

水化学



王凯雄

编著

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

水 化 学

王凯雄 编著

化学工业出版社
环境科学与工程出版中心
·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

水化学/王凯雄编著. —北京: 化学工业出版社,
2001.5

ISBN 7-5025-3174-2

I. 水… II. 王… III. 水化学 IV. P342

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 13674 号

水 化 学

王凯雄 编著

责任编辑: 刘俊之 陈 丽

责任校对: 陈 静

封面设计: 蒋艳君

化 学 工 业 出 版 社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010)64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 11¼ 字数 298 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3174-2/X·79

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

1986~1988年,本人作为访问学者在美国加州大学洛杉矶分校(UCLA)进修期间,聆听了Dr.J.B.Neethling讲授的“水化学(Water Chemistry)”、Dr.W.H.Glaze讲授的“环境化学(Environmental Chemistry)”和Dr.J.M.Wood讲授的“环境生物化学(Environmental Biochemistry)”等课程,受益匪浅。回国后教授研究生和本科生的以水化学为主的环境化学课程至今。本书便是在此基础上编写而成的。

目前,对环境保护的重视正逐渐成为从政府到全民的实际行动,环境科学与工程学科相关专业的本科生与研究生也逐年增加,顺应形势发展编写本书,希望能发挥一点作用。

本书适合于作为环境科学与工程学科相关专业研究生和本科生的选用教材,特别适合化学基础课学得并不很多的学生。如生物、地学、物理、数学、农学、工程、计算机等专业的学生,只要具备一些普通化学的基础,学习本书都不会感到有太大的困难。本书也可供环境保护、水处理、给排水、海洋、水利、水产养殖等专业的科技人员和高校师生参考。

本书以化学原理为主线,较全面地介绍了水化学的基本理论及其在实践中的应用方法与实例,全书分为:绪论、化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学和相间作用七章。书中较多采用了V.L.Snoeyink和D.Jenkins的“Water Chemistry”的风格和内容,同时也注意收集了当今的热门话题、实用技术和新的研究成果,在写法上力求深入浅出,生动活泼。

在本书的编写过程中得到了许利君和姚铭的大力帮助。许利君参与了“沸石”和“高级氧化过程”的编写,参与了习题与附录的选编。姚铭参与了“全球碳循环”和“膜化学”的编写并参与了习

题的选编。臧荣春教授对全书进行了认真的审校。在此一并表示衷心感谢。

由于水平与知识面的局限，书中不少地方尚不尽如人意。错误和不当之处敬请广大读者不吝指正，希望能在再版时加以改进。

王凯雄

2001年1月于浙江大学

内 容 提 要

本书以化学原理为主线,较全面地介绍了水化学的基本理论及其在实践中的应用方法与实例。全书共分7章。第1章绪论,主要概述了水的性质和特点。第2章化学动力学和第3章化学平衡,简要介绍了最基本的和在实践中有关的内容,如经验速率方程和平衡计算等。第4章酸碱化学,讨论 $p_c \sim pH$ 图、碳酸盐系统、碳平衡等内容。第5章配位化学,涉及金属、腐殖质和无机高分子絮凝剂等内容。第6章氧化还原化学,除了 $p_e \sim pH$ 图等基本知识外,还分节介绍了氯化学、铁化学、氮化学、腐蚀和高级氧化技术等内容。第7章相间作用,包括气体的溶解与挥发、固体的沉淀与溶解、表面吸附、沉积物和膜化学等内容。书中理论深入浅出,实例丰富生动。

本书可作为环境科学与工程类研究生和本科生的选用教材,也可供环境保护、水处理、水资源、给排水、海洋、水利、水产养殖等专业的科技人员、高校师生和其他读者参考。

目 录

第1章 绪论 (Introduction)	1
1.1 水化学的意义 (The significance of water chemistry)	1
1.1.1 水的含义 (The meaning of water)	1
1.1.2 水化学的基本内容 (The basic content of water chemistry)	1
1.1.3 水化学的意义 (The significance of water chemistry)	3
1.2 水的性质 (The properties of water)	5
1.2.1 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances)	5
1.2.2 水的异常特性与水分子结构的关系 (The relationship between unusual properties and the molecular structure of water)	6
1.3 天然水 (Natural waters)	9
1.3.1 地球上水的分布 (The distribution of water in the earth)	9
1.3.2 天然水的依数性 (Colligative properties of natural water)	11
1.3.3 海水 (Sea water)	13
1.3.4 雨雪水 (Rain and snow water)	15
1.3.5 地表水和地下水 (Surface water and ground water)	15
1.4 污水 (Waste waters)	16
习题	19
第2章 化学动力学 (Chemical Kinetics)	21
2.1 反应速率 (Reaction rate)	22
2.2 反应机理 (Reaction mechanism)	29
2.3 阿仑尼乌斯定理 (Arrhenius law)	31
2.4 催化作用 (Catalysis)	34
2.4.1 催化作用概述 (Introduction of catalysis)	34
2.4.2 催化作用应用实例 (Application examples of catalysis)	36
2.4.3 沸石 (Zeolite)	41
2.5 经验速率方程 (Empirical rate law)	43

2.5.1 有机物生物氧化降解反应的经验速率方程 (The empirical rate equation for BOD)	43
2.5.2 细菌增殖的经验速率方程 (The empirical rate equation for microbial growth)	46
习题	47
第3章 化学平衡 (Chemical Equilibrium)	51
3.1 化学平衡的动力学本质 (The dynamic nature of chemical equilibrium)	51
3.2 热力学基础 (The thermodynamic basis)	52
3.2.1 利用吉布斯自由能判别反应方向 (Determine reaction direction by Gibbs free energy)	53
3.2.2 范特荷夫公式 (Van't Hoff equation)	58
3.3 水溶液中离子和分子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions and molecules in solution)	60
3.3.1 离子的非理想行为 (Nonideal behavior of ions)	60
3.3.2 分子的非理想行为 (Nonideal behavior of molecules)	66
3.4 化学平衡计算 (Chemical equilibrium calculation)	67
习题	70
第4章 酸碱化学 (Acid-Base Chemistry)	75
4.1 酸碱化学基础 (The basis of acid-base chemistry)	75
4.2 平衡计算 (Equilibrium calculation)	78
4.2.1 质子转移关系式 (Proton condition)	78
4.2.2 酸碱平衡计算实例 (Examples of acid-base equilibrium calculation)	80
4.3 $p_c \sim pH$ 图和 $\alpha \sim pH$ 图 ($p_c \sim pH$ diagrams and $\alpha \sim pH$ diagrams)	83
4.3.1 一元酸-共轭碱体系的 $p_c \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams of monoprotic acid-conjugate base systems)	83
4.3.2 多元酸-共轭碱体系的 $p_c \sim pH$ 图 (The $p_c \sim pH$ diagrams of polyprotic acid-conjugate base systems)	87
4.3.3 $\alpha \sim pH$ 图 ($\alpha \sim pH$ diagrams)	92
4.4 pH 缓冲溶液和缓冲强度 (pH buffers and buffer intensity)	98
4.4.1 pH 缓冲溶液 (pH buffers)	98
4.4.2 缓冲强度 (Buffer intensity)	99

4.5	碳酸盐系统 (The carbonate system)	104
4.5.1	碳酸盐系统的平衡关系 (Equilibria in the carbonate system)	104
4.5.2	碳酸盐物种浓度的计算 (Calculation of carbonate species concentrations)	106
4.5.3	碱度和酸度 (Alkalinity and acidity)	111
4.6	酸碱化学在水处理中的应用 (Water treatment applications of acid-base chemistry)	122
4.7	全球碳循环 (Global carbon cycle)	126
4.7.1	概述 (Introduction)	126
4.7.2	大气 CO ₂ 含量 (CO ₂ concentration in the atmosphere)	128
4.7.3	陆地生态系统反馈 (Feedback of terrestrial ecology)	130
4.7.4	海洋反馈 (Oceanic feedback)	131
4.7.5	固碳对策与研究展望 (Ways of carbon fixation and future carbon cycle study)	132
	习题	133
第5章	配位化学 (Coordination Chemistry)	136
5.1	配位化学基础 (The basis of coordination chemistry)	136
5.1.1	基本术语 (Basic terms)	136
5.1.2	配合物化学键理论 (Chemical bond theory of complexes)	139
5.1.3	配合物的稳定性 (Complex stability)	142
5.1.4	反应速率 (Reaction rate)	145
5.2	平衡计算 (Equilibrium calculation)	146
5.3	金属 (Metals)	153
5.3.1	铜在水与废水中的行为 (The behaviour of copper in water and wastewater)	153
5.3.2	金属的形态分析 (Species analysis of metals)	155
5.3.3	金属离子的水解——以 H ₂ O 和 OH ⁻ 为配位体 (Hydrolysis of metal ions—H ₂ O and OH ⁻ as ligands)	158
5.3.4	无机高分子絮凝剂 (Inorganic polymer flocculants)	161
5.4	腐殖质 (Humic substances)	164
5.4.1	腐殖质成分、性质与结构 (Characteristics of humic substances)	164
5.4.2	腐殖质与金属离子的螯合 (Chelation between humic substances	

and metals)	167
5.4.3 富里酸与胡敏酸的分离技术 (Isolation of fulvic acid and humic acid)	168
习题	171
第6章 氧化还原化学 (Oxidation and Reduction Chemistry)	174
6.1 氧化还原化学基础 (The basis of oxidation and reduction chemistry)	174
6.1.1 氧化还原反应的化学计量关系 (Redox stoichiometry)	175
6.1.2 氧化还原平衡 (Redox equilibrium)	177
6.2 氧化还原平衡的图解表示 (Graphical representation of redox equilibrium)	194
6.2.1 $pc \sim pe$ 图 ($pc \sim pe$ diagrams)	194
6.2.2 $pe \sim pH$ 图 ($pe \sim pH$ diagrams)	197
6.2.3 有固体存在时的 $pe \sim pH$ 图 (The $pe \sim pH$ diagram incorporating solids)	201
6.2.4 天然水的 pe 值, 决定电位 (The pe value of natural water, determining potential)	208
6.3 电化学腐蚀 (Electrochemical corrosion)	214
6.3.1 腐蚀电池 (Corrosion cell)	214
6.3.2 浓差电池 (Concentration cell)	216
6.3.3 腐蚀的控制 (Corrosion control)	218
6.4 铁化学 (Iron chemistry)	221
6.4.1 天然水中铁的来源和存在状态 (The sources and status of iron in natural water)	222
6.4.2 地下水中的铁 (Iron in groundwaters)	226
6.4.3 酸性矿排水 (Acid mine drainage)	229
6.5 氯化学 (Chlorine chemistry)	231
6.5.1 概述 (Introduction)	231
6.5.2 折点氯化 (Breakpoint chlorination)	233
6.5.3 氯与有机物反应形成的有害副产物 (The hazardous by-products of chlorine reactions with organic substances)	234
6.6 氮化学 (Nitrogen chemistry)	236
6.6.1 氮循环 (The nitrogen cycle)	236

6.6.2	水中含氮物种的氧化还原转化 (Redox transformation of nitrogen species in water)	239
6.6.3	氮的微生物转化 (Microbial transformation of nitrogen)	242
6.7	高级氧化过程 (Advanced oxidation processes, 简称 AOPs)	248
6.7.1	概述 (Introduction)	248
6.7.2	臭氧高级氧化技术 (Ozonation technology)	250
	习题	254
第7章	相间作用 (Phase Interactions)	257
7.1	表面张力与表面自由能 (Surface tension and surface free energy)	257
7.2	气体在水中的溶解与挥发 (Dissolution and volatilization of gases in water)	259
7.2.1	亨利定律 (Henry's Law)	259
7.2.2	气体在水中的溶解速率 (Dissolution rate of gases in water)	261
7.2.3	溶解氧 (Dissolved Oxygen)	262
7.3	固体的沉淀与溶解 (Precipitation and dissolution of solids)	263
7.3.1	沉淀与溶解动力学 (Precipitation and dissolution kinetics)	264
7.3.2	沉淀与溶解的平衡计算 (Equilibrium calculation of precipitation and dissolution)	265
7.3.3	碳酸钙的溶解度与水质稳定性 (Calcium carbonate solubility and water stability)	272
7.3.4	磷酸盐化学 (Phosphate chemistry)	281
7.4	固体表面吸附 (Adsorption of solids)	288
7.4.1	吸附量与吸附等温线 (Adsorption amount and adsorption isotherms)	288
7.4.2	吸附速率与吸附活化能 (Adsorption velocity and activation energy)	290
7.4.3	吸附行为举例 (Examples of adsorption behaviour)	292
7.5	沉积物 (Sediments)	294
7.5.1	沉积物的形成 (Formation of sediments)	294
7.5.2	胶体微粒的聚沉 (Aggregation of colloidal particles)	295
7.5.3	絮凝动力学 (Flocculation kinetics)	299
7.5.4	水体底泥中微量金属分析的分段提取技术及其应用 (Sequential extraction technique for trace metals analyses in aquatic sediments and	

its application)	302
7.5.5 洪水对河流底泥有机污染物分布的影响 (Impact of flood on distribution of organic pollutants in river sediment)	307
7.6 膜化学 (Film and membrane chemistry)	313
7.6.1 界面膜 (Interfacial film)	313
7.6.2 膜分离 (Membrane separation)	315
习题	321
附录	324
附录 1 地表水环境质量标准	324
附录 2 地下水质量标准	326
附录 3 海水水质标准	328
附录 4 生活饮用水卫生标准	330
附录 5 景观娱乐用水水质标准	331
附录 6 农田灌溉水质标准	332
附录 7 渔业水质标准	334
附录 8 饮用天然矿泉水标准	335
附录 9 污水综合排放标准	336
主要参考文献	339

第 1 章 绪论 (Introduction)

1.1 水化学的意义 (The significance of water chemistry)

1.1.1 水的含义 (The meaning of water)

作为纯水，是无色、无嗅、无味的液体，冰点：0℃，沸点：100℃，密度（4℃）：1g/cm³。水的分子式为 H₂O。

但实际上，水是各式各样的。天然水有海洋水、河水、溪水、湖水、地下水、土壤水、雨水、雪水、生物体液等；我们喝的水就有自来水、纯净水、矿泉水、各种饮料等；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（run off）也会带着各种污染物进入水体（water body），如海洋、河流、湖泊和地下水中。

对绝大多数天然水而言，还含有各种其他物质。天然水中存在的主要物质见表 1-1。

表 1-1 天然水中存在的主要物质

分 类	主 要 物 质
悬浮物质	细菌、病毒、藻类及原生动物；泥沙、粘土等颗粒物
胶体物质	硅、铝、铁的水合氧化物胶体物质；粘土矿物胶体物质；腐殖质等有机高分子化合物
溶解物质	氧气、二氧化碳、硫化氢、氮气等溶解气体；钙、镁、钠、铁、锰等离子的卤化物、碳酸盐、硫酸盐等盐类；可溶性有机物

1.1.2 水化学的基本内容 (The basic content of water chemistry)

如上节所述，水中存在着各种物质，存在着各种无机和有机化合物。水化学是研究和描述这些化合物（包括水）之间的相互的化学作用的科学，涉及化学动力学、化学平衡、酸碱化学、配位化学、氧化还原化学和相间作用等的理论与实践。当然，化学作用也

常伴随着物理作用和生物作用同时发生，因此也会涉及到物理学、地学和生物学等方面的知识。

在本书中，将以这些基本的化学作用为主体展开对各种水化学的实际问题的讨论。

化学动力学是阐述化学反应速度和反应机理的理论，对于研究水中发生的各种过程以及提高水处理效率具有重要意义。

化学平衡是与化学热力学有关的理论，它将帮助我们判别化学反应的方向和计算反应到达平衡时各溶解物种的浓度。

酸碱化学作用是水中最基本的化学作用。带酸性的雨水与岩石作用，将各种矿物质溶解出来，就是酸碱化学的一个例子。酸碱化学反应的本质是质子的转移，酸碱化学阐述水的 pH 值、水的酸碱度、水的酸碱平衡、水的缓冲作用的原理和平衡时水中酸碱物种浓度的计算方法及图解方法。碳酸盐系统是天然的缓冲系统，它在全球碳循环中起着重要的作用，酸碱化学方法也是水处理中常用的手段。

配位化学涉及中心金属离子（或原子）与配位体的反应，配位化学理论对水中金属的存在形态，迁移转化和毒性具有重要意义。腐殖质作为天然水中普遍存在的物质是良好的配位体，作为多核配合物的无机高分子絮凝剂在水处理中有很好的应用。

氧化还原化学反应的本质是电子的转移，因此氧化还原化学也常称为电化学，其最重要的基本原理是电极电位和能斯特方程。在天然水与水处理中进行着各种氧化还原反应，其中许多是在微生物催化下进行的。铁化学、氯化学和氮化学是几个重要的侧面。金属的腐蚀也是一种氧化还原化学现象。高级氧化工艺（AOPs）在水处理中有着广泛的应用。

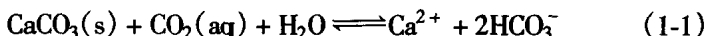
相间作用包括气体的溶解和挥发，固体的沉淀与溶解，固体表面的吸附，胶体微粒的聚集等内容。相间作用的许多方面也是界面化学（interface chemistry）研究的内容。因为膜技术在水处理中日益广泛的应用，因而把膜化学提出来作为相间作用的一个内容。绝大部分天然水和水处理过程都涉及相间作用。沉积物作为相间作用

的产物有其特殊的研究价值。

1.1.3 水化学的意义 (The significance of water chemistry)

既然水化学的基本内容是有关水及水中化合物间的相互作用, 是以基本的化学原理贯穿起来的, 因此水化学将对以下领域的了解、研究和开发具有指导意义。

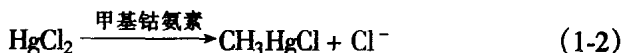
(1) 天然水的地球化学。例如, 石灰岩溶洞的形成是由于



溶解于水中的二氧化碳 $\text{CO}_2(\text{aq})$ 很大一部分来源于微生物对有机物的分解, 当水流经土层时, 它可能会溶解大量由土壤微生物的活动产生的 CO_2 , 当这样的水接着流过石灰岩层时, 由于水中 CO_2 的作用, 使上述反应向右进行, 结果使碳酸钙固体溶解, 经过长年累月的作用, 形成溶洞。反过来, 当溶解有大量 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的水在环境条件改变时, 如温度升高, CO_2 会从水中逸出, 使上述反应向左进行, 结果使碳酸钙沉淀析出, 经过长年累月的作用, 而形成钟乳石这样美丽的景观。

(2) 水污染化学。例如, 1953~1960年发生在日本的水俣病事件是典型的水污染公害事件。汞的来源是一个化工厂的废水排入水俣湾, 在100多例由于食用了汞污染的海产品而遭汞中毒的病人中有43人死亡。由于母亲食用汞污染海产品致使19个婴儿先天缺陷。海产品汞含量为 $2 \sim 5 \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。汞中毒的主要症状是神经系统受损, 表现为急躁、手足麻痹、疯癫、失明等, 后来才发现是甲基汞所致。

原来无机汞在细菌的作用下可以转化为溶于水的 CH_3Hg^+ , 而在水中与鱼组织中才会有高浓度的汞含量, 1968年 John Wood 等在 Nature 杂志上发表了有关无机汞转化为甲基汞机理的论文, 认为促成汞甲基化的物质是甲基钴氨素:



(3) 给排水工程。例如, 在供水系统中, 为防止管道腐蚀和堵塞, 需要调节水质。

(4) 水处理工程。例如在进行反渗透膜 (RO) 水处理时, 常需对原水水质进行详细的分析, 以防止产生沉淀等造成膜污染。其中有一项指标为 TOC (总有机碳), 在正常情况下, TOC 浓度一般小于 15mg/L , 在大多数原水中, 其浓度为 $2 \sim 6\text{mg/L}$ 。在特殊情况下或废水中, TOC 浓度可达 50mg/L 或更高。分子量大于 200 的有机化合物可以被 RO 很好地除去, 但分子量较低的有机化合物如三卤甲烷仅能去除 40%。TOC 过高可能导致膜的有机物污染或细菌污染。

(5) 水产养殖。例如, 水中溶解氧浓度与鱼虾的生存有直接关系。当溶解氧低至窒息点便引起鱼虾窒息死亡。我国主要养殖的四大家鱼和中国对虾的窒息点在 $0.5 \sim 1\text{mgO}_2/\text{L}$ 。当水中溶解氧过低时, 鱼虾会出现“浮头”现象, 对于海水, 因含 SO_4^{2-} 多, 低溶解氧时易产生大量的 H_2S , 所以海水养殖要严防鱼虾浮头。当溶解氧较低时, 也会增加水中毒物对鱼的毒性, 因为溶解氧降低, 使鱼虾呼吸频率增加, 如果水中有毒物, 使鱼虾对毒物的接触机会增加, 危害也就增大。

(6) 水资源的保护和合理利用。例如, 在干旱地区利用化学药品, 使水面形从一层厚膜, 可减少 20% ~ 80% 的蒸发量。

(7) 农业植物营养。例如, 浙江大学生物环境工程研究所利用养殖甲鱼的废水, 对水中的营养物质进行适量调节后, 灌溉或水培农作物如水果、蔬菜、鲜花等, 取得良好的效果, 使营养成分获得循环利用。

(8) 水利工程和土木建筑。例如, 杭州凤起路立交桥因为 CaCO_3 堵塞渗透软管而使组织排水失效, 引起路面渗水问题, 在本书的相间作用一章中将有较详细的叙述。

(9) 海洋科学与工程。例如, 海洋对全球碳循环起着重要的调节作用, 由于人类活动使大气二氧化碳浓度增加, 引起全球变暖, 海洋可减轻这一效应。有两方面的原因, 一方面是海洋对 CO_2 的溶解作用, 另一方面是海洋生物的固碳作用。在本书的酸碱化学一章中将有较为详细的叙述。

(10) 腐蚀与防腐科学。例如，海水是电解质溶液，极易对金属引起腐蚀，故海轮的船体需用涂料保护，但涂料中的有机锡化合物又会引起水污染，采取怎样的防腐措施能达到最佳效果，值得探讨。

(11) 水质分析与水环境监测。例如，在地面水、渔业水等水质指标中有一个指标为非离子氨(NH₃)，可利用水化学的知识从氨氮和 pH 的数据计算得到。因为 NH₄⁺ 与 NH₃ 有如下平衡关系：



水质指标和水中成分的浓度不一定都需要通过实验分析得到，常常可以利用水化学理论知识计算得到或进行估计。

此外，工业上的各种用水的规格要求都涉及水化学的知识，生活中的饮水、医学上的输液和体液也都与水化学有关，有的磁化杯能使水由氢键聚集在一起的线团状结构打破，形成所谓的活性水，可促使体内结石打下。

1.2 水的性质 (The properties of water)

虽然实际中的水都不是真正的纯水，但有必要对纯水的性质有所了解。水的异常性质在水化学中起着重要的作用。

1.2.1 水的性质及其意义 (The properties of water and their significances)

水具有很多特性，没有这些特性，生命将不可能存在。水对许多物质来说是一种很好的溶剂，水是生命过程中营养物质和废弃物的主要运输媒介。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。除了液氨，水的比热容比任何其他液体和固体都高，为 $1\text{cal} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ($1\text{cal} = 4.185\text{J}$)。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。水的汽化热很高，为 585cal/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