

环境污染与治理

能楚才 毛德寿 编著



北京理工大学出版社

环境污染与治理

熊楚才 编著
毛德寿

北京理工大学出版社

内 容 简 介

本书是作者在长期教授物理化学课程的基础上，结合我国环境污染中的重要实际问题，并收集和查阅了一些较新的综合性书籍和专业资料编写而成；有关生物部分由有教学实践经验的教师联系实际工程而写。

本书只针对城市生活和工业生产所引起的环境污染和治理问题，用化学原理进行分析和讨论。全书共五章，包括：胶体化学、表面化学、光化学、电化学和生物化学原理在环境污染和治理中的作用。采用基础知识联系实际，贯穿科学为生产服务的基本思想；在联系实际问题时，又将其提高到理论的角度去认识。

本书可供化工专业大学生学习之用，可作为参考书、选修课教材，也可作为大学环保专业教材，并可供环保工作者进行自学和深入探讨。

环境污染与治理

熊楚才 编著
毛德寿

*

北京理工大学出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

建新印刷厂印刷

*

787×1092 毫米 32开本 11,875 印张 266 千字

1988 年12月第一版 1988 年 12 月第一次印刷

ISBN 7-81013-143-5/O·28

印数：1—4000 册

定价：2.35 元

前 言

我国要建设成为有中国特色的社会主义，不能走许多工业发达国家过去走的以污染环境、破坏资源和生态平衡为代价的发展经济的道路。教育全国人民共同努力既发展生产又保护环境是我国的永久国策。作为工科大学生，掌握有关环境保护方面的知识实属十分必要。因而编写一本既涉及实用环境污染及治理的技术，又从物理化学及生物化学原理加以说明的教材，以供化工专业大学生学习之用，可作为参考书，选修课教材，也可作为环境保护专业教材并可供环境保护工作者自学参考。

由于环境化学包括的内容很广泛，国内外已有不少专著，本书只针对城市生活和工业生产所引起的环境污染和治理问题，用化学原理进行分析和讨论。本书共包括五章，按胶体化学、表面化学、光化学、电化学和生物化学原理在环境污染和治理中的作用进行分章。第五章由辽宁大学生物系毛德寿编写；第一至第四章由北京理工大学化工系熊楚才编写。全书由中国科学院生态环境研究中心徐晓白研究员审阅。

限于编写者理论水平和实际工作经验，本书必然存在各种问题，恳请读者给予批评指正。

作者

1988年3月于北京

目 录

第一章 胶体体系在环境污染与治理中的作用

§ 1-1 胶体体系.....	1
§ 1-2 气溶胶与大气污染.....	2
1-2-1 气溶胶.....	3
1-2-2 大气污染.....	5
1-2-3 硫酸及硫酸盐气溶胶的生成.....	7
§ 1-3 气溶胶形成机理.....	9
1-3-1 过饱和蒸汽及其形成.....	10
1-3-2 凯尔文效应.....	13
1-3-3 均匀成核作用和凝聚作用.....	15
1-3-4 非均相成核和凝聚作用.....	19
§ 1-4 大气中颗粒污染物的去除.....	24
1-4-1 沉降法.....	25
1-4-2 惯性机理去除颗粒.....	26
1-4-3 湿式除尘器.....	27
1-4-4 静电除尘器.....	28
1-4-5 织物袋滤室.....	29
§ 1-5 废水中悬浮体和溶胶的带电稳定.....	29
1-5-1 工业废水中的悬浮体及溶胶.....	30
1-5-2 悬浮体及溶胶电荷来源.....	32
1-5-3 胶粒电荷分布的理论.....	35
1-5-4 胶体体系带电稳定的理论.....	43
§ 1-6 电解质使溶胶和悬浮体脱稳.....	53
1-6-1 无机凝聚剂和有机絮凝剂.....	53
1-6-2 聚沉值和感胶离子序.....	55

1-6-3 苏尔兹-哈第规则的理论解释	57
§ 1-7 聚沉速率	56
1-7-1 聚沉速率	59
1-7-2 快速聚沉与缓慢聚沉	60
§ 1-8 高分子化合物的稳定作用和絮凝作用	61
1-8-1 高分子化合物稳定悬浮体和溶胶	61
1-8-2 有机絮凝剂的脱稳作用	62
§ 1-9 铝盐和铁盐的聚沉作用	65
1-9-1 铝盐和铁盐的水解产物	66
1-9-2 铝盐和铁盐聚沉作用原理	67
1-9-3 聚合氯化铝的凝聚作用	68
1-9-4 活性硅胶的助凝作用	69
§ 1-10 乳状液和液膜法治理废水	70
1-10-1 乳状液	71
1-10-2 乳化剂	71
1-10-3 破乳	74
1-10-4 液膜法治理废水	75
§ 1-11 泡沫及气泡浮上法	81
1-11-1 泡沫及其稳定性	81
1-11-2 消泡	86
1-11-3 气泡浮上法原理	86
参考文献	87

第二章 环境污染与治理中的界面问题

§ 2-1 表面张力和表面自由能	89
§ 2-2 液-液与液-气界面的界面现象	91
2-2-1 弯曲液面的附加压力	92
2-2-2 附加压力与曲率半径的关系——拉普拉斯公式	93
2-2-3 弯曲液面的蒸汽压变化——凯尔文公式的导出	95
§ 2-3 溶液界面现象——吉布斯吸附公式	98
§ 2-4 界面膜	104

§ 2-5 液-固界面的界面现象——润湿作用	111
2-5-1 润湿作用	111
2-5-2 接触角与润湿	111
§ 2-6 固体吸附剂在气相中的吸附	114
2-6-1 物理吸附与化学吸附	114
2-6-2 吸附等温线	116
2-6-3 固体吸附剂的孔分布	117
§ 2-7 吸附等温式	121
2-7-1 傅劳因德里许方程式	122
2-7-2 朗格茂方程式	123
2-7-3 BET 吸附等温方程式	129
2-7-4 吸附势理论和杜比宁方程式	133
§ 2-8 固体吸附剂在溶液中的吸附	140
2-8-1 溶液吸附等温线	140
2-8-2 吸附等温式	141
§ 2-9 活性炭在污染治理中的应用	143
2-9-1 活性炭的制造	144
2-9-2 活性炭的结构	145
2-9-3 活性炭在气相中的吸附	147
2-9-4 活性炭在废水处理中的应用	151
2-9-5 活性炭的再生	156
§ 2-10 吸附树脂处理废水	157
2-10-1 吸附树脂特性	157
2-10-2 吸附树脂处理含酚废水	160
2-10-3 吸附树脂处理TNT废水	161
2-10-4 吸附树脂处理含氯杀虫剂废水	162
2-10-5 吸附树脂处理染料废水	164
参考文献	164

第三章 光与环境污染及治理

§ 3-1 光化学反应基础	165
3-1-1 光化学反应基本定律	165

3-1-2 光化学反应效率	169
3-1-3 光谱项的符号	169
§ 3-2 光化学烟雾	178
3-2-1 烃类不存在时氮氧化物(NO_x)的光化学反应	179
3-2-2 城市空气中的光化学反应	183
3-2-3 光化学烟雾的总结	191
3-2-4 光化学烟雾的防止与控制	193
§ 3-3 大气污染物的界面光化学	196
3-3-1 环境化学物质吸附态吸光行为	197
3-3-2 大气中尘埃对有机化学物质光化学反应的影响	199
3-3-3 环境化学物质在大气中的非均相光解作用	200
§ 3-4 光氧化难降解的有机化合物	202
3-4-1 化学氧化与光氧化	203
3-4-2 光氧化机理	205
3-4-3 光氧化在净化水和处理废水中的应用	206
§ 3-5 光敏化氧化法在废水治理中的应用	214
3-5-1 光敏化氧化机理	215
3-5-2 均相染料光敏化氧化城市污水	217
3-5-3 均相染料光敏化氧化工业废水	221
3-5-4 非均相染料光敏化氧化酚类水溶液	222
§ 3-6 高聚物的光降解	228
3-6-1 在高聚合物中引进羰基控制寿命	230
3-6-2 添加光活性剂的延迟作用	232
参考文献	235

第四章 电解质废液的治理

§ 4-1 电镀废水处理——氧化还原过程	238
4-1-1 含氰废水的处理	239
4-1-2 镀铬废水的处理	243
§ 4-2 离子交换过程	247
4-2-1 离子交换剂的分类和交换反应	248
4-2-2 离子交换剂的一般性质	251

4-2-3	离子交换的操作步骤	256
4-2-4	离子交换过程在工业废水治理中的应用	263
§ 4-3	分子筛沸石及其在污染处理中的应用	267
4-3-1	分子筛沸石离子交换性质	268
4-3-2	离子交换沸石的工业应用	269
§ 4-4	膜过程在废水治理中的应用	271
4-4-1	半透膜及其分类	271
4-4-2	膜过程及膜性质	275
4-4-3	膜过程在工业废水治理方面的应用	279
§ 4-5	土壤及其污染	284
4-5-1	土壤的主要成分	284
4-5-2	土壤与污染物作用	288
	参考文献	292

第五章 污染物质的生物转化与污水生物处理

§ 5-1	生态系统	297
5-1-1	生态系统概念	297
5-1-2	生态系统与食物链	298
5-1-3	生态系统的物质循环与能量流动	299
§ 5-2	微生物在水生生态系统中的作用	301
5-2-1	微生物在水体中的分布	301
5-2-2	水生生态系的初级生产者——光合成微生物	302
5-2-3	微生物与水碳、氧循环及变迁	304
5-2-4	微生物与氮循环和变迁	308
5-2-5	氮、磷与水体富营养化	311
5-2-6	水体中硫循环与酸性矿水污染	312
5-2-7	汞污染与微生物的甲基化作用	315
5-2-8	砷污染与微生物的甲基化作用	318
§ 5-3	微生物对有机污染物的降解作用	319
5-3-1	微生物代谢类型	319
5-3-2	酶和辅酶	320
5-3-3	生物氧化体系	323

5-3-4 重要有机污染物的生物降解途径.....	329
§ 5-4 污水生物处理.....	344
5-4-1 污水的水质污染指标.....	344
5-4-2 水体水质质量评价.....	347
5-4-3 污水处理的基本方法与系统.....	349
5-4-4 活性污泥法.....	350
5-4-5 活性污泥的消化.....	359
5-4-6 生物膜法.....	361
5-4-7 氧化塘法处理污水的原理.....	363
5-4-8 污水灌溉——污水土地处理法的净化机理.....	365
5-4-9 固定化酶和固定化微生物细胞在污水处理中的应用.....	367
参考文献.....	369

第一章 胶体体系在环境污染 与治理中的作用

胶体体系在实际生活和生产中是广泛存在的。本章仅讨论污染环境的胶体体系以及治理污染所用的方法中所涉及的胶体体系和它们的作用。

§1-1 胶体体系

胶体体系是一种高度分散的不均匀多相体系，由不连续的分散相和连续的分散介质组成，其中分散相的大小可达 $0.1\mu\text{m}-1\text{nm}(10^{-7}-10^{-9}\text{m})$ 。但通常将分散颗粒在 $0.1-100\mu\text{m}$ 的分散体系也归在胶体体系之内，称之为粗分散体系。由于在胶体体系中，分散相不是以分子分散在分散介质中的，所以在胶体体系中存在巨大的界面，从而极大地影响其物理化学性质。

关于表面现象将在下一章阐述，本章着重介绍胶体体系在污染环境及治理污染中的表现和作用。

按分散相与分散介质的聚集态不同，可将胶体体系分为以下几类（见表1-1）。

在下面，我们将介绍与大气污染有关的气溶胶，与水体污染有关的悬浮体和溶胶以及水处理中应用到的泡沫和乳状液。

关于土壤及其污染，第四章会涉及。

表1-1 胶体体系分类

类别	分散相	分散介质	名称及实例
1	液	气	(气溶胶) 雾
2	固	气	烟、尘
3	气	液	(液溶胶) 泡沫
4	液	液	乳状液
5	固	液	溶胶、悬浮体
6	气	固	(固溶胶) 分散在土壤中的气体
7	溶	固	分散在土壤中的液体
8	固	固	分散在土壤中的固体

§1-2 气溶胶与大气污染

人类的生存和生活离不开空气、水和阳光。阳光给人类温暖、光明并使作为人类食物的植物得以生长。水是人类生活和生产不可缺少的资源，没有水，人类的一切活动都将终止。而没有空气，人类的生命就无法延续。

围绕地球的大气厚度约1000km，人类赖以生存的大气为离地面10—12km的大气层。由于人类的生活和生产活动，将一些有害物质排放到大气层中，它严重地影响人类的身体健康和动植物的生存和生长，影响建筑物及设备的使用寿命以及其它，人类必须采取预防措施及限制办法，以达到保护大气层的目的。

人类排放到大气层的有害物质可以是气体，这些有毒害

的气体与空气组成均匀的气体混合物；人类排放到大气层的物质也可以是固体物质或液滴物质，统称为颗粒物，它们分散在空气中形成气溶胶。气溶胶对大气污染起重要作用。

1-2-1 气溶胶

气溶胶有很大的实用性，如液体或固体农药的喷洒，用作表面涂料的强化剂，纺织品的保护剂，治疗呼吸疾病的方法以及制作包装工业产品等。在有意制备各种溶胶时，通常是通过分散法和凝聚法两种途径来获得的。分散法是将大颗粒粉碎到胶体颗粒大小分散到介质中；凝聚法是通过物理和化学法使分子分散的颗粒凝聚成胶体颗粒大小分散在介质中。但即使通过球磨机、胶体磨等粉碎、磨细固体颗粒，最细也只能获得 $1\mu\text{m}$ 大小的颗粒。这是由于将大颗粒磨细，增加了体系的表面能，细小颗粒将自动变粗以降低表面能。所以除非添加稳定剂、保护剂外，通过单纯粉碎这种分散法是不能获得比 $1\mu\text{m}$ 更小的颗粒物质的。但通过使分子分散体系中的分子凝聚长大或使分子间发生化学反应生成凝聚体的这种凝聚法是可以获得 $<1\mu\text{m}$ 颗粒的。

— 现来看大气中气溶胶是如何形成的。

通过工业、农业、运输、建筑及生活活动可以形成固体分散在空气中的气溶胶，如粉碎煤及各种矿石，利用粉碎加工来生产面粉，水泥等；燃烧煤、石油及各种有机物等所排出的烟尘；钢铁，有色金属冶炼所排放的烟尘等。也有天然来源的固体颗粒，如海浪喷溅蒸发形成的盐粒；火山爆发，森林火灾、岩石风化所形成的飞尘以及风吹起耕作过土壤尘埃等都可以形成大气气溶胶。但上述种种都是粉碎大颗粒形成的气溶胶，其颗粒尺寸一般不会小于 $1\mu\text{m}$ 。

排放到大气中的气体物质，如燃煤、燃石油、冶金、硫酸工业所排放的二氧化硫 (SO_2)、氮氧化物 (NO_x)、碳氢化物 (HC) 等气体，称为一次污染物。通过这些气体污染物进行化学反应可以生成气体产物如臭氧 (O_3)、过氧化乙酰硝酸酯 (PAN) 等；也可以生成液体或固体颗粒物质，如硫酸雾，碳氢化物颗粒，硫酸盐和硝酸盐颗粒。这些通过一次污染物进行化学反应生成的气体产物或颗粒产物称为二次污染物。在上述二次污染物中的颗粒物质分散在空气中形成的是气溶胶，它们是通过凝聚法生成的，其颗粒大小可以小于 $1\mu\text{m}$ 。通过凝聚法生成的气溶胶，也有天然来源的，如土壤及海洋中生物死亡，通过微生物活动所产生的 H_2S ，在空气中氧化成 SO_2 ，最终形成的气溶胶以及含氨 (NH_3) 的液滴等。

所以，由于人类的生活和生产活动在大气中形成的气溶胶，其状态、尺寸、成因和性质可归结在表1-2中。

表 1-2 大气中的气溶胶

气溶胶	烟	雾	尘
粒度(μm)	0.1—1	0.1—100	10—500
成因	化学反应或气化物凝聚	蒸汽凝聚	机械分散或烟道排气颗粒
性质	常称飘尘，对环境影 响大	大雾滴影响能见度，小 雾滴影响环境程度大	常称降尘，可以沉降， 在大气中停留时间短

1-2-2 大气污染

所谓大气污染是指大气中污染物或由它转化成的二次污染物的浓度达到对人体、动物、植物及物体产生有害程度的现象。

比较重要的大气污染物有一氧化碳(CO)、碳氢化物(HC)、氮氧化物(NO_x)、硫氧化物(SO_x)及颗粒物等五种。其中90%以气体形式存在,10%以气溶胶形式存在。

已知,一氧化碳气体能与人体血红素结合而使血液缺氧。当人处在含CO为15ppm的空气中8小时就会受到有害影响,更长时间接触更高浓度CO的空气,严重者可导致死亡。

一氧化碳是人类向大自然排放量最大的气体污染物,据估计^[1],全球每年人工排放(燃烧不足,汽车排气等)的CO总量约为 $3-4 \times 10^8$ 吨。但是由天然来源(陆地、海洋)产生的CO要比人工产生的量大10倍左右,因此,大气中天然含CO量就有1ppm左右^[2]。人工排放的CO并不导致CO浓度水平不断增高,因为空气中的CO还有由人类活动的大气层向更高的同温层(离地面50km以下)和向土地迁移的自然净化途径。

在大城市交通繁忙的时间和地点,空气中的CO含量会比较高,这可通过交通管理降低。

碳氢化物是由于燃料不完全燃烧和有机物的蒸发所产生。人类向大自然排放的碳氢化物全球年总量约为 80×10^8 吨^[1],而天然由生物分解作用产生的碳氢化物全球年总量约为 1634×10^8 吨。碳氢化物本身并不严重污染环境,但它所参加形成的光化学烟雾是能引起危害的。

气态氮的氧化物能造成大气污染的主要是一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO_2)。它们大部分来源于燃料燃烧以及汽车、内燃机排气。全球排放量约为 48×10^6 吨/年^[11]。它们是产生光化学烟雾的主要因素。

气态硫的氧化物能造成大气污染的主要是二氧化硫(SO_2)和少量三氧化硫(SO_3)。它们主要是来源于工业及民用燃料的燃烧和冶金工业排放的烟气以及硫酸制备工业排放的 SO_2 废气。人工排放的气态硫化物, 90%是 SO_2 , 10%是由 SO_2 氧化生成的 SO_3 。全球每年排入大气中的 SO_2 约有 1.5×10^8 吨^[12]。二氧化硫对金属材料有腐蚀作用, 对建筑材料有破坏作用, 能影响树木、农业、植物及蔬菜生长并降低其产量, 能刺激人的呼吸系统, 使呼吸道的管腔缩小, 导致人的呼吸困难, 呼吸道红肿, 造成支气管炎, 哮喘病, 肺气肿等疾病, 甚至导致肺癌及死亡。

除了上述四种气体污染物外, 大气中还存在10%的气溶胶污染物, 它们是人类排放到大气中的烟、雾及尘等颗粒物。

全球颗粒排放量^①, 人工颗粒约为 296×10^6 吨/年, 而天然排放量约为 2503×10^6 吨/年。颗粒物直径大于 $10\mu\text{m}$ 者由于受重力作用会很快降落, 而直径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒则可较长时间(几小时至几年)飘浮在大气中, 称为飘尘。人工排放的颗粒物中直径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒约占总排放量的 $2/3$; 天然排放的颗粒物中直径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒约占总排放量的44%。

飘尘是人类健康的大敌, 尤其是直径在 $0.5 - 5\mu\text{m}$ 大小

① 戴桂树等, 环境化学, 高教出版社, 1987。

的飘尘对人体危害更大。因为颗粒直径大于 $5\mu\text{m}$ 者受惯性力作用可被鼻毛和呼吸道粘液所捕获,直径小于 $0.5\mu\text{m}$ 的颗粒由于气体扩散作用可被粘附在上呼吸道表面随痰排出,只有直径在 $0.5-5\mu\text{m}$ 的颗粒可以直接到达肺部而沉积,例如造成矽肺及其它呼吸疾病。

颗粒物还可以提供其它污染物发生化学反应的催化表面以及吸附其它有毒物质作为传播物的种子。

近代史上有几次重大空气污染事故,从化学成分来看,除了光化学烟雾(1954年,美国洛杉矶)外,都与 SO_2 有关,并且大多数都是气溶胶污染所致,如表 1-3 所示。

对比上表中1952年和1962年两次伦敦烟雾可知,当时大气中气态 SO_2 含量相近,但由于颗粒物含量不同,前者死亡人数就多得多,因此,大气中颗粒物对烟雾的形成以及对人体健康的危害起很大作用。

我国能源以煤炭为主,城市大气中颗粒物估计为 20×10^6 吨/年(1978—1980年情况统计)^①,大城市空气受颗粒物污染严重,加强环境保护,刻不容缓。

下面着重分析 SO_2 形成硫酸及硫酸盐气溶胶的机理,关于与 NO_x 及HC有关的光化学烟雾形成将在第三章中介绍。

1-2-3 硫酸及硫酸盐气溶胶的生成

大气中的 SO_2 ,不论是人工排放的或天然 H_2S 转化的,在有云雾的天气,相对湿度高并且有颗粒物存在时,可发生催化氧化过程而转变为二氧化硫及硫酸,

^① 王翊亭等,环境学导论,清华大学出版社,1985。