

水中颗粒物^① 检测及应用

SHUIZHONG KELIWU DE JIANCE JI YINGYONG

● 杨艳玲 李 星 李圭白 编著



化学工业出版社

水中颗粒物^① 检测及应用

SHUIZHONG KELIWU DE JIANCE JI YINGYONG

● 杨艳玲 李星 李圭白 编著



化学工业出版社

北京

本书融合作者多年的研究成果,结合水处理工程的实际需求,从颗粒物的基本性质出发,论述了水中颗粒物群某些特性的检测方法和原理,并介绍了检测参数在水处理领域应用的最新成果。

本书可供市政工程和环境工程专业的工程技术人员、研究人员以及高校相关专业师生参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

水中颗粒物的检测及应用/杨艳玲,李星,李圭白编
著. —北京:化学工业出版社,2007.8
ISBN 978-7-122-00993-7

I. 水… II. ①杨…②李…③李… III. 颗粒物-水质监测 IV. X832

中国版本图书馆CIP数据核字(2007)第126845号

责任编辑:陈丽 邹宁
责任校对:凌亚男

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张13 字数332千字 2007年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

前 言

水环境中的颗粒物是指尺寸大于1nm的无机的、有机的和生物的颗粒物质。水中尺寸小于1nm的物质已为溶解状态。

对溶解态污染物的存在形态、迁移、转化等问题的研究属于环境化学领域，长久以来已有比较系统、深入的研究，而对非溶解态污染物（颗粒物）的研究只是在近些年才开始，这是由于非溶解态污染物（颗粒物）属于多相体系，远比均相的溶解态污染物复杂得多。在水环境的一个主要方面——水处理工程领域，对非溶解态（颗粒物）污染物的系统研究更少。本书的编写目的就是结合水处理工程的需要，从颗粒物的基本性质出发，对颗粒物群的某些特性的检测方法和原理进行归纳和阐述，并将检测参数应用于水处理工程，其中包括作者多年的科研成果。所以，本书不仅一定程度地满足了水处理工程界对颗粒物检测知识的需求，还介绍了许多颗粒物检测参数在水处理工程中应用的新技术。

本书第1章主要介绍水中无机颗粒物的一些基本物理性质，特别是粒径方面的知识，其中还介绍了我国东部河流水中悬浮物的粒度和化学组成的情况。第2章主要介绍了水中无机颗粒物浓度的检测原理，特别对水的浊度作为颗粒物浓度的替代参数做了比较全面的阐述；此外，还介绍了以水的浊度为控制参数用于水的混凝投药自动控制的原理。第3章主要介绍了水中有机颗粒物特别是天然有机物——腐殖酸和富里酸的基本特性，不同成分和相对分子质量的分离技术以及去除水中天然大分子有机物的方法和原理。第4章主要介绍了水中生物颗粒物的种类和基本性质，生物颗粒物（特别是细菌和藻类）的数量检测方法以及杀菌消毒和控藻除藻的原理。第5章主要介绍了水中颗粒物的表面电性及其检测原理，特别是重点阐述了颗粒物表面流动电流的检测方法及其用于水的混凝投药自动控制技术。第6章主要介绍了水中颗粒物的粒径及粒度分布的检测原理及其在某些方面的应用情况。第7章主要介绍水中颗粒物粒径和浓度的脉动检测技术及原理，颗粒脉动检测技术在若干方面的应用，特别是在混凝投药自动控制方面的应用原理。

本书第1章~第4章、第6章由杨艳玲执笔，第5章由李圭白和杨艳玲执笔，第7章由李星和杨艳玲执笔。

本书可供市政工程和环境工程专业的工程技术人员、研究人员以及高校师生参考。

限于作者水平，疏漏和不足之处在所难免，恳请读者批评指正。

杨艳玲

2007年7月

目 录

0	绪论	1
1	水中的无机颗粒物	4
1.1	中国东部河流水中无机颗粒物的地球化学性质	4
1.2	黏土矿物及水合金属氧化物	6
1.2.1	黏土矿物的基本结构	6
1.2.2	天然水体中常见的黏土矿物	6
1.2.3	水合黏土矿物表面的性质	7
1.2.4	水合金属氧化物	8
1.3	水中矿物颗粒的粒径及形状	8
1.3.1	矿物颗粒的三轴粒径及相当粒径	8
1.3.2	矿物颗粒的二维粒径及分数维方法	10
1.4	颗粒群的粒径分布	13
1.4.1	频率分布和累积分布	13
1.4.2	矩值法	18
1.4.3	函数法	19
	参考文献	21
2	水中矿物颗粒数量参数的测量	22
2.1	重量分析法	22
2.1.1	粗粒矿物颗粒	22
2.1.2	细微矿物颗粒	22
2.2	密度分析法	23
2.3	光分析法	24
2.3.1	浊度法	24
2.3.2	浊度在水的混凝投药控制中的应用	31
2.4	γ 射线测泥沙法	35
	参考文献	37
3	水中有机颗粒物及其检测	38
3.1	水中有机颗粒物的性质	38
3.2	水中有机颗粒物的检测	40
3.3	水中有机颗粒物的去除	42
3.3.1	强化混凝对腐殖酸和富里酸的去除	42

3.3.2 预氧化助凝对腐殖酸和富里酸的去除	48
参考文献	53

4 水中的生物颗粒及其检测	54
4.1 生物的分类	54
4.2 病毒	55
4.3 原核微生物	58
4.3.1 细菌	58
4.3.2 古菌	61
4.3.3 放线菌	61
4.3.4 蓝细菌	63
4.3.5 其他原核微生物	64
4.4 真核微生物	64
4.4.1 原生动物	64
4.4.2 微型后生动物	67
4.4.3 真核藻类	69
4.4.4 真菌	73
4.5 水中生物颗粒物的检测	74
4.5.1 水中病毒的检验	74
4.5.2 水中含藻量的检测方法	75
4.5.3 水中细菌的检测方法	77
4.6 水中生物颗粒物的去除	84
4.6.1 除藻控藻	84
4.6.2 对致病细菌与病毒的去除	87
4.6.3 对致病性原生动物的去除	92
参考文献	95

5 水中颗粒物的表面电性及其测量	96
5.1 水中胶体颗粒表面的微观电特性	96
5.1.1 胶体表面电荷	96
5.1.2 双电层理论	97
5.1.3 ζ 电位	98
5.1.4 脱稳	98
5.1.5 电动现象	100
5.1.6 流动电流	101
5.2 水中胶体颗粒表面电性的测量及应用	103
5.2.1 ζ 电位的测量与应用	103
5.2.2 流动电流的测定及应用	106
5.3 流动电流混凝投药自动控制系统原理	110
5.3.1 流动电流与混凝剂投加量及沉后水浊度的相关性	110
5.3.2 流动电流混凝投药自动控制系统	113

5.3.3 流动电流混凝投药串级控制技术原理	120
参考文献	129

6 水中颗粒物粒径的测量	130
6.1 筛分法	130
6.2 沉降分析法	132
6.2.1 颗粒在水中的沉降	132
6.2.2 水中颗粒的沉降分析法原理	135
6.2.3 天秤沉降分析法	137
6.2.4 滴定管沉降分析法	138
6.2.5 光透过沉降分析法	139
6.3 激光分析法	140
6.3.1 激光分析法原理	140
6.3.2 激光分析技术	142
6.3.3 激光分析技术应用	145
6.4 Coulter 颗粒计数法	154
6.4.1 Coulter 颗粒计数法原理	154
6.4.2 Coulter 颗粒计数器	156
6.5 显微镜观察法	157
6.5.1 光学显微镜	157
6.5.2 电子显微镜	158
参考文献	162

7 水中颗粒物的脉动检测技术及应用	163
7.1 颗粒脉动检测原理	163
7.1.1 颗粒脉动检测技术理论	163
7.1.2 混凝过程对 R 值的影响	166
7.1.3 颗粒脉动检测仪工作原理及应用基础	168
7.1.4 颗粒脉动检测仪的运行及操作条件	170
7.2 颗粒脉动检测技术的应用	171
7.2.1 高浊度水絮凝过程的检测与应用	171
7.2.2 一般浊度水混凝过程中的应用	172
7.2.3 在颗粒可分散性研究中的应用	174
7.2.4 在污泥脱水及调理性能研究中的应用	175
7.2.5 含油污水混凝过程中的应用	176
7.3 颗粒物质检测方法的对比	178
7.3.1 常规颗粒计数检测法与浊度测定法对比	178
7.3.2 颗粒脉动检测法与浊度检测方法对比	180
7.3.3 颗粒脉动检测法与常规颗粒计数检测法对比	181
7.4 颗粒脉动检测技术测定悬浮液颗粒浓度研究	184
7.4.1 测定悬浮颗粒浓度的理论分析	184

7.4.2 颗粒检测值 R 与颗粒浓度关系的研究 185

7.4.3 DC 值和浊度值的相关性研究 187

7.4.4 R 值与颗粒尺寸的相关性 187

7.5 颗粒脉动检测法检测水中的藻类 188

7.5.1 水体含藻量检测的可能性研究 189

7.5.2 含藻水过滤过程的监测研究 191

7.5.3 颗粒脉动检测法检测水库水中的藻类 193

7.6 水中致病微生物数量检测可能性研究 195

7.6.1 病原微生物的常用检测方法 195

7.6.2 颗粒脉动检测技术的应用 197

参考文献..... 198

0 绪 论

在水环境学科中，一般将水中尺寸小于 1nm 的杂质称为溶解物质，尺寸大于 1nm 的杂质称为颗粒物，其中尺寸为 1~100nm 的颗粒物称为胶体，尺寸大于 100nm 的颗粒物称为悬浮物。

水中的颗粒物，按其来源可分为无机颗粒物、有机颗粒物和生物颗粒物。

水中的无机颗粒物，包括高岭石、伊利石、蒙脱石、云母等黏土矿物，各种碳酸盐、硅酸盐、硫化物、氧化物、氢氧化物等矿物，铁、铝、锰等无定形的金属水合氧化物，此外还包括悬浮于水中的乳化油滴以及细微气泡。

水中的有机颗粒物，主要有相对分子质量大于 1000 的有机高分子胶体，如富里酸、胡敏酸，其尺寸为 2~10nm，以及各种生物残体如藻类、细菌等的死亡体、细胞碎片等。

水中的生物颗粒物，有体积最微小的病毒，常用纳米（nm）表示，尺寸通常在 10~300nm；有各种细菌，尺寸多数在 1 μ m 左右；有原生动物，尺寸一般为 200~300 μ m；有尺寸差异很大的藻类，一般个体大小在 2~100 μ m；有水生动物如剑水蚤、红虫等。水中各种颗粒物的尺寸见图 0-1。

水中的颗粒物常存在于天然水体里，特别是在江、河、湖、海等地面水体中的颗粒物含量很高，而在地下水中的含量较少。水中的颗粒物常来源于人类活动而形成的城市污水、工业废水、城市雨水、农田排水中的颗粒物以及水处理过程中生成的颗粒物。

水中的无机颗粒物常常是水中含量最多的。我国地面水中的无机颗粒物含量一般为数毫克/升到数百毫克/升，而有的河流（如黄河水系）水中泥沙含量最高可达数万毫克/升，十分影响水体的使用功能。城市污水和工业废水中的颗粒物含量则因其来源而异，其中有的工业废水颗粒物含量极高，可达数万毫克/升。所以去除水中无机颗粒物一直都是水处理中最主要的目标之一。此外，由于水中无机颗粒物含量高，具有很大的表面积，既能吸附水中的有机物，包括许多小分子量的有毒有害有机污染物，还能吸附许多无机离子，特别是重金属离子和有毒害的微量元素以及细微细菌和病毒，所以，水中无机颗粒物对水中各种物质的存在形态及其迁移和转化都有重要影响。

水中的有机颗粒物对水质有着重要的影响，如能使水产生色度，是难于去除的物质；它与消毒剂——氯作用，能生成多种对人体有毒害的消毒副产物；它是水中微生物生长的营养物质，使处理后的饮用水在输配和贮存过程有可能出现微生物再繁殖现象，使水不具有生物稳定性；它还对多种水处理过程产生不利影响；水中有机颗粒物常带有多种官能团，能与水中许多无机离子，特别是重金属离子、有毒有害微量元素等发生络合，从而影响其存在形态以及迁移和转化等等。

水中生物颗粒物的存在对人类的生命健康有特殊重要的意义。因为有的生物颗粒物是致病的，有的生物颗粒物是有害的，例如各种致病病毒、致病细菌、致病原生动物等；水体及水处理工艺中的藻类繁殖对水质有很大影响，有的藻类能产生藻毒素或产生臭味；有的水生生物如剑水蚤能传播疾病，红虫能严重影响饮用水的观感等等。

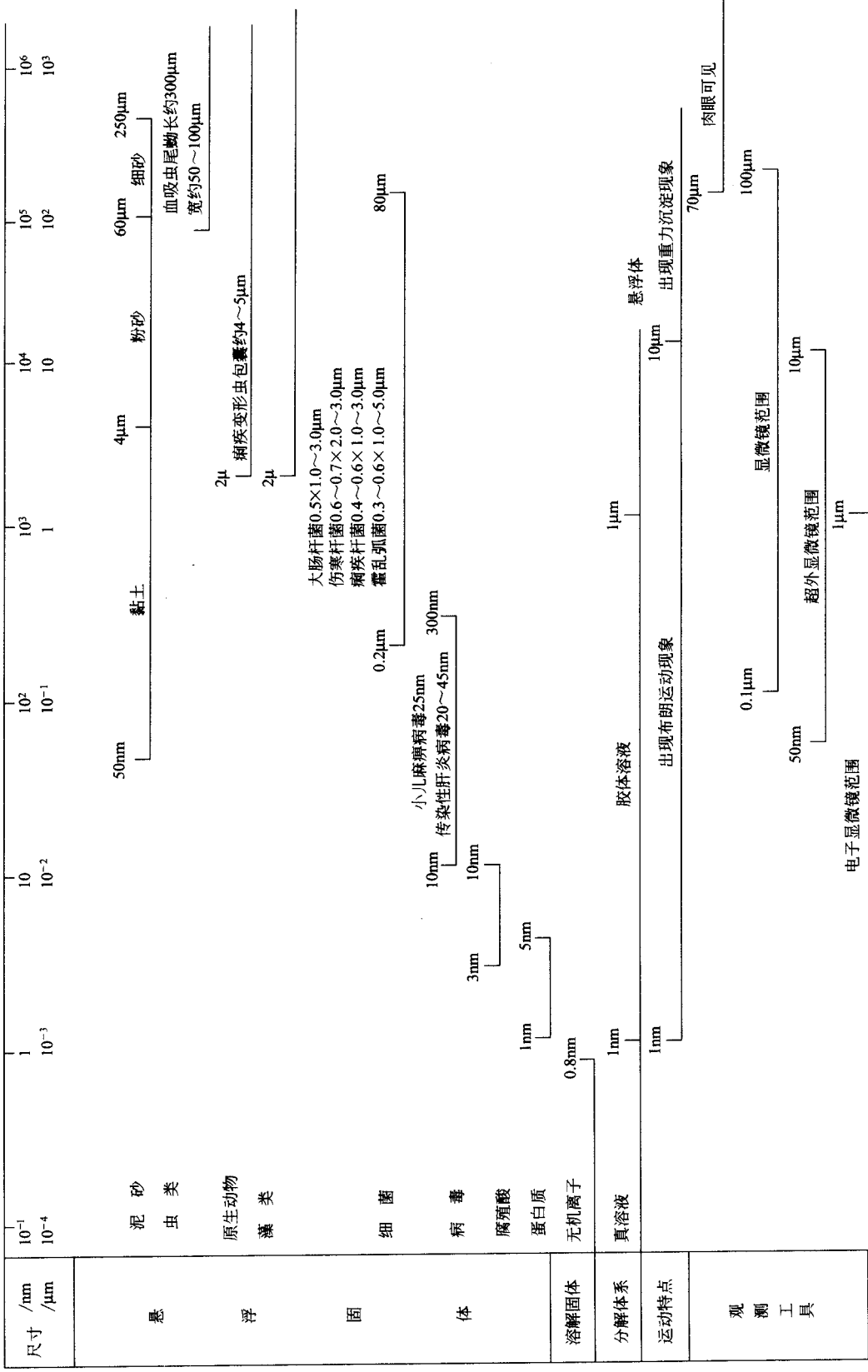


图 0.1 天然水所含的成分

从不同学科或工艺生产角度出发对水中颗粒物性质的研究有不同的内容，涉及颗粒的体相性质（颗粒尺寸、形状、表面积、光学性质等）、表面性质（表面不饱和性、表面能和表面自由能、表面活性等）、表面的润湿性质（表面接触角、表面张力、亲液性和疏液性等）、表面的动电性质（表面电荷、表面电位等）、表面化学反应（水解反应、溶质与颗粒表面的化学元素反应及其转化等）等许多方面，内容极为丰富，非本书所能概括。而水中颗粒物的特性、大小及数量，是人们关注的最基本问题，也是本书阐述的重点，本书将就水中不同颗粒物的主要特性及其尺寸和含量的检测方法、原理及在水处理领域的应用，在有关章节加以阐述。

1 水中的无机颗粒物

1.1 中国东部河流水中无机颗粒物的地球化学性质

中国东部河流一般皆为入海河流干流，其水中颗粒物来源于上游广大地区地表沉积层，所以东部河流的水中颗粒物对于该河流域是有代表性的。

图 1-1 为中国东部河流水中颗粒物的粒径分布情况。由图可见，中国东部河流悬浮物平均粒径的变化趋势为：黑龙江<松花江<乌苏里江<鸭绿江<赣江<嫩江<闽江≈珠江<钱塘江<图们江<辽河<汉江<滦河<长江<黄河，即我国华北地区河流（滦河、黄河）和华南地区河流（淮河、汉江和长江）颗粒物的平均粒径大于东北和华南地区河流颗粒物的平均粒径。图中用以分析的是粒径<63 μm 的颗粒物样品，已有的研究表明，在天然情况下，同一条河流中<63 μm 的细颗粒物的时间、空间分布相对均匀。Li 等和 Qu 等都曾报道在同一条河流的颗粒物中大多数元素含量的变异系数均小于 0.20。Martin 等在对 Rhone 河悬浮物的 5 年监测中发现，除磷以外的常量元素含量的变异系数均小于 0.30。

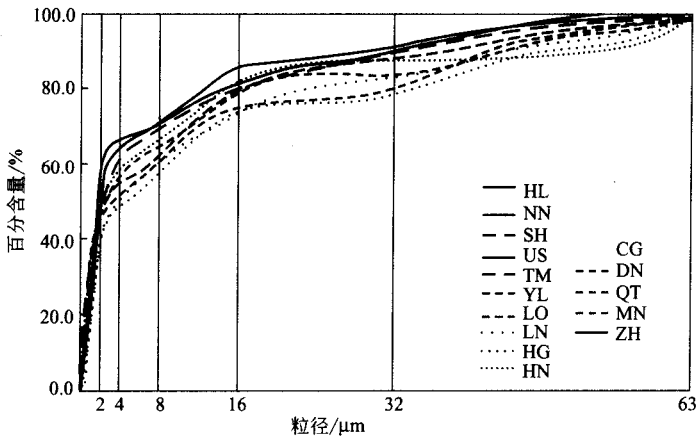


图 1-1 中国东部河流悬浮物平均粒径分布的比较

表 1-1 中列出了中国东部一些主要河流颗粒物中 16 种常量和微量元素的含量。由表 1-1 可看出，与我国北方河流相比，长江以南有很多砖红壤、红壤和黄壤，因而南方河流颗粒物中的 Al 含量明显偏高，而处于寒温带和温带的北方河流的颗粒物中 K 和 Na 含量较高。

在我国东部河流中，黄河的颗粒物中 Ca 和 Mg 的含量以最高，向南和北侧降低的分布趋势。在黄河中下游地区黄土和黄土状物质分布广泛，其中富含碳酸盐；由于气候干旱，风化淋溶作用较弱，因而颗粒物中 Ca 的含量较高。我国西南地区石灰岩分布广泛，其中在西江流域石灰岩中碳酸盐含量高达 80% 以上，但在西江下游的珠江颗粒物中检测到的 Ca 含量并不高。可能是由于该地区气温高，降水量较大，风化淋溶作用强烈，导致大部分 Ca 被淋溶造成的。

表 1-1 中国东部主要河流颗粒物的元素组成/(mg/kg)

河流	Al	Ca	Mg	K	Na	Ti	Fe	Mn	Cu	Pb	Zn	Cd	Cr	Co	Ni	V
黑龙江	61445	15950	13709	20900	12200	4707	35232	908.2	17.0	32.1	134.5	0.22	55.4	15.5	37.6	87.6
嫩江	59595	13179	8941	26400	7200	4914	44134	832.1	22.4	28.7	151.2	0.14	54.3	15.5	37.0	78.5
松花江	60326	20018	13417	24950	9875	7730	49406	602.1	30.2	34.5	155.3	0.15	53.7	19.3	35.6	72.7
乌苏里江	73000	27050	24750	27150	8650		60900	396.0	24.7	40.0	178.4	0.09	45.2	23.2	39.8	
图们江	72100	20100	20000	25600	8700		69600	456.3	55.0	34.6	351.0	0.12	46.6	24.4	43.6	
鸭绿江	72500	23200	16500	28700	9700		58700	403.7	42.3	40.0	231.0	0.15	44.6	24.5	40.2	
辽河	68000	30100	21200	21600	9300		31562	456.8	56.7	30.0	151.5	0.12	34.3	19.6	38.2	
滦河	59455	25355	17643	24500	10200	4849	38547	660.5	20.3	23.8	57.1	0.15	55.2	16.6	37.1	77.6
黄河	54660	45860	23785	25100	14500	3992	28588	486.3	16.2	18.8	61.8	0.18	54.7	11.8	42.4	80.0
淮河	54785	20560	10290			4738	41200	814.2	23.1	23.1	80.0	0.27	84.8	23.8	44.1	88.3
长江	70730	24767	20515	21350	4925	5988	48647	594.5	47.2	45.5	139.9	0.33	69.0	25.5	42.1	130.6
钱塘江	74800	7281	11696	19200	5100	4631	33035	937.6	41.6	38.8	238.6	0.47	59.1	23.2	44.1	98.1
闽江	97700	6472	5465	16200	4900	5126	50188	1071.8	45.0	76.3	290.6	0.62	55.9	21.4	37.9	106.4
珠江	94850	6725	8765	11250	6400	5769	50509	551.8	56.1	60.0	256.3	0.61	91.9	24.8	46.7	117.8

北方河流的微量元素含量总体上大多低于南方河流，如 Cu, Pb, Zn, Cr, Co 和 Ni 等的最低含量值都出现在黄河，再次表现了黄河颗粒物组成的特殊性，而 Co, V, Ni 的含量分布差异较小。Qu 等人认为，我国南方河流颗粒物中微量元素含量较高与该地区的有色金属矿床分布有关。对土壤微量元素背景值的研究表明，我国华南地区土壤中微量金属含量也显著高于我国北方地区。

黏土矿物是河流水中颗粒物（特别是粒径 $<63\mu\text{m}$ ）的主要矿物组成。表 1-2 为中国东部河流颗粒物中黏土矿物的组成。

表 1-2 中国东部河流颗粒物中黏土矿物的相对组成/%

河流	伊利石	蒙脱石	高岭石	河流	伊利石	蒙脱石	高岭石
黑龙江	22	62	16	滦河	29	59	12
嫩江	31	54	15	黄河	25	49	26
松花江	27	60	13	长江	38	27	35
图们江	26	52	22	钱塘江	35	17	48
鸭绿江	30	47	23	闽江	28	18	54
辽河	31	58	11	珠江	30	15	55

由表 1-2 可见，东部主要河流中伊利石的含量为 22%~38%，受流域岩石和气候的影响不明显。与世界河流相比，我国河流颗粒物黏土矿物组成的突出特点是含有中等数量的伊利石。

我东部河流颗粒物中蒙脱石和高岭石的相对含量更易受流域气候条件的影响。表 1-2 可以看出，从北到南，蒙脱石含量显著降低，高岭石含量显著增加，如黑龙江的颗粒物中，蒙脱石含量占 62%，高岭石含量占 16%，而珠江颗粒物中，蒙脱石含量只有 15%，高岭石含量达 55%；高岭石含量的最低值出现在华北地区河流中，其中辽河的含量仅为 11%，而滦河的含量为 12%。河流颗粒物中蒙脱石和高岭石含量的这种变化趋势与其在该地区土壤中的变化趋势是相近的。

1.2 黏土矿物及水合金属氧化物

1.2.1 黏土矿物的基本结构

黏土矿物是由层状硅酸盐组成，分为四面体片和八面体片两种基本晶片。四面体片由基本结构 SiO_4 四面体，通过与相邻四面体共享 3 个氧原子而连接起来，形成的六角形网孔结构，如图 1-2(a) 所示；八面体片由铝、铁或镁阳离子等距离配上 6 个氧原子或 OH^- 构成，其中以铝离子最常见，如图 1-2(b) 所示。四面体和八面体晶片形成组合联结，联结面由共享的四面体顶端氧原子和未共享的八面体 OH 基团组成，而 OH 基团位于每一个四面体片的六角形网孔中心，与顶端氧原子处于同一个水平面，从而构成黏土矿物的基本结构，如图 1-2(a) 所示。

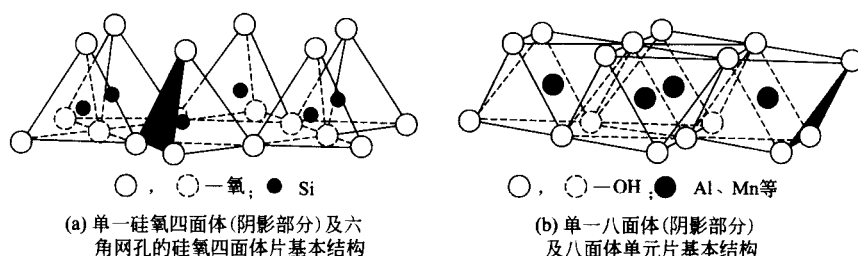


图 1-2 黏土矿物的基本结构

层状黏土矿物主要根据四面体和八面体晶片的不同类型排列和离子共享进行分类的，有 1:1 层型 [图 1-3(a)] 和 2:1 层型 [图 1-3(b) 和图 1-3(c)] 两种主要结构构型的黏土矿物。1:1 层型的单元晶层由一片八面体晶片和一片四面体晶片上下排列而成；2:1 层型的由两片硅氧四面体晶片之间夹着一片八面体晶片，上下两个四面体片的顶端都指向中央。

1.2.2 天然水体中常见的黏土矿物

天然水中最常见的三种黏土矿物是高岭土、蒙脱土和伊利土，它们的主要矿物成分分别为高岭石、蒙脱石和伊利石。

高岭石具有 1:1 层型结构，各单元层通过八面体片的 OH 基和四面体片底部的氧之间形成的氢键紧密地联结在一起，如图 1-3(a) 所示。另外，高岭石的晶格内很少发生同晶置换。

蒙脱石是 2:1 层型结构，在其八面体片中， Al^{3+} 常被 Mg^{2+} 或 Fe^{3+} 取代，四面体片中的 Si^{4+} 有时也会被 Al^{3+} 取代，如图 1-3(b) 所示。同晶置换的结果使晶层带有负电荷，水和其他溶剂可以进入单元层间而使矿物膨胀。水合 H^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等主要的阳离子可以进入层间空位，中和负电荷并通过氢键和范德华力将各单元层结合在一起。一般情况下，阳离子很容易为其他的阳离子所置换，所以蒙脱石具有较高的阳离子交换容量。

伊利石是云母类黏土矿物，具有 2:1 层型结构，如图 1-3(c) 所示。在四面体片中有一些 Si^{4+} 被 Al^{3+} 取代，导致四面体片带有很强的负电荷。该负电荷通常会被较大的阳离子（如 K^+ ）所中和。由于 K^+ 位于 2:1 单元层间，与相对的四面体片底部的氧离子以六配位的方式形成较强的离子键，使该类黏土矿物的结构比较稳定，这也是伊利土富含自然界风化产物中的主要原因。此外，由于每一个 2:1 伊利石单元层的外表面只有四面体底部氧离子，所以与 OH 基团相关的氢键不会存在于单元层间。

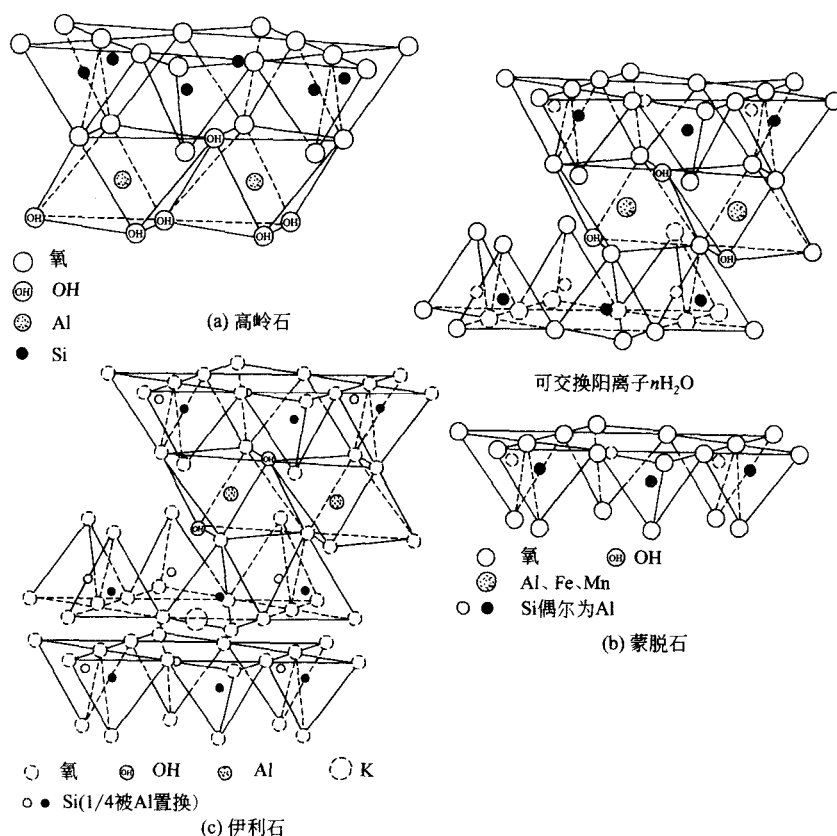


图 1-3 典型的黏土矿物结构

1.2.3 水合黏土矿物表面的性质

水合黏土矿物表面的主要性质表现在电荷和络合特性两个方面。两种性质相互联系，水中溶质的络合总是受到表面电荷的影响，而表面络合物的形成又会对表面电荷的电性和电量产生影响。

在黏土矿物的水悬浮液中，水合黏土矿物表面具有净永久结构表面负电荷，它来源于四面体或八面体晶片内的同晶置换。一般来说，净总颗粒物的表面电荷不为零，但它与扩散电荷构成平衡。扩散电荷与表面电荷在数值上相等，但是它们的电性相反。另外还有与表面络合物质形成的电荷。

在黏土矿物表面电荷的所有组分中，不变电荷只有永久结构表面电荷，其不受溶液的 pH 值影响，其余的均为可变电荷，均受溶液的 pH 值和电解质浓度的影响。

黏土矿物的表面络合活性与永久电荷表面位和可变电荷表面位两种主要表面作用基团的化学行为有关。在永久电荷表面位上多发生离子交换反应，而表面络合物的形成一般是与表面羟基键合的结果。

不同表面位在表面反应中的相对重要性受研究体系的影响。在永久电荷表面位上的成键受电荷效应控制，大部分永久电荷表面位位于层间区域，因此天然水体系统中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等常量阳离子多以离子交换的方式结合在这些位上。与表面羟基的络合往往形成较强的化学键，因此微量和痕量浓度的水合阳离子主要与可变电荷表面位反应。研究黏土矿物表面酸碱特性及其对痕量金属吸附行为时可以发现，在低 pH 值和低电解质浓度的条件下，痕量金属与永久电荷表面位和表面羟基均发生络合反应；当 pH 值和电解质浓度增高时，痕量金属在

永久电荷表面位上的络合就会大幅度减少。

1.2.4 水合金属氧化物

水合金属氧化物广泛存在于水中，其具有很大的比表面积，对吸附、沉淀及氧化还原均起着非常重要的作用。从结晶化学的角度看，氧化物总是处于老化过程或活化过程的系列中，其结构总是从无定型到不同晶体形态间变化，主要为具有很高的化学活性的胶体物质。这些氧化物可以单体或聚合状态存在，也可以相互结合形成凝胶。主要有氧化铁、氧化铝、氧化硅、水铝英石和氧化钛等水合金属氧化物。

金属氧化物的表面多呈现恒电位，其表面电位决定离子为各种类型的表面羟基离子。表面化学能不平衡的金属离子与水分子的配位反应可以产生表面羟基，图 1-4 所示是典型水溶液中金属氧化物表面的情形。固液两相间界面常导致界面区域分子环境中的受力不均衡，引起界面上分子结构的重组和固液界面附近电荷的分离。

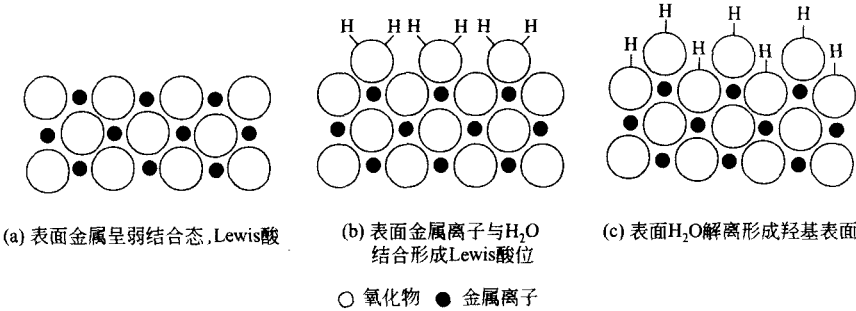


图 1-4 金属氧化物表面

1.3 水中矿物颗粒的粒径及形状

1.3.1 矿物颗粒的三轴粒径及相当粒径

(1) 三轴平均粒径 一般矿物颗粒的形状都是不规则的。图 1-5 所示为一个矿物颗粒，如将其放置于每边与其相切的长方体中，而长方体的三条边分别表示为长 l 、宽 b 和高 h ，则这三边就称为颗粒的三轴粒径。

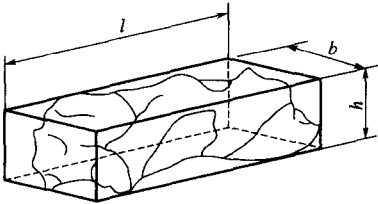


图 1-5 颗粒的外接长方体

根据三轴粒径的算术平均值计算出的颗粒径，称为三轴平均粒径 D_{3S} ：

$$D_{3S} = \frac{l+b+h}{3} \tag{1-1}$$

按式(1-2)的计算方式得出的粒径，称为三轴几何平均粒径 D_{3J} ：

$$D_{3J} = (lbh)^{1/3} \tag{1-2}$$

按式(1-3)的计算方式得出的粒径,称为三轴调和平均粒径 D_{3T} :

$$D_{3T} = \frac{3}{1/l + 1/b + 1/h} \quad (1-3)$$

(2) 等体积球当量粒径 若颗粒的体积为 V , 与该体积 V 有相等体积的球体颗粒直径为 D_V , 则 D_V 称为等体积球当量粒径, 故有

$$V = \frac{1}{6}\pi D_V^3$$

$$D_V = \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{1/3} \quad (1-4)$$

(3) 等表面积球当量粒径 若颗粒的外表面积为 S , 则与该表面积相同的球体直径为 D_S , 称为等表面积球当量粒径, 则有

$$S = \pi D_S^2$$

$$D_A = \left(\frac{S}{\pi}\right)^{1/2} \quad (1-5)$$

(4) 等比表面积球当量直径 单位颗粒体积所具有的表面积, 则 S/V 称为颗粒的比表面积。假设与颗粒比表面积相等的球体颗粒的直径为 D_{SV} , 则 D_{SV} 称为等比表面积球当量粒径, 则有

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi D_{SV}^2}{\frac{1}{6}\pi D_{SV}^3} = \frac{\pi D_S^2}{\frac{1}{6}\pi D_V^3}$$

$$D_{SV} = \frac{D_V^3}{D_S^2} \quad (1-6)$$

(5) 筛分粒径 对于粒径较大的颗粒, 常用筛分的方法对粒径进行检测, 并以筛孔尺寸表示恰能通过该筛孔的颗粒粒径。现代的筛分技术已能检测小至 $5\mu\text{m}$ 粒径的颗粒。

(6) 沉降速度当量粒径 对于粒径更小的颗粒, 仅采用筛分方法检测会有较大难度。如果我们更关注颗粒的沉速的测定, 可采用与颗粒沉速相关的参数来表示其粒径的大小。细小的颗粒在水中的沉降运动过程应属于层流的流态, 因此可用 Stokes 公式来进行描述该过程。Stokes 公式为:

$$D_s = \left(\frac{18}{g} \frac{u\eta}{\rho_s - \rho_l}\right)^{1/2} \quad (1-7)$$

式中, D_s 为沉降速度相当粒径; u 为颗粒的沉降速度; ρ_s 为颗粒的密度; ρ_l 为水的密度; η 为水的动力黏滞系数; g 为重力加速度。

(7) 颗粒的形状 球形颗粒的表面积是最小的, 而一般颗粒的形状是不规则的, 所以其表面积都大于同体积球体颗粒的表面积。颗粒的表面积 S 与同体积球体颗粒的表面积 πD_V^2 之比, 称为颗粒的体积形状系数 ϕ_V :

$$\phi_V = \frac{S}{\pi D_V^2} \quad (1-8)$$

体积形状系数的倒数称为颗粒的球形度 ψ_V , 其表示颗粒接近球形的程度:

$$\psi_V = \frac{1}{\phi_V} = \frac{\pi D_V^2}{S} \quad (1-9)$$

颗粒形状愈不规则, 越偏离球形, 则形状系数愈大, 反之其球形度愈小。表 1-3 为几种不同形状颗粒的球形度和形状系数的实测值。