸发，其中海洋水的蒸发量占很大部分。大气中的水分会因气候条件的变动而转变成雨、雪和雹等形态降落到地面上来，这是人们可以获得的大气降水。大气降水由于经过蒸发过程，原本应十分纯净，但实际上由于它和低空大气相接触，会有一定程度的污染。大气水中会夹带大气中的尘埃，且有可能与低空的气体建立起溶解平衡。

当大气水降落到地面后，由于它与地面上动植物、土壤、岩石等相接触，会发生一系列物理和化学作用，从而使水中杂质的量大为增加。而且，由于各地区的地理条件、地质组分和生物活动等情况不同，当水与这些环境接触之后就会形成杂质组成不同的各种类型的天然地表水。同时，人类的活动会对水质产生很大的影响。例如，城市生活污水的排放会增加天然水中有机物和矿物质的含量。工业和农业排放的废水中有机物的种类繁多，且

含量远远大于一般地表水中有机物的含量。水中有机物如属于可进行生物降解的,则可通过天然水的自净化作用或在污水处理过程中除去。水中不能进行生物降解的有机物,如腐殖质等,会使水带色,且改变水中重金属离子的溶解度和各种离子的平衡关系。

水-大气-陆地-生物相互作用的结果,不仅使水中溶解性的矿物质发生变化,而且还会使水中夹带许多分散型的黏土和砂粒等杂质,这些杂质最后均会通过河流送入海洋。

地下水主要是由雨水和地表水渗入地下而形成的。当它通过土壤时,由于过滤作用而将水中的悬浮物去除,所以地下水常常是清澈透明的。地下水的含盐量和硬度常比地表水高,因为在地表水渗入地下时,沿途溶解了许多物质。

总之,地球上生态循环中每个环节几乎都影响着天然水水质的变化,而天然水水质的变化又反作用于生态环境。因此,掌握天然水水质变化的规律,进而控制天然水水质,对于维护“生态平衡”具有重要的意义。

1.2.2 水的性质

纯水是无色、无臭、无味的液体,冰点为 0°C ,沸点为 100°C ,密度(4°C)为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。水的分子式为 H_2O 。

1.2.2.1 水的基本性质

(1) 对许多物质来说水是一种很好的溶剂,水是生命过程中营养物质和废弃物的主要运输媒介。

(2) 水具有很高的介电常数,比任何其他纯液体高。因此,绝大部分离子化合物可以在水中电离。

(3) 除了液氮,水的比热容比任何其他液体和固体都高,为 $1\text{cal}/(\text{g}\cdot\text{K})$ ($1\text{cal}=4.1855\text{J}$,下同)。因此,需要较多的热量才能改变水的温度。水可以起到稳定周围地区气温的作用,同时可保护水体中水生生物免受由于温度急剧变化造成的伤害。

(4) 水的汽化热很高,为 $585\text{cal}/\text{g}$ (20°C),这也是稳定水体温度和周围地区气温的因素,它还对水体与大气之间热量与水蒸气的转化产生影响。

(5) 水在 4°C 时密度最大,因而冰浮在水面上,大的水体一般不会全部冰冻成固体。此外,湖泊中垂直方向的循环由于密度的不同而受到一定的限制。

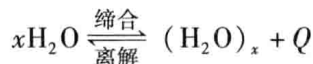
1.2.2.2 水的结构性质

在水分子中,氢、氧原子核呈等腰三角形排列,氧核位于两腰相交的顶角上,而两个氢核位于等腰三角形的两个底角上, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 所夹键角为 $104^{\circ}45'$, $\text{O}-\text{H}$ 距离为 0.096nm ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$,下同), $\text{H}-\text{H}$ 距离为 0.514nm 。水分子核外有10个电子($1\text{H}^2\cdots 1\text{s}^1$; $8\text{O}^{16}\cdots 1\text{s}^22\text{s}^22\text{p}^4$),水分子中的氧原子受到四个电子对包围,其中两个电子对与两个氢原子共享,形成两个共价键,另外两对是氧原子本身所特有的孤对电子。核外电子云有呈四面体结构的倾向,整个水分子核浸于核外10个电子所组成的电子云中。水分子的半径为 0.138nm 。

水分子中氢、氧原子的这种排列,使其在结构上正负电荷静电引力中心不重合,从而使水分子是偶性分子,即位于氧原子一端为负极,而位于氢原子一端为正极。一个偶性分子极性程度的大小根据其偶极矩的大小来判断。水分子的偶极矩 $\mu=6.14\times 10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$,具有较强的极性。当水分子相互靠拢时,相邻水分子间由于具有偶极性而发生相互静电

吸引。

相邻水分子间有氢键联结,使水能以 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 巨型分子存在,但它不会引起水的化学性质的改变。这种由单分子水结合成比较复杂的多分子水而不引起水的化学性质变化的现象称为水分子的缔合作用。水的缔合程度随温度降低而增强。水分子缔合可用下列平衡式表达:



自然界中的水只有以气态存在时才呈单分子水,而以液态和固态存在时,均呈巨型分子水。

1.2.2.3 水的特异性质

水的结构特殊性导致了其在物理化学性质方面具有一系列独特性质,概述如下。

A 水的热理性质

(1) 水具有较高的生成热。生成热是指由稳定单质生成 1mol 化合物时的反应热。水的生成热为 -285.8kJ/mol ,故水的热稳定性很高,在 2000°C 的高温下,其解离度不及百分之一,约为 0.588% ,所以水能在地球初期的炙热温度下存留下来。

(2) 水具有很高的沸点 (101.325kPa 下, 100°C) 和达到沸点以前极长的液态阶段。这一特性是由于水分子偶极间引力超过一般液体,是水分子间强烈氢键缔合作用造成的。

(3) 水的热传导、比热容、熔化热、汽化热以及热膨胀几乎比其他液体都高。正是由于水的这种特性,水才能起到调节自然界温度的作用,防止温差变化过大,使地球上的气候更加适宜人类居住与动植物生长。

B 水的表面张力

水与其他液体相比具有较大张力。除汞以外,水的表面张力最大,达到 73dyn/cm ($1\text{dyn/cm} = 10^{-3}\text{N/m}$),而其他液体大多在 $20 \sim 50\text{dyn/cm}$ 的范围内。水的表面张力随温度升高而降低。因其较大的表面张力,水产生毛细现象,而且在很大程度上也影响水溶液的吸附性。

C 水具有较小的黏滞度和较大的流动性

黏滞度是一种表征液体内部质点间阻力(内摩阻)程度的性质。一般来讲,液体的运动可视为液体的变形,而黏滞性就是一种阻抗液体间形变的能力,它使变形滞缓。水分子的极性和氢键共同决定了水的黏滞度小、流动性大。据已有资料表明,在 1V/cm 的电场下,水分子的 H^+ 的活动性为 $32.5 \times 10^{-4}\text{cm/s}$ 、 OH^- 的活动性为 $17.8 \times 10^{-4}\text{cm/s}$,而其他离子的活动性只有 $6 \times 10^{-4}\text{cm/s}$ 。同时,水分子在热运动过程中,经常不断地进行新的排布和联结。

D 水的介电效应

水中盐类离子晶体发生离解时,一些水分子围绕着每个离子形成一层抵消外部静电引力(或斥力)的外膜,它会部分中和离子的电荷,并且阻止正、负离子间的再行键合。这种水分子的封闭外壳类似绝缘介质的作用,起到屏蔽效应,称为介电效应。水具有较高的介电效应。

介电效应一般用介电常数表征。介电常数 (ϵ) 值越大,两电荷质点间的引力越小,反之则越大。水的介电常数 ϵ ,在常温下为 81 、 0°C 时为 88 、 100°C 时为 56 。常温下水的

介电常数 ϵ 为 81, 表示正、负电子在水中的相互吸附力比在真空或空气中减小 81 倍。

E 水具有使盐类离子产生水化作用的能力

水是偶极分子, 并有很大的极性。水分子的正极 (氢端) 与水中阴离子相吸引, 负极 (氧端) 与水中阳离子相吸引。由于水中离子与水分子偶极间的相互吸引作用, 使水中正、负离子周围为水分子所包围, 这种过程称为盐类离子的水化作用 (或称离子的溶剂化作用)。这种作用是多数盐类能溶于水的主要原因。

离子水化后生成水合离子。水合金属离子的通式可写成 $[M(H_2O)^{n+}]$, 如 $Fe(H_2O)_6^{3+}$ 、 $Fe(H_2O)_4^{2+}$ 、 $Al(H_2O)_6^{3+}$ 等。水合氢离子 H_3O^+ 在水中也很普遍。

F 水具有良好的溶解性能

水具有良好的溶解性能是水最突出的特性。水对固体的溶解性能主要是由于水是极性分子, 介电效应高, 能使盐类离子产生水化作用等。

前已述及, 水是由一个带负电的氧离子和两个带正电的氢离子组成的。由于氢和氧分布不对称, 在接近氧离子一端形成负极, 氢离子一端形成正极, 成为偶极分子。岩土与水接触时, 组成结晶格架的盐类离子, 被水分子带相反电荷的一端所吸引; 当水分子对离子的引力足以克服结晶格架中离子间的引力时, 离子脱离晶架, 被水分子所包围, 溶入水中。

1.2.2.4 水的同位素组成

原子核内质子数 (p) 相同, 而中子数 (n) 不同的一类核素称为同位素, 即同一化学元素相对原子质量不同的两种以上原子互为同位素。氕 (H)、氘 (D)、氚 (T) 是水中氢元素的三种同位素。氕和氘是氢的稳定同位素。氚是氢的放射性同位素, 衰变时发射 β 射线, 生成氦: ${}^3_1H \rightarrow {}^3_2He + \beta^-$, 半衰期 ($T_{1/2}$) 为 12.43 年, 它在水中以氚水 (HTO) 形式存在。 ${}^{16}O$, ${}^{17}O$, ${}^{18}O$ 是氧元素的三种同位素, 都是稳定同位素。

总之, 水是一种有限的、宝贵的、不可替代的自然资源, 是人类和一切生物赖以生存及社会发展的物质基础。水是生命之源, 没有水就没有人类, 水同空气、阳光一样, 是维持生命不可缺少的物质, 是人类生活、发展生产的必要条件。同时, 水也是基本的环境要素, 是生态系统的重要组成部分, 水在自然界中发挥着重要的环境效应。因此, 研究和分析水的组成和性质是解决水环境问题的重要理论基础。

1.3 水污染问题

人类的活动会使大量的工业、农业和生活废弃物排入水中, 使水体受到污染。据 2010 年中国水资源公报资料显示: 这一年, 全国废污水排放总量 (不包括火电直流冷却水和矿坑排水量) 为 792 亿吨, 这一数值较 2000 年的 620 亿吨增长了 27.7%。

2008 年修订的《中华人民共和国水污染防治法》中对“水污染”下了明确的定义, 即水体因某种物质的介入, 而导致其化学、物理、生物或者放射性等方面特性的改变, 从而影响水的有效利用, 危害人体健康或者破坏生态环境, 造成水质恶化的现象。

1.3.1 水污染的来源

水污染主要是由人类活动产生的污染物造成的, 包括三大污染源: 工业污染源、农业

污染源和生活污染源。

工业污染源是指工业生产中对环境造成有害影响的生产设备或生产场所，它通过排放废气、废水、废渣和废热的形式对大气、水体和土壤等造成污染。工业废水是水体的重要污染源，具有量大、面积广、成分复杂、毒性大、不易净化、难处理等特点。工业废水中通常含有如苯、苯酚、吡啶、喹啉等大量有机物及重金属，若排入到河流中会对水体和人体健康产生巨大危害。

农业污染源包括牲畜粪便、农药、化肥等。经过降水、喷灌的作用，为农作物施加的农药和化肥会渗入土壤或流入河流中，引起水体污染。这种污水中除农药和化肥含量高外，有机质、植物营养物质及病原微生物含量也较高。水土流失也是产生农业污染的原因之一，每年表土流失量约 50 亿吨，致使大量农药、化肥随表土流入江、河、湖、库，随之流失的氮、磷、钾营养元素，使许多湖泊产生不同程度的富营养化，造成藻类以及其他生物异常繁殖，引起水体溶解氧的变化，从而导致水体水质恶化。

生活污染源主要是城市生活中使用的各种洗涤剂和污水、垃圾、粪便等，含氮、磷、硫及致病细菌较多。2008 年中国生活污水排放量为 330.0 亿吨，占废水排放总量的 57.7%。很大一部分生活污水未经处理就排入水域，致使许多河段污染严重，鱼虾绝迹。

1.3.2 水污染物的分类

废水中的污染物种类繁多。废水中污染物的种类和含量大小是决定采用哪种处理工艺的关键指标。按照存在的形态，废水中的污染物可分为漂浮物、悬浮固体、胶体、低分子有机物、无机离子、溶解性气体、微生物等。按照危害特征，废水中的污染物可以分为漂浮物、悬浮固体、石油类、耗氧有机物、难降解有机物、植物营养物质、重金属、酸碱、放射性污染物、病原体、热污染等。

近些年来，持久性有机污染物（POPs）、重金属、内分泌干扰物（EDCs）等污染物引起各国政府、学术界及公众的广泛重视。POPs 指持久存在于环境中，具有很长的半衰期，且能通过食物网积聚，并对人类健康及环境造成不利影响的有机化学物质。这些有机物具有含量低、毒性大、异构体多、长期残留性等特点。EDCs 是指环境中存在的能干扰人类或动物内分泌系统诸环节并导致异常效应的物质，它们通过摄入、积累等各种途径，并不直接作为有毒物质给生物体带来异常影响，而是类似雌激素一样对生物体起作用，即使数量极少，也能让生物体的内分泌失衡，出现种种异常现象。这类物质多为有机污染物及重金属物质，对动物体和人体生殖系统、神经系统及免疫系统造成影响，产生病变。

下面简要介绍难降解有机污染物和金属污染物在水中的分布及存在形态。

1.3.2.1 有机污染物

（1）多氯联苯（PCB）。联苯苯环上的氢被氯取代而形成的多氯化合物，氯原子在联苯的不同位置取代 1~10 个氢原子，可以合成 210 种化合物。因其化学性质非常稳定，较难在自然界中分解，属于持久性有机污染物，并且被广泛用作热载体、绝缘油、润滑油及耐腐蚀的材料等。多氯联苯极难溶于水而易溶于脂肪和有机溶剂，并且极难分解。因其具有较高的辛醇-水分配系数，能够在沉积物有机质和生物体脂肪中大量富集。

（2）多环芳烃类（PAH）。多环芳烃是分子中含有两个以上苯环的碳氢化合物，包括

萘、蒽、菲、芘等 150 余种化合物。多环芳烃在水中溶解度很小，辛醇 - 水分配系数较高，以三种状态存在于水体中：吸附在悬浮性固体上、溶解于水、呈乳化状态。其化学性质稳定，当发生反应时均趋向保留共轭环状系，一般多通过亲电取代反应形成衍生物并代谢为最终致癌物的活泼形式。已有 7 种多环芳烃被列入我国优先控制污染物黑名单中，分别是萘、蒽、苯并 [b] 蒽、苯并 [k] 蒽、苯并 [a] 芘、苯并 [1, 2, 3 - c, d] 芘、苯并 [g, h, i] 芘。

(3) 单环芳香族化合物。在地表水中，多数单环芳香族化合物主要经过挥发作用，然后进行光解作用。在优先污染物中已发现 4 种化合物，即氯苯、二氯苯、三氯苯和六氯苯，可被生物积累。在地表水中，单环芳香族化合物因其生物降解和化学降解速率均比挥发速率要低，所以不是持久性污染物（个别除外）。

(4) 卤代脂肪烃。在美国 EPA 优先污染物表中含 26 种卤代脂肪烃，除 5 种化合物（二氯溴甲烷、氯二溴甲烷、三溴甲烷、六氯环戊二烯和六氯丁二烯）外，其他化合物由于蒸气压高，会很快地从水中消失。因此对这 21 种高挥发性化合物，水是最优监测对象。在底泥中，六氯环戊二烯和六氯丁二烯为长效剂，能被生物积累，其最佳监测对象为相应的底泥样品。其他化合物（二氯溴甲烷、氯二溴甲烷和三溴甲烷）在水环境的最终归宿目前还不清楚。

(5) 醚类。有 7 种醚类化合物被列在美国 EPA 优先污染物表中，它们在水中的存在形式不同。其中 5 种只存在于水中，其辛醇 - 水分配系数较低，因此它们潜在的生物积累能力和在底泥上的吸附能力都低。4 - 氯苯苯基醚和 4 - 溴苯苯基醚的辛醇 - 水分配系数较高，因此有可能在底泥和生物群中积累。

(6) 酚类。酚类化合物的毒性以苯酚为最大，通常含酚废水中又以苯酚和甲酚的含量最高。目前环境监测常以苯酚和甲酚等挥发性酚作为污染指标。酚类化合物的辛醇 - 水分配系数较低，水溶性较好，大多数酚主要残留在水中，而不能富集在沉积物和生物脂肪中，生物降解和光解是其主要迁移、转化过程，在自然界沉积物中的吸附及生物富集作用较小。

(7) 农药。农药是农业上防治病虫害的重要物质，在人类农业生产中，它做出了极大的贡献。据有关资料统计，若不使用农药，全球粮食产量将会因病虫害减产 1/3。然而农药化学毒性较高，是难降解的物质，其进入环境中会造成不同程度的污染。水中常见农药主要为有机氯农药、有机磷农药、氨基甲酸酯及拟除虫菊酯类农药。农药对水体的污染主要来源于：直接向水体施药；农田施用的农药随雨水或灌溉水向水体的迁移；农药生产、加工企业废水的排放；大气中的残留农药随降雨进入水体；农药使用过程中，雾滴或粉尘微粒随风飘移沉降进入水体，以及施药工具和器械的清洗等。

有机氯农药禁用已有 20 多年，但由于其稳定性，在各种环境中仍然保持一定的污染水平。在我国，关于河流、水库以及近海海域的有机氯农药残留研究报道较多，尽管各种有机氯农药均有检出，但还是以滴滴涕与六六六为主。有机氯农药具有较低的水溶性和较高的辛醇 - 水分配系数，其很大部分被分配到沉积物有机质和生物脂肪中。内陆河流、水库、湖泊等水体与沉积物中的滴滴涕与六六六含量一般低于近海水域。如西藏错鄂湖水体中滴滴涕含量为 0.30ng/L，而其在沉积物中的含量为 2.39ng/g；六六六在水体中与沉积物中的含量分别为 1.81ng/L 和 0.92ng/g。鄱阳湖区海会镇洲滩底泥中六六六类平均含量

为 3.46ng/g, 滴滴涕类平均含量为 19.707ng/g。而近海水域如渤海湾、珠江口、闽江等六六与滴滴涕含量都较高。虽然由于有机氯农药的停用, 水中两种农药的含量有下降趋势, 但是其高残留性不得不引起人们的高度重视。

有机磷农药是人类最早合成的, 在我国农业生产中仍然广泛应用的一类农药, 而其中也存在高毒品种如毒死蜱、对硫磷、甲胺磷等。在美国, 现在已不再接受有机磷农药的登记申请, 并且根据《食品质量保护法》的规定, 其被美国环保总局列为最先接受再登记和残留限量再评价的农药。理论上认为有机磷农药易被生物降解、残留量低, 在环境中滞留时间较短, 但其可转化为某些持久性有机污染物。

目前, 我国有机氯农药的替代品除有机磷农药外, 还包括氨基甲酸酯及拟除虫菊酯类农药, 虽然这两类农药在环境中容易分解, 不过由于某些地区的使用方法不当, 导致其对水、土壤等环境同样造成污染。

1.3.2.2 金属污染物

(1) 砷。还原态砷以 $\text{AsH}_3(\text{g})$ 为代表, 元素砷在天然水中很少存在, 两种氧化态以亚砷酸盐和砷酸盐为代表。一般无机砷比有机砷毒性更大, 三价砷比五价砷毒。砷化氢的毒性和其他的砷都不同, 而它是目前已知的砷化合物中最毒的。对一般人而言, 砷的摄取多来自食物和饮水、鱼、海产、藻类中, 这些化合物对人体毒性低而且容易排出体外。

砷中毒主要危害到心血管系统、神经系统、呼吸系统、血液系统及生殖系统, 可以引起肺癌、肝癌、膀胱癌、皮肤癌等。

(2) 汞。汞是在正常大气压力、常温下唯一以液态存在的金属。汞的氧化还原电位较高, 易呈现金属状态, 并具有较大挥发性。在 25℃ 下, 元素汞在纯水中的溶解度为 60μg/L, 在缺氧水体中的溶解度约为 25μg/L。水溶性的汞盐有氯化汞、硫酸汞、硝酸汞和氯酸汞等。

汞是电池、采矿等行业常用的重金属之一, 汞及其化合物可通过呼吸道、皮肤或消化道等不同途径侵入人体 (皮肤完好时短暂接触不会中毒)。汞的毒性是积累的, 需要很长时间才能表现出来。食物链对于汞有极强的富集能力, 淡水鱼和浮游植物对汞的富集倍数为 1000, 淡水无脊椎动物为 100000, 海洋动物为 200000。汞中毒以慢性为多见, 主要发生在生产活动中, 主要由于长期吸入汞蒸气和汞化合物粉尘所致。微量的汞在人体内不致引起危害, 可经尿、粪和汗液等途径排出体外; 如数量过多, 即可损害人体健康。汞和汞盐都是危险的有毒物质, 严重的汞盐中毒可以破坏人体内脏的机能, 常常表现为呕吐现象、牙床肿胀、发生牙龈炎症、心脏机能衰退 (脉搏减弱、体温降低、昏晕)。 HgCl_2 的致死剂量为 0.3g。为了防止汞中毒事件发生, 我国根据《中华人民共和国环境保护法》所制定的生活饮用水和农田灌溉水的水质标准, 都规定汞含量不得超过 0.001mg/L。

(3) 铅。铅是淡黄带灰色的柔软金属, 但在空气中很快生成暗灰色氧化膜。硝酸铅、乙酸铅等铅盐易溶于水, 但大多数铅化物难溶于水。含铅盐类多能水解。铅的氢氧化物具有两性, 既能形成含有 PbO_3^{2-} 和 PbO_2^{2-} 的盐, 又能形成含有 Me^{4+} 和 Me^{2+} 的盐。

铅对环境的污染, 一是由冶炼、制造和使用铅制品的工矿企业, 尤其是来自有色金属冶炼过程中所排出的含铅废水、废气和废渣造成的; 二是由汽车排出的含铅废气造成的, 汽油中用四乙基铅作为抗爆剂 (每千克汽油用 1~3g), 在汽油燃烧过程中, 铅便随汽车排出的废气进入大气。由于铅在环境中的长期持久性, 又对许多生命组织有较强的潜在性毒性, 因此铅一直被列为强污染物范围。铅在体内易积蓄在骨骼之中, 当人体中摄入过多