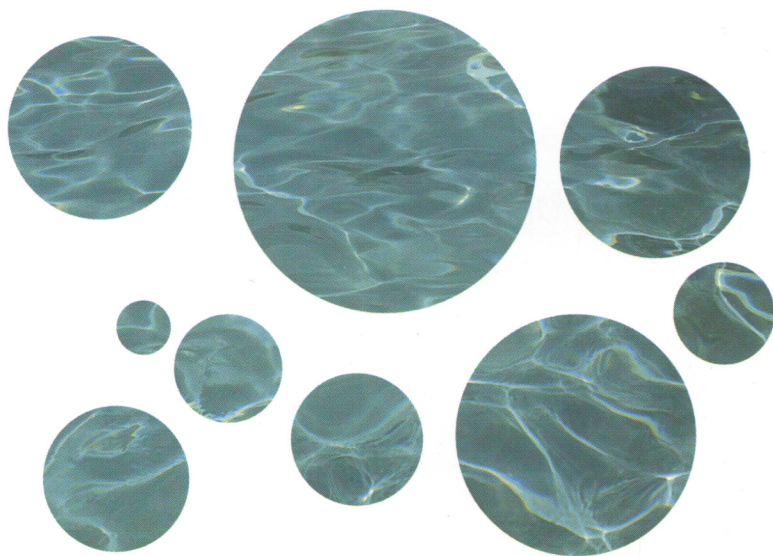




发电厂水处理及 水质控制

■ 李培元 周柏青 主编



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

发电厂水处理及 水质控制

■ 李培元 周柏青 主编



中国电力出版社
CHINA ELECTRIC POWER PRESS

内 容 提 要

本书是在《火力发电厂水处理及水质控制》(第二版)的基础上修订而成的。本书全面系统地介绍了火力发电厂和核电站水质处理及控制过程中各个操作单元的工作原理、设备结构、设计原则及控制方法。内容包括:天然水体的水资源及水质特性,锅炉用水水质指标,水的混凝、沉淀与澄清处理以及过滤、水的吸附与除铁、除锰、除氟、除砷处理,膜分离,离子交换除盐,蒸馏法除盐,锅炉设备金属腐蚀和防止,锅炉给水全挥发处理和联合处理水化学工况,汽包锅炉炉水水质和蒸汽质量控制,热力设备的清洗,空冷机组的水化学工况,凝结水精处理,核电站的工作原理与分类,核电站水质处理与控制,冷却塔的原则设计及循环冷却水处理,发电厂废水处理、水务管理和中水回用,共计 24 章。

本书可作为在电力、核电、化工、石油、冶金、环保等单位从事水处理工作的工程技术人员和管理人员的工作参考用书,也可作为高等院校水质科学与技术专业和应用化学专业本科、研究生教材和教学参考书,并可作为火电厂、核电站水处理运行人员的培训用书。

图书在版编目(CIP)数据

发电厂水处理及水质控制/李培元,周柏青主编. —北京:中国电力出版社, 2011. 11

ISBN 978-7-5123-2332-2

I. ①发… II. ①李… ②周… III. ①火电厂-水处理
②火电厂-水质控制 IV. ①TM621. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 233086 号

中国电力出版社出版、发行

(北京市东城区北京站西街 19 号 100005 [http://www. cepp. sgcc. com. cn](http://www.cepp.sgcc.com.cn))

航远印刷有限公司印刷

各地新华书店经售

*

2012 年 9 月第一版 2012 年 9 月北京第一次印刷

787 毫米×1092 毫米 16 开本 44 印张 1088 千字

印数 0001—3000 册 定价 78.00 元

敬告读者

本书封底贴有防伪标签,刮开涂层可查询真伪

本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

前言

本书是在《火力发电厂水处理及水质控制》(第二版)的基础上修订而成的,因增加了核电站方面的内容,超出了火力发电的范畴,故更名为《发电厂水处理及水质控制》。在本书编写过程中,仍以《火力发电厂水处理及水质控制》第二版为基本框架,在保持了原有的系统性和完整性的基础上,改写了天然水体中的化合物、水的吸附处理、水的离子交换除盐、电除盐和凝结水精处理等方面的内容。

目前,我国已有近30台核电机组投产,到2020年投建的核电机组将超过80000MW,为适应工作需求,本书增加了核电站方面的内容。我国水资源匮乏,特别是广大北方地区和特大城市用水更加紧张,水的循环利用、水的串用、中水回用及废水处理后再利用已势在必行,所以也增加了这方面的内容。另外,还增加了地下水除铁、除锰、除氟及微滤技术和纳滤技术等方面的内容。

在本书编写过程中,尽量搜集了近些年来在水处理领域中各个操作单元的新工艺、新设备和新概念,同时也结合了参编人员多年的科研成果和教学体会。

本书由李培元、周柏青主编。具体分工为:武汉大学李培元编写第一~四、六、九、十二、十五~十七、二十一~二十三章;武汉大学周柏青编写第五、七、八、十一章;武汉大学陈志和编写第九、十、十八章;武汉大学李正奉编写第十三、十四章;武汉大学谢学军编写第十九、二十章;武汉大学黄梅编写第二十四章。全书由李培元、周柏青统稿。

在本书审稿过程中,武汉大学钱达中教授,上海电力学院丁桓如教授,原北京市石景山发电总厂刘玉仁教授级高级工程师,华北电力科学研究院李振奎高级工程师,对各章节进行了审订,他们提出了许多宝贵意见和建议,在此向他们表示诚挚的谢意。

在本书出版之际,编者向本书编写过程中被参考和引用的有关书籍和文献资料的作者,以及参与编写原《火力发电厂水处理及水质控制》第一版的杨东方教授、高秀山高级工程师、许维宗教授、徐平博士、高峰高级工程师表示深切的敬意和感谢。

由于编者水平有限,书中难免有不妥或错误之处,敬请读者批评指正,以便再版时订正。

主 编

2012年5月

前言

第一章 天然水体资源与物质组成	1
第一节 水资源与水的特性.....	1
第二节 天然水体的物质组成.....	5
第三节 影响陆地水化学组成的因素	12
第二章 锅炉用水概述	17
第一节 锅炉用水的水质指标	17
第二节 天然水体的分类	22
第三节 天然水体的水化学特性	25
第四节 天然水体中的化合物	29
第三章 水的混凝处理	41
第一节 水中胶体颗粒的主要特性	41
第二节 胶体颗粒的稳定性与脱稳方法	44
第三节 混凝处理原理	48
第四节 混凝剂、助凝剂和混凝试验	54
第五节 絮凝反应与动力学过程	63
第六节 混凝处理设备	69
第四章 水的沉淀、沉降与澄清处理	74
第一节 水的沉淀处理	74
第二节 悬浮颗粒在静水中的沉降	77
第三节 平流式沉淀池	81
第四节 斜板、斜管沉淀池	88
第五节 澄清池	92
第六节 澄清池的运行管理与调整试验.....	101
第五章 水的过滤处理	103
第一节 过滤介质.....	103
第二节 粒状滤料床的截污原理.....	111
第三节 粒状滤层的水头损失.....	114
第四节 过滤设备的工作过程.....	116
第五节 过滤设备.....	126
第六章 水的吸附与除铁、除锰、除氟处理	140
第一节 吸附处理原理与类型.....	140
第二节 活性炭的性能.....	142
第三节 活性炭的吸附容量与吸附速度.....	146
第四节 活性炭在水处理中的应用.....	151

第五节	活性炭床的运行与管理·····	153
第六节	地下水的除铁·····	155
第七节	地下水的除锰·····	160
第八节	水的除氟和除砷·····	163
第七章	微滤、超滤和纳滤·····	166
第一节	微滤·····	166
第二节	超滤·····	169
第三节	纳滤·····	181
第八章	反渗透除盐·····	189
第一节	基本原理·····	189
第二节	反渗透膜·····	192
第三节	膜元件（膜组件）·····	200
第四节	给水预处理·····	208
第五节	反渗透装置及其运行·····	217
第六节	反渗透装置的故障与对策·····	227
第九章	离子交换理论概述·····	230
第一节	离子交换树脂·····	230
第二节	离子交换树脂的性能指标·····	239
第三节	离子交换平衡·····	247
第四节	离子交换动力学·····	252
第五节	动态离子交换过程·····	255
第十章	离子交换除盐·····	260
第一节	一级复床除盐·····	260
第二节	带有弱型树脂交换器的复床除盐·····	269
第三节	离子交换装置及运行操作·····	276
第四节	除碳器·····	288
第五节	混合床除盐·····	293
第六节	离子交换除盐系统·····	297
第七节	除盐单元的工艺计算·····	301
第十一章	电除盐技术·····	309
第一节	EDI 除盐原理·····	309
第二节	EDI 装置·····	317
第三节	EDI 运行技术·····	325
第四节	EDI 的维护·····	334
第十二章	蒸馏法除盐·····	338
第一节	多效蒸馏法除盐·····	339
第二节	闪蒸蒸发法除盐·····	346
第三节	水垢的形成与防止·····	351
第十三章	热力设备的腐蚀·····	354

第一节	金属腐蚀的基本原理·····	354
第二节	火力发电机组水汽系统概况·····	364
第三节	热力设备的氧腐蚀·····	368
第四节	热力设备的酸性腐蚀·····	371
第五节	停用腐蚀与停用保护·····	374
第六节	热力设备的介质浓缩腐蚀和应力腐蚀·····	378
第七节	凝汽器管的腐蚀及其控制·····	380
第十四章	锅炉给水水质调节·····	386
第一节	给水水质调节的重要性·····	386
第二节	给水水质调节方式与水质标准·····	386
第三节	锅炉给水中腐蚀产物的存在形态·····	391
第四节	AVT 水化学工况 ·····	392
第五节	CWT 水化学工况 ·····	405
第十五章	汽包锅炉的炉水调节与蒸汽质量控制·····	411
第一节	水垢和水渣的特性·····	411
第二节	汽包锅炉的炉水水质调节·····	416
第三节	蒸汽品质与污染·····	424
第四节	各种杂质在饱和蒸汽中的溶解特性·····	429
第五节	各种杂质在过热器和汽轮机中的沉积·····	432
第六节	蒸汽纯度标准与控制方法·····	438
第十六章	热力设备的清洗·····	446
第一节	热力设备清洗的必要性和清洗范围·····	446
第二节	水清洗和蒸汽加氧吹洗·····	447
第三节	热力设备的化学清洗原理·····	449
第四节	化学清洗的工艺过程·····	455
第五节	化学清洗的质量检查和废液的处理·····	462
第十七章	空冷机组的水工况·····	463
第一节	发电厂的空冷系统·····	463
第二节	空冷系统中的主要设备·····	470
第三节	空冷机组的水化学工况及防腐处理·····	477
第十八章	凝结水精处理·····	482
第一节	概述·····	482
第二节	凝结水过滤·····	486
第三节	凝结水混床除盐·····	494
第四节	凝结水精处理系统及运行·····	497
第五节	铵型混床·····	502
第六节	混床树脂的分离及体外再生·····	506
第十九章	核电站工作原理与分类·····	514
第一节	核物理基本知识·····	514

第二节	核能发电概况·····	519
第三节	轻水型压水堆核电站·····	526
第四节	重水型压水堆核电站·····	536
第五节	核电站所用材料·····	538
第二十章	核电站水处理与水工况·····	543
第一节	冷却剂的放射性污染·····	543
第二节	核电站放射性废水·····	546
第三节	放射性水的净化处理方法·····	548
第四节	放射性水处理系统·····	561
第五节	锆合金与镍合金的腐蚀·····	565
第六节	压水堆核电站的水化学工况·····	579
第二十一章	循环冷却水的冷却构筑物与冷却原理·····	590
第一节	冷却构筑物·····	590
第二节	水的冷却原理·····	594
第二十二章	循环冷却水处理·····	598
第一节	敞开式循环冷却水系统的特点·····	598
第二节	水质稳定性的判断·····	604
第三节	防垢处理·····	607
第四节	污垢的形成与防止·····	627
第五节	微生物控制·····	630
第二十三章	废(污)水处理概述·····	640
第一节	废(污)水污染物与水质标准·····	640
第二节	废(污)水的处理方法与工艺流程·····	643
第三节	浮力浮上法·····	645
第四节	好氧生物处理法·····	650
第五节	厌氧生物处理与污泥处置·····	660
第二十四章	火力发电厂废水处理及中水回用·····	669
第一节	火力发电厂排放的废水·····	669
第二节	火力发电厂各类废水处理技术·····	674
第三节	废水的集中处理及回用·····	684
第四节	火力发电厂的水平衡·····	687
第五节	中水回用·····	691
参考文献	·····	696

第一章 天然水体资源与物质组成

第一节 水资源与水的特性

一、水资源

1. 世界水资源概况

水资源（water resources）是指可直接被人类利用，并能不断更新的天然淡水，这主要是指陆地上的表面水和地下浅层水。联合国教科文组织和世界气象组织对水资源的定义为：作为水资源的水应当是可供利用或可能被利用、具有足够的数量和可用量，并适合于某地水需求而能长期供应的水源。

地球是一个水量极其丰富的天体，这是它与其他星球的不同之处。海洋和陆地上的液态水和固态水构成了一个连续的圈层，平均水深可达 3000m，覆盖着 3/4 以上的地球表面，称为水圈（hydrosphere），它包括江河湖海中一切淡水和咸水、土壤水、浅层与深层地下水以及两极冰帽和高山冰川的冰，还包括大气中的水滴和水蒸气。表 1-1 列出地球上各种水的分布和停留时间。

表 1-1 水的分布与停留时间

分 布	面积 ($\times 10^6 \text{ km}^2$)	水量 ($\times 10^3 \text{ km}^3$)	占总量的 (%)	平均停留时间
江河	—	1~2	0.000 1	12~20d
大气圈（云和水汽）	516	13	0.001	9~12d
土壤水（潜水面以上）	130	67	0.005	15~30d
盐湖与内陆海	0.5	104	0.007	$10 \sim 10^2$ 年
淡水湖	0.85	125	0.009	$10 \sim 10^2$ 年
地下水（800m 深度以上）	130	8300	0.59	$10^2 \sim 10^3$ 年
冰川与冰帽	28.2	29 200	2.07	10^4 年
海洋	361	1370 000	97.31	$10^3 \sim 10^4$ 年

由表 1-1 中的数据可知，地球上水的总量约为 $1.4 \times 10^9 \text{ km}^3$ ，但能供人类利用的水不多。水圈中，海水占 97.3%，难以直接利用；淡水只占 2.7%，而淡水的 99% 难以直接被人类利用。因为两极冰帽和大陆冰川的淡水储存量占 86%；浅层地下水储量约占淡水总量的 12%，必须凿井方能提取；最容易被人们直接利用的江河湖沼水，还不到总淡水量的 1%。水圈中的水处于不断循环运动中，它包括水的蒸发、水汽输送、冷凝降水、水渗入和地表水与地下水径流五个基本环节，它们相互独立、相互交错、相互影响。

水的蒸发是海水和陆地水在太阳能的作用下蒸发为水蒸气；水汽输送是水蒸气和云在密度差的作用下，随气流迁移到内陆，当遇到冷空气时，凝结为雨和雪，雨和雪又在重力作用下下降至地面，称为冷凝降水。一部分降水在位差的作用下沿地球表面流动，汇于江河、湖

泊,另一部分降水渗入地下,形成地下水流,这两种水流最后又复归大海。水的这种循环运动都是在自然力的作用下进行的,称为自然循环。

天然水体的自然循环又可分为大循环和小循环。前者是指发生在全球海洋与陆地之间的水量交换过程,也称外循环;自然后者是指发生在海洋与大气之间或陆地与大气之间的水量交换过程,也称内循环。

评价水资源是否丰富,可以用径流量的利用率作为标准:径流量利用率不足 10%的为淡水资源丰富;径流量利用率在 10%~20%之间的为淡水资源不足;径流量利用率超过 20%的为淡水资源严重不足。

地球上的淡水资源分布极不平衡,大约有 60%~65%以上的淡水集中分布在 9~10 个国家,如美国、哥伦比亚、加拿大等。而占世界人口总量 40%的 80 多个国家是水资源缺乏的国家,有近 30 个国家为严重缺水国家。随着工农业发展和城市的扩展,特别是人口的剧增及人类活动的失控,水资源将日趋匮乏,而且水质严重下降,从而导致巨大的经济损失和生态破坏。

2. 我国水资源概况

我国水资源总量比较丰富,多年平均水资源总量大约为 $2.8124 \times 10^{12} \text{ m}^3$,占世界径流资源总量的 6%,居世界第六位。由于我国人口众多,因此人均水资源占有量仅为世界人均占有量的 1/4,而且时空分布极不均匀,致使许多地区和城市严重缺水,特别是西北、华北及部分沿海城市。以北京为例,全市水资源人均占有量仅为全国的 1/6。

据有关资料报道,我国实际可能利用的水资源约为 8000 亿~9500 亿 m^3 。随着我国人口增长、城市化进程加速及工农业发展,到 2030 年前后,年用水总量将达到 7000 亿~8000 亿 m^3 ,即需水量已向可能利用水资源量的极限逼近。

我国水资源在地区上分布不均衡的特征是东南多、西北少,在时间上分布也不均衡,由于季风的影响,降雨量和径流量年内变化大,年际变化不稳定,从而导致我国北方和西北地区出现资源性缺水。我国水资源在空间(地区)和时间上的分布不均衡,也导致了我国的水土资源组合不相匹配,西北、东北、黄河、淮河流域径流量占全国总径流量的 17%,但土地面积却占全国的 65%。长江以南地区径流量占全国的 83%,而土地面积仅占 35%。由于这种水资源与人口、耕地分布的不相匹配,使各地对水的利用率差别很大,南方多水地区水的利用率较低,北方干旱地区的地表水、浅层地下水的开发利用率高,这就进一步造成了水资源的不平衡。水资源的过度开发、利用,必然造成水资源的严重污染。

水资源受到污染不仅使水资源更加缺乏,而且还要增加大量资金和设备进行处理,从而使工农业产品成本提高、质量下降及水产品大量减产。大规模开采地下水或不断提高地表水利用率,将导致大面积地下水水位下降、河流断流、水质恶化、土地沙漠化等现象加剧,使农田生态环境受到破坏。

近些年来,我国一直是以粗放型的取水增长,维持了近 1.4%的人口增加率和 9%左右的经济增长率。因此,水资源及其安全性已成为制约我国经济发展和国家安全的重要因素。

二、水的特性

(1) 水的缔合现象。在水分子的结构中,两个氢原子核排列成以氧原子核为顶的等腰三角形,因此氧的一端带负电荷,氢的一端带正电荷,使水分子成为一个极性分子。水分子在

正极一方两个裸露的氢原子核与负极一方氧的两对孤对电子之间很容易形成氢键，从而产生两个或多个水分子的集聚体，这种现象称为水分子的缔合现象，所以水是单个分子 H_2O 和 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 的混合物， $(\text{H}_2\text{O})_n$ 称为水分子的集聚体或聚合物。

(2) 水的状态。水在常温下有三态。水的熔点为 0°C ，沸点为 100°C ，在自然环境中可以固体存在，也可以液体存在，并有相当部分变为水蒸气。图 1-1 是水的物态图（或称三相图），图中表明了冰—水—汽、冰—汽、水—汽和冰—水共存的温度、压力条件。火力发电厂的生产工艺就是利用水的这种三态变化来转换能量的。

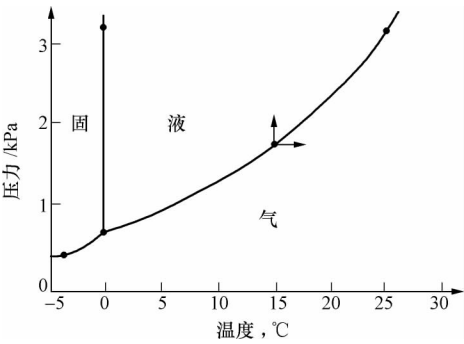


图 1-1 水的物态图

(3) 水的密度。水的密度与温度之间的关系和一般物质有些不同，一般物质的密度均随温度上升而减小，而水的密度是 3.98°C 时最大，为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 。高于或低于此温度时，其密度都小于 $1\text{g}/\text{cm}^3$ ，这通常由水分子之间的缔合现象来解释，即在 3.98°C 时，水分子缔合后的聚合物结构最密实，高于或低于 3.98°C 时，水的聚合物结构比较疏松。因此，冰总是浮于水面，水的这一特性为水生生物冰下过冬提供了必要的生存条件。

(4) 水的比热容。几乎在所有的液体和固体物质中，水的比热容最大，同时有很大的蒸发热和溶解热。这是因为水加热时，热量不仅消耗于水温升高，还消耗于水分子聚合物的解离。所以，在火力发电厂和其他工业中，常以水作为传送热量的介质。

(5) 水的溶解能力。水有很大的介电常数，溶解能力极强，是一种很好的溶剂。溶解于水中的物质可以进行许多化学反应，而且能与许多金属氧化物、非金属氧化物及活泼金属产生化合作用。

(6) 水的黏度。水的黏度表示水体运动过程中所发生的内摩擦力，其大小与内能损失有关。纯水的黏度取决于温度，与压力几乎无关。

(7) 水的电导率。因为水是一种很弱的两性电解质，能电离出少量的 H^+ 和 OH^- ，所以即使是理想的纯水也有一定的导电能力，这种导电能力常用电导率来表示。

电导率是电阻率的倒数。电阻率是对断面为 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 、长 1cm 体积的水所测得的电阻，单位是 $\Omega \cdot \text{cm}$ （欧姆·厘米），电导率的单位是 S/cm （西门子/厘米）或 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

表 1-2 列出水的电阻率、电导率和离子积， 25°C 时纯水的电阻率为 $1.83 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 。

表 1-2 水的电阻率、电导率和离子积

t ($^\circ\text{C}$)	Δ_{H} ($\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$)	Δ_{OH} ($\text{S} \cdot \text{cm}^2/\text{mol}$)	$K_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-14}$	电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	电导率 ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
5	251	133	0.185	62.1×10^6	0.016
10	276	149	0.292	45.5×10^6	0.022
15	300	164	0.452	31.2×10^6	0.032
20	325	182	0.681	26.3×10^6	0.038

续表

t (°C)	Δ_{H} (S·cm ² /mol)	Δ_{OH} (S·cm ² /mol)	$K_{\text{H}_2\text{O}} \times 10^{-14}$	电阻率 (Ω·cm)	电导率 (μS/cm)
25	350	196	1.008	18.3×10^6	0.055
30	375	212	1.471	14.1×10^6	0.071
35	400	228	2.084	9.75×10^6	0.102
40	421	244	2.918	7.66×10^6	0.131
45	444	260	4.012	7.10×10^6	0.141
50	464	276	5.45	5.80×10^6	0.172

注 Δ_{H} 、 Δ_{OH} —— H^+ 和 OH^- 的摩尔电导率, S·cm²/mol; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ——水的离子积。

表 1-2 中的纯水电导率, 可按它含有的 H^+ 和 OH^- 的量估算

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = c_{\text{H}}\Delta_{\text{H}} + c_{\text{OH}}\Delta_{\text{OH}} \quad (1-1)$$

式中: $\kappa_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水的电导率, μS/cm; c_{H^+} 、 c_{OH^-} 为 H^+ 和 OH^- 的量的浓度, mol/cm³。

它们的值可根据水的离子积 $K_{\text{H}_2\text{O}}$ 计算, 因为纯水有式 (1-2) 的关系

$$1000c_{\text{H}^+} = 1000c_{\text{OH}^-} = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (1-2)$$

因此, 25°C 时纯水的电导率为

$$\kappa_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{350 \times 10^6 \times \sqrt{1.008 \times 10^{-14}}}{1000} + \frac{196 \times 10^6 \times \sqrt{1.008 \times 10^{-14}}}{1000} = 0.0548 (\mu\text{S}/\text{cm})$$

可见纯水的电导率为 0.0548 μS/cm, 它是纯水制备工艺所能达到的极限值, 同时也说明纯水的导电能力极低。

(8) 水的沸点与蒸汽压力。水的沸点与蒸汽压力有关。如将水放在一个密闭容器中, 水面上就有一部分动能较大的水分子能克服其他水分子的引力, 逸出水面进入容器上部空间变为蒸汽, 这一过程称为蒸发。进入容器空间的水分子不断运动, 其中一部分水蒸气分子碰到水面, 被水体中的水分子所吸引, 又返回到水中, 这一过程称为凝结。当水的蒸发速度与水蒸气的凝结速度相等时, 水面上的水分子数量不再改变, 即达到动态平衡。

在温度一定的情况下, 达到动态平衡时的蒸汽称为该温度下的饱和蒸汽, 这时的蒸汽压力称为饱和蒸汽压, 简称蒸汽压。

当水的温度升高到一定值, 其蒸汽压力等于外界压力时, 水就开始沸腾, 这时的温度称为该压力下的沸点。不同压力下水的沸点见表 1-3。

表 1-3 不同压力下水的沸点

压力 (MPa)	0.196	0.392	0.588	0.98	1.96	22
沸点 (°C)	120	143	158	179	211	374

表 1-4 列出水的蒸汽压与温度之间的关系。

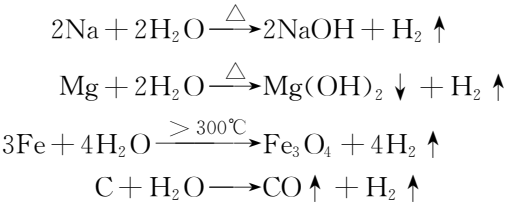
表 1-4 水的蒸汽压力与温度之间的关系

温度 (°C)	0	40	80	100	120	140	180	374
蒸汽压力 (Pa)	6.1×10^2	7.4×10^3	4.7×10^4	1.0×10^5	2.0×10^5	3.6×10^5	1.0×10^6	2.2×10^7

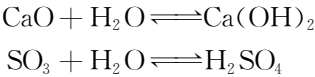
当气体高于某一温度时, 不管加多大压力都不能将气体液化, 这一温度称为气体的临界

温度。在临界温度下，使气体液化的压力称为临界压力。水的临界温度为 374℃，临界压力为 22.0MPa。

(9) 水的化学性质。水能与金属和非金属作用放出氢



水还能与许多金属和非金属的氧化物反应，生成碱和酸



第二节 天然水体的物质组成

一、天然水体的物质组成

天然水体是海洋、河流、湖泊、沼泽、水库、冰川、地下水等地表与地下贮水体的总称，包括水和水各种物质、水生生物及底质。

天然水体分为海洋水体和陆地水体，陆地水体又可分为地表水体（surface water）和地下水（underground water）。这些天然水体在自然循环运动中，无时不与大气、土壤、岩石、各种矿物质、动植物等接触。由于水是一种很强的溶剂，极易与各种物质混杂，所以天然水体是在一定的自然条件下形成的，是含有许多溶解性的和非溶解性的物质、组成成分又非常复杂的一种综合体。化学概念上那种理想的纯水在自然界中是不存在的。

天然水中混杂的物质，有的呈固态，有的呈液态或气态，它们大多以分子态、离子态或胶体颗粒存在于水中，几乎包含了地壳中的大部分元素。天然水中含量较多、比较常见的物质组成见表 1-5。

表 1-5 天然水的物质组成

主要离子		微量 元素	溶解气体		生 物 生成物	胶 体		悬浮物质
阴离子	阳离子		主要气体	微量气体		无 机	有机	
Cl ⁻	Na ⁺	Br、F	O ₂	N ₂	NH ₃ 、NO ₃ ⁻	SiO ₂ · nH ₂ O	腐殖质	硅铝酸
SO ₄ ²⁻	K ⁺	I、Fe	CO ₂	H ₂ S	NO ₂ ⁻ 、PO ₄ ³⁻	Fe (OH) ₃ · nH ₂ O		盐颗粒
HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Cu、Ni		CH ₄	HPO ₄ ⁻	Al ₂ O ₃ · nH ₂ O		砂粒
CO ₃ ²⁻	Mg ²⁺	Co、Ra			H ₂ PO ₄ ⁻			黏土

天然水体的物质组成不仅与它的形成环境有关，也与和水相接触的物质组成及物理化学作用所进行的条件有关。其中，包括溶解—沉淀、氧化—还原、水相—气相间离子平衡、固—液两相之间离子交换、有机物的矿质化、生物化学作用等，从而使天然水体的物质组成相差非常悬殊。

影响天然水体物质组成的直接因素主要有岩石、土壤和生物有机体，这些因素可使水增加或减少某些离子和分子。例如：流经石灰岩地区的天然水中富含 Ca²⁺ 和 HCO₃⁻；当水透

过土壤时溶解氧的含量减少，而 CO_2 的含量增多；生物排泄物和残体增加了水中的某些组分含量，生物呼吸作用影响着水中气体的含量。

影响天然水体物质组成的间接因素主要有气候和水文特征。气候是一切水化学作用进行的背景，同时对地表水和地下水化学组成起着总控制作用；天然水体的水文特征使水的组成有很大差异。例如：河水流速快，与河床接触时间短，河水中离子含量一般较低；地下水流速缓慢，与周围岩石接触时间长，水中溶解物的含量比地表水高，但气体组成相对减少；而湖水的化学组成比河水与地下水更为复杂。

除了上述直接因素和间接因素外，人类在生活和生产过程中产生的各种污染物，也会从不同的途径进入天然水体。

天然水体的水质就是由所含物质的数量和组成所决定的，因为这些物质从锅炉用水的角度上看都是有害的，所以称这些物质为杂质。

二、天然水中物质的特征与来源

天然水中的物质（杂质或污染物）可从不同的角度进行分类：按化学性质，可将水中杂质分为无机杂质（主要包括溶解性离子、气体和细小泥砂）、有机杂质（主要包括腐殖质和蛋白质、脂肪等）和微生物杂质（主要包括原生动物、藻类、细菌、病毒等）；按物理性质（颗粒大小），可分为悬浮性物质、胶体物质和溶解性物质；按杂质的污染特征，又可分为可生物降解有机物（也称耗氧有机物）、难生物降解有机物（如各种农药、胺类化合物）、无直接毒害无机物（如泥砂、酸、碱和氮、磷等）和有直接毒害无机物（如氰化物、砷化物等）。

从水的净化和处理的需要，假定水中的物质均呈球形，并按其直径大小分成悬浮固体、胶体和溶解物质三大类，溶解物质又分为溶解气体、溶解无机离子和溶解性有机物质，如图 1-2 所示。但水中的各种物质并非全部为球形，各种物质的尺寸界限也不能截然分开，特别是悬浮固体和胶体之间的尺寸界限，常因形状和密度的不同而有所变化，所以图 1-2 中的数字只能表示一个大体的尺寸概念。

1. 悬浮固体 (SS)

悬浮固体 (suspended solids) 是指颗粒直径为 100nm 以上的物质微粒，肉眼可见或光学显微镜下可见。包括泥砂、黏土、藻类、细菌及动植物的微小碎片、纤维或死亡后的腐烂产物等。按其微粒大小和相对密度的不同，可分为漂浮的、悬浮的和可沉降的。如一些植物及腐烂体的相对密度小于 1，一般漂浮于水面，称为漂浮物；一些动植物的微小碎片、纤维或死亡后的腐烂产物的相对密度近似等于 1，一般悬浮于水中，称为悬浮固体；一些黏土、砂粒之类的无机物的相对密度大于 1，当水静止时沉于水底，称为可沉物。因此，悬浮固体在水中很不稳定，分布也很不均匀，是一种比较容易除去的物质。

2. 胶体 (colloid)

胶体是指颗粒直径大约为 1~100nm 的微粒，主要是铁、铝、硅的化合物以及动植物有机体的分解产物、蛋白质、脂肪、腐殖质等，它们往往是许多分子或离子的集合体。按胶体的成分来分，铁、铝、硅的化合物或集合体为无机胶体，动植物有机体的分解产物、蛋白质、脂肪等为有机胶体。如果在无机胶体上吸附了大分子有机物，则称为混合胶体。

由于胶体颗粒比表面积大，有明显的表面活性，表面上常常带有某些正电荷或负电荷离子，而呈现出带电性。天然水体中的黏土颗粒，一般都带负电荷（ ζ 电位一般为 -15~40mV），而一些金属离子的氢氧化物则带正电荷。因带相同电荷的胶体颗粒互相排斥，不能聚集，所以

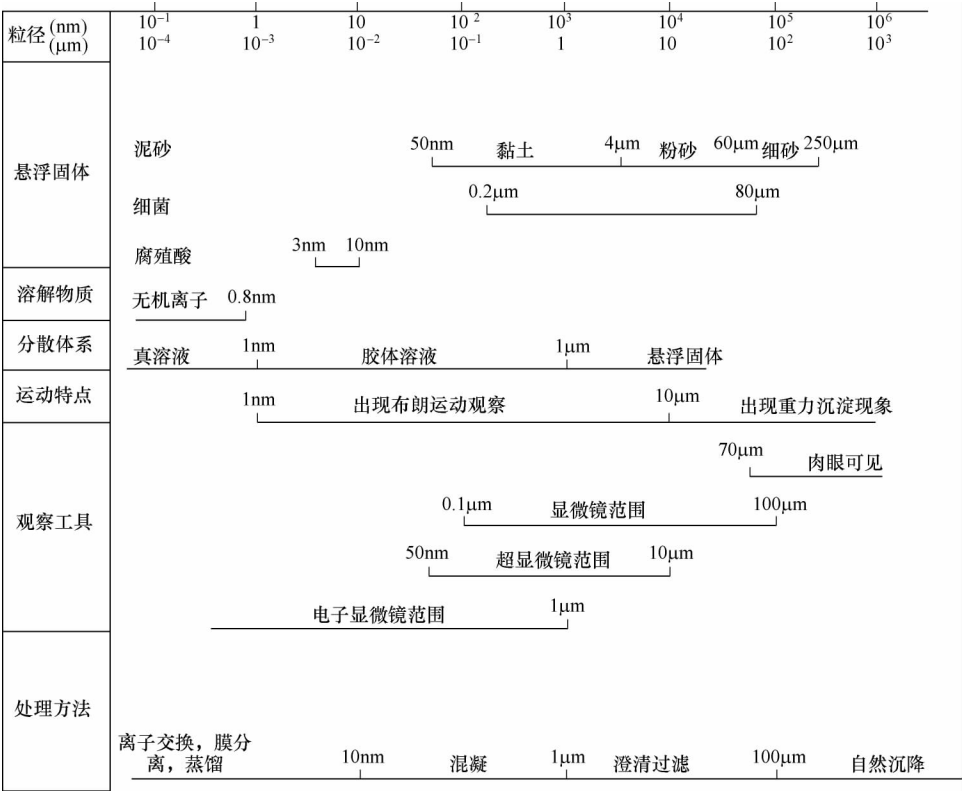


图 1-2 天然水体中各种物质尺寸大小与特征

胶体颗粒在水中是比较稳定的，分布也比较均匀，难以用自然沉降的方法除去。

天然水体中的悬浮固体和胶体颗粒，由于对光线有散射效应，是造成水体浑浊的主要原因，所以它们是各种用水处理首先清除的对象。

3. 溶解气体

水中的溶解气体是属于颗粒直径小于 1nm 的微粒，它们往往以气体的状态存在于水中，成为均匀的分散体系。这类物质不能用混凝、沉降、过滤的方法除去，必须用加热、吹脱、吸附或化学反应的方法才能除去。

天然水体（特别是地表水）与空气接触，空气中所含有的气体就溶入水中。表 1-6 列在空气压力为 0.098MPa 时水中的溶解空气（氮气及氧气）量。

表 1-6 不同温度时水中溶解空气量（空气压力 0.098MPa）

温度（℃）		0	10	20	30	40	50	60
水中溶解 的空气量	mL/L	28.8	22.6	18.7	16.1	14.2	13	12.2
	mg/L	37.2	29.2	24.2	20.8	18.4	16.8	15.77

天然水中常见的溶解气体有 O_2 、 CO_2 和 N_2 ，有时还有硫化氢（ H_2S ）、二氧化硫（ SO_2 ）和氨（ NH_3 ）等。

大气中的任何一种气体分子与水溶液中相应的同一种气体分子达到平衡，按亨利定律（Henry's Law），气体在水溶液中的溶解度 $[G_{(aq)}]$ 与水溶液相接触的那种气体的分压 p_G 成

正比，这一关系可表示为

$$[G_{(aq)}] = K p_G$$

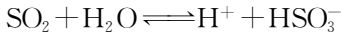
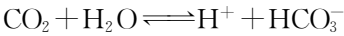
式中： K 为某种气体的亨利常数， $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa})$ ； p_G 为同一种气体的分压， MPa 。

表 1-7 给出 25°C 时某些气体的亨利定律常数。

表 1-7 25°C 时某些气体的亨利定律常数

气 体	$K [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa})]$	气 体	$K [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa})]$	气 体	$K [\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa})]$
O_2	1.28×10^{-2}	H_2	7.90×10^{-3}	CH_4	1.34×10^{-2}
CO_2	3.38×10^{-1}	N_2	6.48×10^{-3}	NO	2.0×10^{-2}

由于亨利定律没有考虑某些气体可能在水溶液中进行某些化学反应，如



所以，有的气体在水溶液中的实际量比亨利定律的计算值高得多，也有的气体在水溶液中的实际量又比亨利定律的计算值低得多。

气体在水溶液中的溶解度随温度升高而降低，这种关系可由克劳修斯—克拉柏龙方程式 (Clausius-Clapeyron equation) 表示

$$\lg \frac{c_2}{c_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

式中： c_1 、 c_2 为在热力学温度 T_1 、 T_2 时水中气体的浓度； ΔH 为溶解热， J/mol ； R 为气体常数。

表 1-8 列出几种常见气体在不同温度下水中的溶解度。

表 1-8 CO_2 、 O_2 和 H_2S 在不同温度下水中的溶解度 mg/L

温度 ($^\circ\text{C}$)	CO_2	O_2	H_2S	温度 ($^\circ\text{C}$)	CO_2	O_2	H_2S
0	3350	69.5	7070	30	1260	35.9	2980
5	2770	60.7	6000	40	970	30.8	2360
10	2310	53.7	5110	50	760	26.6	1780
15	1970	48.0	4410	60	580	22.8	1480
20	1690	43.4	3850	80		13.8	765
25	1450	39.3	3380	100		0	0

注 CO_2 、 O_2 和 H_2S 的分压为 0.10MPa 。

表 1-9 列出正常情况下不同温度及压力下水中含氧量。

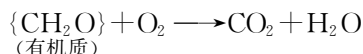
表 1-9 不同温度及压力下水中含氧量 mg/L

水温 ($^\circ\text{C}$)		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
空气 压力 (MPa)	0.101 3	14.5	11.3	9.1	7.5	6.5	5.6	4.8	3.9	2.9	1.6	0
	0.081 1	11	8.5	7.0	5.7	5.0	4.2	3.4	2.6	1.6	0.5	0
	0.060 8	8.3	6.4	5.3	4.3	3.7	3.0	2.3	1.7	0.8	0	0
	0.040 5	5.7	4.2	3.5	2.7	2.2	1.7	1.1	0.4	0	0	0
	0.020 3	2.8	2.0	1.6	1.4	1.2	1.0	0.4	0	0	0	0
	0.010 13	1.2	0.9	0.8	0.5	0.2	0	0	0	0	0	0

从表 1-9 中的数据可以看出,在大气压力下,0℃时水中最大溶解氧量为 14.5mg/L,实际的天然水中(20~50℃)只有 5~10mg/L,一般不低于 4.0mg/L。

天然水体中 O₂ 的主要来源是大气中氧的溶解,因为干空气中含有 20.95% 的氧,水体与大气接触使水体具有再充氧的能力。另外,水中藻类的光合作用也产生一部分氧: CO₂ → O₂ + C, C 元素被吸收并放出氧气,消耗的 CO₂, 以 HCO₃⁻ → CO₂ + OH⁻ 的方式不断地补充。但这种光合作用并不是水体中氧的主要来源,因为在白天靠这种光合作用产生的氧,又在夜间的新陈代谢过程中消耗了。

氧在水中的溶解量除与氧的分压和水温有关以外,还与水的紊流特性、空气泡的大小等因素有关。另外,水中有机质的降解也消耗氧,可用下式表示



由于水中微生物的呼吸、有机质的降解以及矿物质的化学反应都消耗氧,如水中氧不能从大气中得到及时补充,水中氧的含量可以降得很低。当水中溶解氧为零时,水中的细菌及水生生物就会死亡,使水体变黑发臭。一般情况下,地下水中的氧含量总是比地表水低。

天然水中的 CO₂ 溶解量也服从亨利定律。0℃时,且水面 CO₂ 分压力为 0.101MPa 时,水中会溶入大量 CO₂ (见表 1-8)。但实际上,大气中 CO₂ 含量很少,仅为 0.03%~0.04% (体积比),与大气中 CO₂ 相平衡时,水中 CO₂ 含量(20℃时)仅为 0.50mg/L 左右,下面举例说明。

如果 CO₂ 在空气中的体积比为 0.0314%,水的蒸汽压在 25℃时是 0.00313MPa,25℃的亨利常数 $K_H = 3.38 \times 10^{-1} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{MPa})$,则 CO₂ 的分压 p_{CO_2} 为

$$p_{\text{CO}_2} = (0.1 - 0.00313) \times 3.14 \times 10^{-4} = 3.04 \times 10^{-5} (\text{MPa})$$

$$\text{所以 } [\text{CO}_{2(\text{aq})}] = K_H \cdot p_{\text{CO}_2} = 3.38 \times 10^{-1} \times 3.04 \times 10^{-5} = 1.028 \times 10^{-5} (\text{mol/L})$$

因为水中有部分 CO₂ 电离,并形成等浓度的 H⁺ 和 HCO₃⁻, 所以

$$\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]} = K_1 = 4.45 \times 10^{-7}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] = 2.14 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \quad (\text{pH} = 5.67)$$

当空气在 1L 纯水中溶解时,CO₂ 的总量应等于 [CO_{2(aq)}] 与 [HCO₃⁻] 之和

$$\begin{aligned} \text{水中 CO}_2 \text{ 的总量} &= [\text{CO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HCO}_3^-] = 1.028 \times 10^{-5} + 2.14 \times 10^{-6} \\ &= 1.242 \times 10^{-5} (\text{mmol/L}) = 0.5 (\text{mg/L}) \end{aligned}$$

上述计算说明,CO₂ 在纯水中的溶解量并不大,但如有碱性物质存在,CO₂ 在水中的溶解量会大大增加。在实际的天然水中,CO₂ 的含量一般为 20~30mg/L,地下水有时达到几百毫克/升,说明水中有机质降解时,一方面消耗了氧气,另一方面也产生了 CO₂,使水中 CO₂ 含量远远超过了与大气接触时的平衡 CO₂ 量。

天然水中虽溶有 N₂,但它是惰性气体,不参与任何化学反应,一般不予重视。

天然水中氮主要来自工业和生活污水中的污染物。当废水中含氮有机物(如蛋白质、尿素等)进入天然水体后,会在微生物作用下进行生物氧化,将有机质氧化为 CO₂、水和氨(NH₃ 及 NH₄⁺),这里的氨就是通常所称的氨氮,氨氮再进一步氧化可以氧化为 NO₂⁻ 或 NO₃⁻,称为硝酸氮。

从水中总氮、有机氮、氨氮、硝酸氮的多少和相对含量比例,可以判断水的污染程度及