

水中胶体物的混凝 原理和应用

王晓昌 金鹏康 著



科学出版社

水中胶体物的混凝 原理和应用

王晓昌 金鹏康 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书系统论述了水中常见胶体类污染物混凝处理的基本原理、工艺方法、强化技术、过程检测技术及在水和废水处理中的应用。本书主要基于作者在相关领域 30 多年的理论和技术研究成果,内容包括 7 章,可分为两部分:第一部分为第 1~3 章,主要介绍与混凝技术密切相关的胶体化学原理;第二部分为第 4~7 章,主要介绍针对不同胶体体系的混凝技术及其应用。

本书可为环境科学与工程领域的研究生、教师和相关科研人员提供参考,也可供环境领域从事生产和研发的广大读者阅读、参考。

图书在版编目(CIP)数据

水中胶体物的混凝原理和应用/王晓昌,金鹏康著. —北京:科学出版社, 2015. 6

ISBN 978-7-03-043329-9

I. ①水… II. ①王… ②金… III. ①胶体-凝结-污水处理 IV. X703

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 023789 号

责任编辑:祝 洁 杨向萍 孙静惠/责任校对:李 影
责任印制:赵 博/封面设计:迷底书装

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 6 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2015 年 6 月第一次印刷 印张:15 1/2

字数:312 000

定价:105.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者简介

王晓昌：西安建筑科技大学教授。师从于国际著名混凝专家、国际水协会前主席 Norihito Tambo 教授，1992 年获日本北海道大学环境工程博士学位。结合博士学位论文的工作，在国外著名期刊发表与混凝相关的论文 9 篇。此前在国内结合硕士学位论文工作，于 20 世纪 80 年代在《中国给水排水》等国内著名期刊发表论文 6 篇。1998 年回国工作后在混凝新技术的开发与应用方面取得突出成果，在国内外发表的该领域论文有 200 多篇。主持的“自我造粒型流化床高效固液分离技术”项目获 2003 年陕西省科学技术奖一等奖，“水与废水强化处理的造粒混凝技术研发及其在西北缺水地区的应用”项目获 2014 年国家科技进步奖二等奖。担任国务院学位委员会学科评议组成员、国际水协会程序委员会委员等国内外重要学术职务，2014 年当选国际水协会卓越会士。

金鹏康：西安建筑科技大学教授。2005 年在王晓昌教授指导下获博士学位，以水中天然有机物的混凝理论与技术为主线开展研究，入选省级优秀博士学位论文。研究工作以混凝过程检测模拟，以及强化混凝技术在工业废水处理中的应用为主要方向。在该方向主持国家自然科学基金项目 5 项、国家科技支撑计划课题 1 项，发表相关论文 50 余篇。主持的项目获得陕西省科学技术奖一等奖、二等奖各 1 项，参与的项目获得国家科技进步奖二等奖 1 项、陕西省科学技术奖一等奖 2 项。入选教育部“新世纪优秀人才支持计划”，牵头建设陕西省污水处理与资源化重点科技创新团队。为国际水协会会员、中国水利企业协会脱盐分会理事。

前 言

《水中胶体物的混凝原理和应用》是作者在 30 多年从事与混凝处理相关的理论和技术研究工作的基础上撰写而成。众所周知，水和废水处理的本质是污染物的转化、富集以及从水中的分离。其中最基本的一项技术就是混凝，其目的是将液体中的胶体物（也包括与胶体性质相近的微小颗粒物）在化学混凝剂的作用下相互聚集，进一步在流体动力的作用下形成具有一定尺度和密度的絮凝体，从而可通过后续沉淀、过滤等固液分离操作去除。虽然水和废水种类多，所含污染物也多种多样，但因为多数情况下胶体物是主要成分，所以混凝处理总是首选的基本工艺单元。另外，由于胶体物与溶解性污染物之间的微界面作用，通过化学预处理提高污染体系的混凝性，实现难混凝污染物的强化去除也是水和废水处理的重要策略。因此，混凝这一传统处理技术被不断赋以新的内涵，在各种新技术接踵问世的今日，依然是水和废水处理的主流技术。

混凝的技术基础来自胶体科学。在作者长期针对水和废水处理的实际需求扩展混凝技术的应用范畴，以及通过混凝技术的强化突破常规技术界限的尝试中，都加深了对相关胶体科学原理的认识。为此，在撰写本书的过程中，作者的基本思路之一是，注重胶体科学原理与混凝技术的有机联系，针对性地筛选了若干与混凝密切相关的胶体科学问题作为论述的内容；基本思路之二是，以原理和应用作为两个分支，注重读者选择性阅读、参考的需求，将胶体科学问题集中在前面的章节，混凝技术问题集中在后面的章节；基本思路之三是，注重混凝原理与技术的实用性，根据混凝对象分别论述混凝技术特点，并结合一定的应用实例。

基于上述思路，本书由 7 章构成：

第 1 章作为全书的绪论，着重论述混凝在水和废水处理中的作用及其重要性，并介绍混凝技术的发展历程和未来需求。

第 2 章论述与混凝密切相关的胶体科学问题，包括与胶体溶液稳定性相关的表面作用、扩散作用、电荷特性，也包括与胶体浓度表征相关的光学特性、与高浓度悬浊液这一特殊胶体体系相关的流变性。

第 3 章集中论述了胶体混凝的基本原理，是从胶体科学过渡到混凝技术的重要转折，以胶体脱稳和絮凝体形成两个阶段为重点，并涉及混凝效果控制的综合指标。

第 4 章和第 5 章分别就以悬浊质为代表的无机胶体和以天然有机质为代表的有机胶体，论述了这两种虽同属于胶体范畴，但物化性质差异很大的溶液的混凝技术。基于前者为经典的混凝对象，从化学脱稳和絮凝体成长两个方面进行了技

术特点分析；而对于后者，重点分析了有机质的化学反应特性，结合作者的研究论述了基于核晶凝聚原理的强化混凝技术。

第6章重点结合絮凝体的形态学特征，从促进密实型絮凝体形成的角度，论述了在高浓度悬浊体系中实现高效固液分离的若干技术方法，是混凝技术在高浊度水、高悬浊质浓度污废水处理领域的重要扩展。

第7章的论述主题转到了絮凝体形成过程的动态检测和模拟技术方面，这是混凝理论与技术研究的一个重要领域。

本书主要面向相关领域的研究人员，也可为工程技术人员提供理论和技术参考，同时可作为水环境科学与工程领域研究生和高级技术人员培养的专题教科书。

本书由西安建筑科技大学王晓昌和金鹏康共著，第1~3、6章主要由王晓昌执笔，第4、5、7章主要由金鹏康执笔。西安建筑科技大学王文东、刘永军分别参与了第4章第1节、第6章第4节的部分内容撰写，在此表示感谢。

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
第 2 章 胶体及其基本性质	5
2.1 胶体的定义和范畴	5
2.1.1 胶体的一般定义和胶体体系	5
2.1.2 水中污染物的尺度和胶体范畴	5
2.1.3 典型的胶体态水环境污染物	6
2.2 胶体和表面	9
2.2.1 胶体尺度和度量方法	9
2.2.2 胶体的表面积	10
2.3 布朗运动与胶体的扩散过程	11
2.3.1 胶体的布朗运动	11
2.3.2 胶体的扩散过程	12
2.3.3 粒子的重力沉降	13
2.4 胶体的光学性质	14
2.4.1 丁铎尔效应	14
2.4.2 瑞利散射原理	14
2.4.3 散射光的检测	16
2.5 胶体的电动现象	17
2.5.1 胶体表面电荷的来源	17
2.5.2 扩散双电层	18
2.5.3 胶体电泳与电渗	18
2.6 高浓度胶体悬浊液的流变性	19
2.6.1 球状粒子胶体体系的流变性	19
2.6.2 非球状粒子胶体体系的流变性	20
2.6.3 电黏性效应	21
参考文献	22
第 3 章 胶体混凝的基本原理	23
3.1 胶体的稳定性	23

3.1.1 系统的自由能和稳定性	23
3.1.2 胶体的吸引自由能	23
3.1.3 胶体的排斥自由能	25
3.1.4 胶体的合成势能	26
3.2 胶体的脱稳	26
3.2.1 胶体的电中和——DLVO 理论	27
3.2.2 胶体的空间位阻问题	28
3.2.3 高分子吸附架桥	30
3.3 胶体的混凝过程	31
3.3.1 混凝的化学条件和混凝模式	31
3.3.2 混凝的动力学基本方程	33
3.3.3 不同作用力下的絮凝动力学方程式	35
3.3.4 描述实际絮凝过程的动力学方程式	39
3.4 与絮凝效果相关的无因次准数的讨论	40
3.4.1 表征絮凝动力学特征的 GT 值	40
3.4.2 计入浓度影响因素的 GTC_0 值	40
3.4.3 计入流态影响因素的 $GT/\sqrt{Re}$ 值	41
参考文献	44
第4章 无机悬浊质的混凝及絮凝过程	45
4.1 水中悬浊质脱稳的化学作用	45
4.1.1 悬浊质脱稳的条件	45
4.1.2 常用金属盐水解产物及其电中和作用	47
4.1.3 溶液 pH 条件的影响	52
4.1.4 溶液中共存离子的影响	55
4.2 絮凝体的形成过程与影响因素	58
4.2.1 絮凝体形成过程的动态监控	58
4.2.2 水力搅拌条件对絮凝过程的影响	67
4.2.3 共存离子对絮凝体的形态影响	74
4.3 絮凝体破碎特性及最大成长粒径	76
4.3.1 絮凝体的破碎特性	76
4.3.2 基于光学在线监测及形态学研究的絮凝体强度分析方法	79
4.3.3 絮凝体的最大成长粒径	84
参考文献	85

第5章 水中有机质的混凝	88
5.1 水中有机质的混凝性	88
5.1.1 水中有机质的类别	88
5.1.2 天然有机质的电荷特性	91
5.1.3 天然有机质与金属盐的作用特点	93
5.1.4 天然有机分子与金属离子的结合模型	95
5.2 天然有机质混凝的化学特性	97
5.2.1 天然有机质混凝的 pH 依存特性	97
5.2.2 天然有机质混凝的选择络合特性	103
5.2.3 有机物相对分子质量对混凝作用的影响	121
5.2.4 天然有机质混凝的化学作用原理	122
5.3 天然有机质混凝性的强化	127
5.3.1 水中有机物的分级表征	127
5.3.2 天然有机质的化学官能团调控	131
5.3.3 天然有机质的混凝强化途径及其功效评价	136
5.4 基于核晶凝聚原理的有机质强化混凝	138
5.4.1 核晶凝聚作用原理	138
5.4.2 成核条件及添加剂筛选	140
5.4.3 基于核晶凝聚的絮凝过程控制	148
参考文献	151
第6章 絮凝体构造特征与分离强化	156
6.1 絮凝体构造特征	156
6.1.1 絮凝体形态与密度	156
6.1.2 基于分形体自相似性的絮凝体分步成长模型	158
6.1.3 絮凝体密实化的理论途径	160
6.2 逐一附着型絮凝操作——流化床造粒	161
6.2.1 基本原理与方法	161
6.2.2 混凝剂投量的合理控制	164
6.2.3 高分子混凝剂投加及混合方式	167
6.2.4 造粒型絮凝体的粒径-密度关系	167
6.2.5 共存有机质的影响	168
6.2.6 高浊度水的水力旋流造粒直接净化处理	172
6.3 结构重组型絮凝操作——脱水收缩造粒	173

6.3.1 絮凝体破碎—再絮凝—结构重组原理	173
6.3.2 延时搅拌过程中絮凝体形态和密度的变化	174
6.3.3 污水处理厂排泥的造粒减量	176
6.3.4 超高浓度悬浊质的造粒脱水	180
6.4 造粒法在污水强化处理中的应用	186
6.4.1 生物造粒流化床污水处理工艺	187
6.4.2 颗粒污泥的形态及微生物学特征	190
6.4.3 混凝剂对好氧颗粒污泥形成和稳定性的影响	195
参考文献	201
第7章 絮凝体形成的动态特征	203
7.1 絮凝体形成过程中的形态学变化规律	203
7.1.1 悬浊质絮凝体的形态学变化规律	203
7.1.2 天然有机质絮凝体的形态学变化规律	206
7.1.3 絮凝体分形维数随时间变化原因探讨	215
7.2 引入分形维数的絮凝动力学方程	216
7.2.1 絮凝动力学方程中分形维数的引入	216
7.2.2 动力学过程模拟	218
7.3 絮凝体自我相似性的表征与模拟	222
7.3.1 絮凝体粒径分布守恒规律	222
7.3.2 粒径分布的自我相似原理	226
7.3.3 粒径分布相似的计算模拟	228
参考文献	236

第 1 章 绪 论

混凝是传统的，也是最重要的水处理单元技术。在定义上，混凝是指分散于液体中的细小颗粒物（后来被定义为胶体）和大分子在某些化学物质的作用下失去其稳定状态，进而相互聚集成相对粗大的絮状物的过程。实际上，在胶体和混凝的概念被提出之前，人们早就发现了混凝现象，并利用一些具有混凝作用的天然物质（后来被称为混凝剂）进行水的净化。早在公元前 2000 年，印度人就采用某些植物的汁液进行水的澄清处理。公元前 1600 年左右，古埃及人采用甜扁桃汁净水。中国云南民间也有用仙人掌汁净水的历史。这是因为植物汁液含有草酸，它与水中的硬度物质，如钙离子会反应生成草酸钙沉淀物。这一过程也就使得水中黏土和大分子色度物质得以聚集沉淀，从而达到水净化的目的。最早被发现具有良好混凝作用，并在世界各地广泛用作混凝剂的矿物盐是明矾。它来自矿物明矾石，是含有结晶水的硫酸钾和硫酸铝的复盐，化学名称为十二水硫酸铝钾，化学式为 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，易溶于水，分解出 K^+ 和 Al^{3+} ，后者具有很好的混凝作用。埃及人、罗马人、希腊人很早就知道了明矾的混凝性能。我国在春秋战国时期就使用明矾进行水的澄清。明代（16 世纪）王士性所著的《广志绎》中记载了明矾作为净水剂的用途。明矾在中药中又称白矾，因其具有的抗菌作用和收敛作用被用作处方药，在《中华本草》和《中华人民共和国药典》中都有记载。

混凝作为水处理的单元技术正式进入水工业则是在 19 世纪，并以硫酸铝的发明和使用为标志。直到工业革命之前，人类用水都是直接取用感官上清澈、味觉上可接受的清洁水源水，或在没有清洁水源可用的情况下，自发性、小规模地进行浑浊水的澄清处理后使用，基本上没有集中式净水处理。始于 18 世纪下半叶的第一次工业革命带来了城市的发展和人口的聚集，从而也引发了霍乱、伤寒等介水传染性疾病的暴发，使人们开始认识到集中净水处理的必要性。最初使用的净水工艺是慢滤池（slow sand filter），地表水不投加任何化学药剂，以 $0.08 \sim 0.24\text{m/h}$ 的缓慢滤速，流过有效粒径为 $0.3 \sim 0.45\text{mm}$ 、厚度为 0.8m 以上的细砂层，进行过滤处理。由于滤速缓慢，且不进行反冲洗，滤层的表面会形成一定厚度，称之为 Schmutzdecke（德语，意为去污层）的生物层，能有效截留水中各种杂质，得到优质的过滤水。第一例慢滤池集中处理供水是英国 Chelsea 供水公司在 1828 年建成投产的。1852 年英国议会颁布了法令，要求所有以地表水为原水集中供水的水厂采用慢滤池进行水处理。之后欧洲各个城市都相继将慢滤池作

为给水处理的主要工艺,对抑制介水传染病的蔓延起到了重要作用。

美国也于 19 世纪末开始了慢滤池给水处理。1872 年纽约 Poughkeepsie 建成的慢滤池是该工艺进入美国的第一例。但是,慢滤池似乎不适合于当时的美国国情。到 1890 年,美国肯塔基州 Louisville 的供水公司就用滤速达到 $8\sim 10\text{m/h}$ 的快滤池 (rapid sand filter) 替代了慢滤池,形成了现代给水处理典型工艺。与慢滤池相比,快滤池采用有效粒径为 $0.5\sim 1.2\text{mm}$ 的较粗砂粒为滤料,从而达到高滤速,但必须先对原水进行混凝处理,才能保证过滤的有效性。因此,快滤池的诞生伴随着硫酸铝作为混凝剂的工业化生产,并以 1884 年 Hyatt 取得过滤前用硫酸铝进行水的预处理的专利权为技术进步的标志。当水中悬浊质浓度较高时,硫酸铝混凝后会形成大量的絮凝体,因此需通过沉淀去除大量悬浊质后再进入快滤池过滤。另外,因为快滤池中不会形成 Schmutzdecke 从而达到去除病原微生物的目的,所以伴随着快滤工艺形成的另一个技术进步的标志是滤后水氯消毒技术的发明。到 19 世纪末期,由混凝、沉淀、过滤、消毒这 4 个单元操作构成的快滤工艺 (rapid sand filtration process) 就成为给水处理的主导技术,在世界范围内一直沿用到现在。

在给水处理快滤工艺中,混凝是水中主要杂质形态转化(胶体状态 $\rightarrow$ 絮凝体)的关键步骤。因为混凝之后的固液分离环节是沉淀和过滤,所以对混凝的要求首先是要形成具有较高沉速的絮凝体。针对某些原水,也有省去沉淀环节,混凝后直接进行过滤处理的情况,这时就要求形成适合于过滤去除的微小絮凝体,相应的混凝操作也称为微絮凝。因此,在混凝进入近代给水处理的一个多世纪中,对混凝工艺的研究始终离不开后续的固液分离环节,且以改善水中杂质的混凝效果,提高絮凝体的分离效率为主要目的。直到 20 世纪 70~80 年代,以地表水为水源的给水处理一直以浊度作为主要去除对象。一般的浊度物质多为黏土类胶体物,以硫酸铝为代表的铝盐混凝剂,以三氯化铁为代表的铁盐混凝剂,以及 20 世纪 60 年代出现的聚合氯化铝、聚合氯化铁等具有一定聚合度的混凝剂在一般的 pH 范围内对浊质都具有良好的混凝效果,因此,混凝作为给水处理关键环节的重要地位一直得以保持。在 20 世纪 60 年代和 70 年代,给水技术领域的大量博士学位论文以混凝理论和技术为题,而且当时从事这方面研究的一批学者后来都在本领域成为领军人物。在国际水协会 (IWA) 的几十个专家委员会中,颗粒物分离技术委员会 (Particle Separation Specialist Group) 在相当长的时间内最为活跃,汇集了一批世界著名的混凝专家,充分体现了国际水环境界对混凝问题的高度关注。

20 世纪 70 年代末期,给水领域的一个重大事件是在以地表水为水源的水厂处理水中发现了三氯甲烷,并判明其属于人体致癌物,之后又陆续发现了多种对人体有害的卤代烃。以此为转折点,人们更加关注饮用水的健康安全性问题,并

开始质疑以浊度去除为主的饮用水水质控制技术。研究表明,以三氯甲烷为代表的人体致癌物是水处理过程中的消毒副产物(disinfection by-product, DBP),原因是水源水中以腐殖酸为主的天然有机物(natural organic matter, NOM)通过常规的混凝、沉淀、过滤处理难以充分去除,在最后的氯消毒过程中与消毒剂中的氯离子发生反应,生成了卤代有机物。要避免或控制消毒副产物的生成,要么限制氯消毒工艺,采用其他可替代的消毒剂或消毒方法,要么在消毒之前从水中有效去除称之为DBP前驱物的NOM。由于消毒在给水处理中的极端重要性,且氯系消毒剂的残余消毒能力是其他消毒剂不可替代的,最可行的DBP控制对策是NOM的有效去除。

然而,为了有效去除NOM,人们选择的不是废除以混凝为先导的常规给水处理工艺,而是运用长期对混凝技术的研究结果和实践经验,提出了以强化混凝(enhanced coagulation)为首选工艺的NOM去除技术。以美国为例,在20世纪80年代由美国国家环境保护局(USEPA)制定,之后又多次修订的《消毒剂和消毒副产物规则》(*Disinfectants and Disinfection Byproducts Rule*)中,明确规定了强化混凝的操作规程,要求对于总有机碳(TOC)浓度高于2.0mg/L的原水,必须进行强化混凝处理。强化混凝就是根据原水的TOC浓度和碱度,分类设定TOC的去除目标,通过pH调整和适当加大混凝剂投量,完成NOM的强化去除。大量工程应用的实践表明,强化混凝对于控制DBP是有效的,能在传统给水处理工艺的基础上,增加不太大的投入来达到饮用水安全保障的新目标。从20世纪80年代起,混凝理论和技术的研究重点也从浊质的有效去除转向了DBP前驱物的去除。当然,为了确保饮用水安全,其他深度处理技术也越来越多地应用于常规水处理。高级氧化和活性炭吸附能有效去除难以混凝去除的微量有机物或已生成的DBP,超滤、纳滤、反渗透等各种膜技术的应用可去除各种分子级别的污染物。但是,这些工艺都是传统给水处理工艺的补充而不是完全替代。直到现在,混凝、沉淀、过滤、消毒仍然在给水处理中起着重要作用,并继续吸引着众多的研究者。

在我国,以黄河为代表的北方河流以高浊度为主要特征。因此,高浊度水的混凝沉淀处理一直是重要的研究课题。混凝的本质是促进待去除杂质在重力作用下与水分离,在高浊度的情况下,需要考虑的往往不仅是分离后的水质,还有分离后污泥的处置问题。如何降低高浊度水在混凝后形成的絮凝体所含的水分,从而缩小污泥的体积,是高浊度水处理技术研究领域长期关注的重点。

以上都是与给水处理相关的混凝问题。实际上,在工业废水处理领域,按照工艺选择的基本原则,对于混凝可处理的污染物,无论是有机还是无机成分,首选的工艺都是混凝沉淀。由于工业废水种类多,污染物性质各异,很多情况下需要通过化学或物化的方法改变污染物的性质,使其转换为可混凝的,或附着在可

混凝的颗粒物之上，再通过混凝沉淀去除。因此，各种工业废水处理技术的研究在许多方面也与混凝有关。

城市生活污水处理主要以生化可降解的有机物和氮磷等可生物转化的无机物的去除为目的，活性污泥法等借助于微生物作用的处理单元是污水处理工艺的核心。然而，富含微生物的活性污泥也以絮状体的形式存在，最终也是通过沉淀进行泥水分离，因此，在絮状体的构造、分离特性方面，活性污泥法与混凝工艺有内在的联系。在本书的一些章节中将会涉及采用形成颗粒污泥的方法改善生化处理性能，提高污泥的沉淀分离特性的污水处理技术，这在很大程度上也是借鉴混凝的原理和方法。另外，在水资源日趋短缺的今日，污水再生利用已经成为城市生活污水的最终出路，污水处理厂也将成为再生水生产厂。实际上，通过二级处理出水深度处理进行再生水生产的工艺本来就是借用给水处理工艺，混凝是必不可少的处理环节。从发展趋势来看，直接从城市生活污水生产再生水将成为未来城市生活污水处理的方向，这就需要物化与生化处理工艺的有机结合，其中混凝环节也很可能起重要作用。

综上所述，水的混凝处理具有悠久的历史，混凝作为水处理的主导单元技术进入水工业也超过了一个世纪。纵观水和各种污废水处理的技术构成，不难看到任何水处理工艺实际上都包含两个阶段：第一阶段是污染物的性质转化和富集，这种富集都以固体状物质（无论是导入的还是形成的）为载体；第二阶段是富集了污染物的固体状物质与水的分离。对于可混凝的污染物，混凝以其简便性、经济性和实效性，一直是第一阶段的首选工艺，并可直接达到第二阶段。对于需要其他方法进行转化和富集的污染物，混凝在很多情况下也可用于强化第二阶段的完成。这一事实已经确立了混凝在水和污废水处理中经久不衰的重要地位。随着水污染问题的加剧，水处理的技术需求也在增大，混凝作为不可或缺的传统技术也需要不断发展，以在水处理中发挥更重要的作用。

第 2 章 胶体及其基本性质

2.1 胶体的定义和范畴

2.1.1 胶体的一般定义和胶体体系

在经典的胶体科学中，胶体粒子的尺度为 $1\sim 100\text{nm}$ 。处于这一尺度范围的粒子，其性质既不同于更大尺度的悬浮颗粒，又不同于更小尺度的溶解质。因此，早在 1931 年，著名胶体化学家 Hedges 曾形象地指出：胶体这个词会让不少人想象到一些形状、化学组成、物理性质均不明确，化学行为无常，且难以过滤筛分的物质。从定义上，胶体不是单独存在的细微粒子，而是包含分散相（非连续相）和分散介质（连续相）的胶体体系，在这个体系中分散相均匀地分散于介质中。

典型的胶体体系多为两相分散体系，如液体微粒分散于气体介质中的液体气溶胶（自然烟雾等）、固体微粒分散于气体介质中的固体气溶胶（工业烟气等）、一种液体微粒分散于另一种液体介质中的乳状液（奶液、药膏等）、固体微粒分散于液体介质中的悬浊质（金银等无机溶胶、油漆、泥浆等）、一种固体微粒分散于固体介质中的固态分散系（乳色玻璃、珍珠等）、气体分散于液体介质中的泡沫体、气体分散于固体介质中的海泡石头等；大分子胶体，由大分子分散于溶剂中而形成，如果冻、胶水等凝胶物质；缔合胶体，由胶束分散于溶剂中而形成，如肥皂沫、洗涤剂溶液、染料溶液等；生物胶体，如血液（细胞分散于血清中）、骨质（羟基磷灰石分散于胶原蛋白中）等。此外还有三相或多相胶体体系，如含油岩石层，由多孔岩石、油、水三相构成；毛细管冷凝蒸气，由多孔固体、液体、蒸气三相构成；冻胀体，由多孔岩石（或土壤）、冰、水三相构成；矿物浮选体，由矿物、水、气泡（或油滴）三相构成；双乳液，由油 and 多重水相构成。

2.1.2 水中污染物的尺度和胶体范畴

图 2-1 为水中各种污染物按其尺度和分子质量的分布范围。这些污染物包括天然水体中可能存在的主要杂质，也包括水污染的主要来源——城市污水中所含的主要污染物。大量研究表明，在水环境工程中，尺度略大于 100nm 的粒子也

具有胶体的性质,从而一般可将尺度为 1nm ($10^{-3}\mu\text{m}$) 到 $1\mu\text{m}$ 的粒子纳入胶体的范畴。因此,处于图 2-1 中阴影部分的污染物都可认为属于胶体,它包括天然水中的主要浊度物质——黏土,构成色度的腐殖质(相对分子质量较大的腐殖酸和部分富里酸),以及细菌和病毒;同时包括城市污水中的大分子有机质(多糖、蛋白质、胞外聚合物)。生物细胞物质 DNA 和 RNA 也属于胶体的范畴。

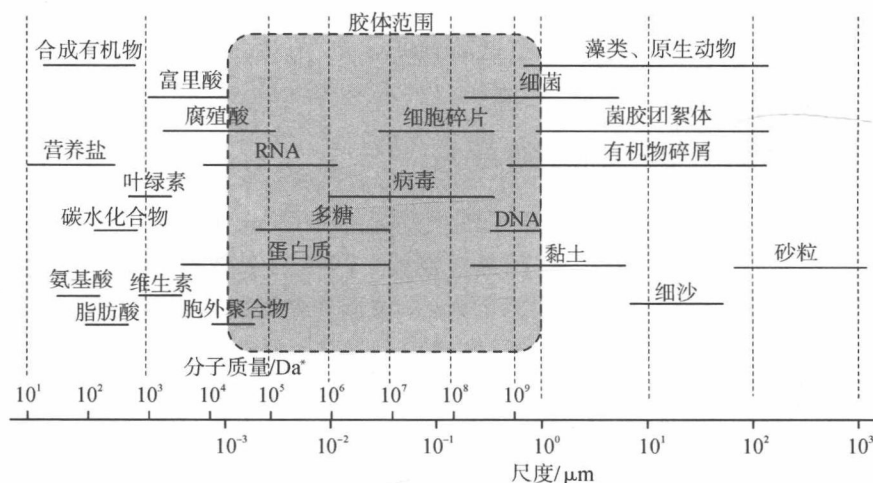


图 2-1 水中主要污染物的表观尺度和分子质量

* $1\text{Da} = 1.66054 \times 10^{-27}\text{kg}$

2.1.3 典型的胶体态水环境污染物

1. 黏土

黏土是水中典型的浊度物质,从地质来源而言,它源于岩石的长期侵蚀与风化,属于硅酸盐矿物。代表性黏土物质有高岭土和蒙脱土。

高岭土(kaolin)是层状硅酸盐的一类,分子式可写为 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。其显微结构很少显现晶体状,而呈堆叠的薄板形状,结构致密。对某高岭土产品进行分析,得到其平均粒径为 $0.55\mu\text{m}$,密度为 $2.58\text{g}/\text{cm}^3$, SiO_2 和 Al_2O_3 含量分别为 45.3% 和 38.8%,同时含有少量的 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 和 Na_2O ,灼烧减重为 13.8%。在水溶液中,高岭土颗粒所含硅氧四面体 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所置换,或者铝氧八面体中 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等所置换,就会产生过剩的负电荷。在中性 pH 条件下,高岭土的 ζ 电位可在 -30mV 左右。

蒙脱土(montmorillonite)也属于层状硅酸盐,分子式可写为 $(\text{Na}, \text{Ca}) 0.33 (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4\text{O}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。其显微结构与高岭土略不相同,除片状外,还呈球状微晶聚集体的特征。与高岭土相类似,蒙脱土颗粒在水溶液中也

由于裸露的硅、铝离子被其他金属所置换,会产生过剩的负电荷。

环境水体中通常含有以泥沙为主的固体悬浮物,一般来说,对于黄河流域或其他北方流域的高浊度河流,90%以上质量的泥沙都属于图2-1所示的砂粒和细沙(粒径 $>10^1\mu\text{m}$),黏土的比例较小。但属于胶体范畴的黏土颗粒一般难以自然沉降,是水处理中受关注的浊度物质。根据泥沙的来源,黏土物质物化构成也多种多样,上述高岭土和蒙脱土不一定是主要成分。但许多研究表明,各种来源的黏土颗粒的胶体性质差异不大,因此在实验研究中,多用高岭土或蒙脱土模拟水中的浊度物质。

2. 腐殖质

腐殖质是土壤、泥炭、煤、许多高地溪流、腐殖营养湖、海水中的主要有机成分,由有机生物死亡后经生物降解产生。腐殖质的形成过程称为“腐殖化”,这一过程在自然界往往历时漫长,在土壤层中供氧不充分的条件下,有机生物体并非彻底氧化分解,而是形成相当稳定的有机大分子,能在土壤层的“保护”作用下免受微生物或酶的作用,从而难以进一步降解。土壤和沉积物中的腐殖质包括腐殖酸(humic acid)、富里酸(Fulvic acid)和胡敏素(humin)这三类。其中腐殖酸溶于碱,但不溶于水和酸;富里酸既溶于碱,也溶于水和酸;而胡敏素既不溶于碱,也不溶于水和酸。利用上述性质,可用化学方法从富含腐殖质的土壤中提取这三类物质。

图2-2是某一腐殖酸构造的典型例子,其大分子的基本骨架是由一系列苯环聚合构成,并结合有多种有机基团,形成醌、苯酚、邻苯二酚和糖基各种构造。因此,腐殖酸不是一个单一的酸,而是一个复杂的含有羧基、酚羟基等官能团的混合物,从而具有二元酸或三元酸的性质,其对于羧基的质子化 pK 大约为4.0,

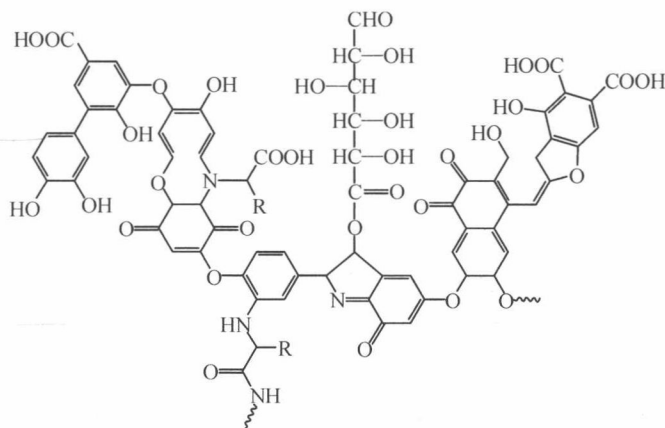


图2-2 腐殖酸大分子构造示意图