



ENVIRONMENTAL SCIENCES

高等院校环境科学系列教材

现代水处理方法与材料

刘斐文 王萍 编著

1.2

中国环境科学出版社

现代水处理方法与材料

刘斐文 王萍 编著

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

现代水处理方法与材料 / 刘斐文, 王萍编著. —北京: 中国环境科学出版社, 2003.10

ISBN 7-80163-756-9

I. 现… II. ①刘… ②王… III. ①水处理—方法—高等学校—教材 ②水处理—方法—高等学校—教材 IV. TU991.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 088780 号



即中国环境科学出版社环境科学编辑部。工作室以出品环境类图书为宗旨, 服务社会。工作室同仁愿成为您的朋友。

出版发行 中国环境科学出版社
(100036 北京海淀区普惠南里 14 号)
网 址: <http://www.cesp.cn>
电子信箱: sanyecao@cesp.cn
电话号码: (010)68224798

印 刷 北京市联华印刷厂
经 销 各地新华书店
版 次 2003 年 9 月第一版 2003 年 9 月第一次印刷
开 本 787×1092 1/16
印 张 16
字 数 400 千字
印 数 3 000
定 价 26.00 元

【版权所有, 请勿翻印、转载, 违者必究】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本工作室更换

前 言

现代社会的发展对水质要求不断提高,对水量的需求越来越大。但是,由于水体污染和对水的过度采用,全球不少地区面临严重的水危机。控制水质成为各国政府和水工业界的当务之急。先进的水处理方法、高效水处理材料以及相应的理论研究对实现水质控制是不可缺少的。

目前,水处理工程、工艺方面有不少专著,水处理手册也有多本问世。但不少教材讲述传统内容较多,对新近的研究、试验方面的前沿动态缺乏必要的介绍,此种情况,不利于有关专业在校学生的创新思考和年轻技术人员的创造性工作。

水处理过程方法的选择和材料的采用是密不可分的。笔者根据多年水处理教学和科研实践并参考近 30 年国内外文献编写了此书,书中力求将先进的方法原理和材料性能紧密结合、尽量反映有关领域的前沿动态、便于水处理工作者对方法和材料进行选择。书中有些提法只是笔者的见解,希望能成为进一步探讨水处理方法、水处理材料深层次问题的引玉之石。限于笔者水平,书中会有不少遗漏、偏误之处,敬请读者指正。

本书共分 13 章,每章包括方法和材料两部分。所述方法和材料既有已广泛使用的,亦有正处于研究或试用中的。

由于水质的复杂性,水处理方法涵盖了许多学科,其中主要是化学、生物学和物理学。水处理方法的理论研究有些相当深入,有些还是很初步的。本书对理论问题的处理,避免过多的数学推导,着重于原理和概念的介绍。除了必要的经典理论,全书在不同章节,从不同角度重点介绍了水化、配位等理论的应用,并将非平衡过程和分形几何初步引入本书。

分形几何创立于 1980 年代。水处理固体材料一般具有分形结构,一些水处理过程亦有分形特征,因此,近 20 年分形理论在水处理中的应用日渐增多。理想态和平衡态因其数学处理较易是经典理论中讨论的主要对象,但是,真实的自然界总是偏离理想态和平衡态,如实际水处理材料表面是不光滑的,实际水处理过程也是不平衡过程。可见,在技术科学中应加强非理想态和非平衡态的研究。由于分形几何还处于创建阶段,因此,本书将“表面过程分形理论基础”专列一章,便于读者阅读其他章节中有关分形问题。

为了更广泛地了解污染导致的水质复杂性,第一章“水污染与水质”综合介绍了水的结构、污染物、水质与水质标准、水质控制方法。

书中水处理方法以氧化、吸附、离子交换、絮凝、膜分离为主,同时介绍其他一些新方法,如生物法新技术、电磁场处理、超声处理。水质复杂性引致了多样化的水处理方法和多种方法的组合运用,本书将“多元组合系统”也单独列为一章。

在材料中除介绍单一材料外,还编写了“复合水处理材料”和“多功能水处理材料”。

目前,这两种材料的研究方兴未艾。

为防止在储存、输送、应用过程中水质变化,需要采取稳定水质的措施,“水质稳定”一章介绍了阻垢、缓蚀、除氧、灭菌等方面的应用现状。

传统的水处理材料研制,主要采用炒菜式的经验方法,产业化周期长。水处理材料的近代计算机设计研制尚处在初创时期,但是,它将会迅速发展,本书在最后一章中简略提及。

本书由刘斐文、王萍主编,杜春文编写了第七章、第十二章、第十三章部分内容。

本书在编写过程中得到许多同行的关心。寇洪如教授、张忠辅教授、王三反教授对有些章节提出过宝贵意见,笔者任教的兰州交通大学也给予了大力支持。

本书经兰州交通大学“十五”规划教材编审委员会初审,并资助出版。

校编审委员会:

主 任:任恩恩

副主任:王晓明 杨有海

委 员:王 兵 王起才 陈宜吉 吴庆记 盖宇仙 谢瑞峰

笔者对校编审委员会、有关同行和中国环境科学出版社所给予的关心和支持在此一并表示衷心感谢。

编著者于兰州交通大学

2003年5月

目 录

第一章 水污染与水质.....	1
第一节 水资源现状.....	1
第二节 优先污染物.....	2
第三节 水的液态结构与特性.....	5
第四节 水质.....	8
第五节 水处理方法总述.....	19
第六节 21 世纪水处理重点.....	21
第二章 表面过程的分形理论基础	23
第一节 规则表面.....	23
第二节 分形特征.....	25
第三节 分形维数.....	26
第四节 分形表面动力学.....	31
第三章 新型氧化方法.....	35
第一节 概述.....	35
第二节 湿式催化氧化.....	42
第三节 超临界水氧化法.....	43
第四节 半导体光催化氧化.....	46
第五节 声空氧化.....	53
第六节 固体催化剂的分形结构.....	55
第四章 吸附分离.....	58
第一节 固体表面结构及特性.....	58
第二节 吸附及其类型.....	61
第三节 吸附容量与吸附动力学.....	63
第四节 配位吸附.....	68
第五节 影响吸附的因素.....	69
第六节 强吸附与强解吸.....	70
第七节 吸附材料.....	71

第五章 沉淀与絮凝	83
第一节 沉淀与胶体	83
第二节 絮凝	87
第三节 絮凝剂	97
第六章 离子交换	103
第一节 离子交换的特点	103
第二节 离子交换平衡	104
第三节 离子交换动力学	108
第四节 离子交换剂	112
第七章 膜分离	131
第一节 膜分离发展概述	131
第二节 膜的定义、分类及使用方式	132
第三节 膜的制备	133
第四节 膜分离原理	136
第五节 膜材料	140
第六节 多孔膜的分形结构	163
第八章 电场、磁场处理法	165
第一节 电场处理法	165
第二节 磁场处理法	167
第九章 生物法新技术	169
第一节 传统生物法	169
第二节 间歇式活性污泥法 (SBR 法)	172
第三节 厌氧法	174
第四节 高效工程菌	178
第五节 生物法组合工艺	179
第六节 生物法脱氮除磷	181
第七节 固定化微生物技术	183
第十章 水处理多元组合系统	185
第一节 饮用水生产	185
第二节 饮用纯净水生产	189
第三节 超纯水生产	190
第四节 废水处理	191
第五节 膜蒸馏	195
第六节 其他组合工艺	196

第十一章 水质稳定	199
第一节 阻 垢	199
第二节 缓 蚀	204
第三节 除 氧	208
第四节 灭 菌	213
第十二章 复合水处理药剂	216
第一节 复合絮凝剂	216
第二节 复合氧化剂	221
第三节 复合水质稳定剂	224
第十三章 多功能水处理材料	228
第一节 沸 石	228
第二节 海绵铁	235
第三节 高铁酸盐	244
第四节 聚合物多功能水处理剂	245
第五节 多功能树脂	246

第一章 水污染与水质

第一节 水资源现状

水是地球上生物形态出现的基础，是人类生存和社会发展必需的自然资源。由于现代工业、农业和科学技术的迅速发展，以及对水资源不合理利用和过度需求，人类面临水资源被污染和可用水量短缺的严重局面。水资源保护和水污染治理成为全人类必须关注的历史任务。为此，水处理工作者应该提供先进的方法和有效的材料积极发展制水工业以满足人类迅速增长的对水质、水量的要求。

一、水资源

水资源是在当前经济技术条件下可为人类利用的地表水、地下水和土壤水构成的陆地水循环体系。地球上总水量约为 13.6 亿 km^3 。我国总水量约为 27 000 亿 m^3 ，是全世界人均水量的 1/4，居世界 109 位，被列为世界 13 个水资源贫乏国家之一。我国 600 多座城市中有 300 多座城市缺水。我国的水资源在时空上分布也不均衡，南方水有余，北方水不足；全年降水 20%，集中在夏秋季节。在我们这样的人口大国，水资源的保护和合理使用急需引起高度的重视。

二、水污染

全世界总人口的 40% 面临缺水。为什么会缺水？究其原因有以下几方面：淡水资源少、人为污染、人口增长、浪费、管理不善等，其中污染是主要原因。全球 50% 的水源遭受不同程度的污染，全世界有 10 亿人喝不到洁净水。在国外，19 世纪随着资本主义工业的发展，河流污染日趋严重。英国的泰晤士河 1800 年每天排污 450 多 t，1850 年每天增至 900 多 t，水生物几乎绝迹，1910 年每天排污 2 745 万 t，1953 年河流下游溶解氧减少，硫化物高达 14 mg/L，有些河段夏季出现黑臭。德国莱茵河在 1971 年枯水期，污染使水中 COD 达到 30~130 mg/L，溶解氧降至 1 mg/L。20 世纪日本发生过严重的汞中毒（水俣病）、镉中毒（痛痛病）事件；1960—1970 年代美国发生 100 多起水污染事件；前苏联在 50 年前曾向德萨河倾倒核废料，1990 年代探测表明水中放射线强度仍超标 100 多倍。上述污染

均造成不少人发病或死亡。目前, 在一些发达国家水污染得到了有效的控制, 但仍存在不同程度的水污染问题。我国近 80% 的河流一度被污染, 排入长江的废水每年超过 140 亿 t。在我国 2000 年排入淮河的废水 42.5 亿 t, 氨氮排放总量 12.33 万 t/a; 海河流域 COD 排放量为 153 万 t/a; 辽河流域 COD 排放量为 54.27 万 t/a。据 1995 年统计, 我国关中地区 (包括西安、宝鸡、咸阳、渭南、铜川) 年污水排放量为 6.224 7 亿 m³, 其中西安为 2.922 4 亿 m³。1998 年西安市城市生活污水处理率仅为 20.1%, 宝鸡等其他四个城市在 2000 年前还无污水处理厂。由此造成几乎一半的河流水质为 IV、V 级。1996 年 4 月 11 日《科技日报》曾报道: 经 WHO 调查, 由于水污染全世界每年有 5 000 万儿童死亡, 3 500 万人患心血管病, 7 000 万人患结石病, 9 000 万人患肝炎。

水源污染按来源可分为天然污染和人为污染。人为污染包括物理污染、生物污染和化学污染。几乎所有的国家都在经历着污染—治理的艰难过程。解决污染的根本途径是消除污染源, 不应是先污染后治理; 但水污染已成现实, 当务之急是对污染水进行有效治理, 改善生活用水水质, 同时要运用法律手段和现代科技方法逐步消除和控制污染源, 使水污染降到最低程度。

第二节 优先污染物

有确定结构和组成的化学物质 (不是广义的化学物种) 称为化学品, 其数量已达 700 万种。水中化学污染已成为众害之首。为人类文明曾带来巨大进步的化学品, 由于人们在生产、使用和管理上的疏漏, 无控制地进入水源和大气, 造成环境污染, 威胁人类生存。

一、优先污染物

有人估计, 进入环境的化学品约 10 万种, 其中不少是有毒物质, 称为有毒污染物。污染物对人类、生物的危害程度不同。目前许多国家根据污染物生物降解难易、生物积累性、有无三致作用 (致癌、致畸、致突变)、有无潜在威胁等因素提出了污染物的控制名单。需优先检测和优先控制的环境污染物被称为“优先污染物” (Priority Pollutants)。

早在 1970 年代, 美国在“清洁水法”中规定了 129 种优先污染物。前苏联于 1985 年公布了 561 种有机污染物在水体中的允许浓度。前联邦德国 1980 年公布了 120 种水中有毒污染物。我国在“七五”期间开始了环境优先监测的研究, 结合我国的情况提出了中国环境“优先污染物黑名单”。如表 1-1 所列, 其中包括 68 种 (类) 有毒物质。

综合国内外公布的黑名单, 优先污染物主要有以下一些:

(1) 无机物。镉、铍、锑、铬、铅、汞、砷及其化合物, 氰化物。

(2) 有机物。苯类: 苯、乙苯、甲苯; 苯酚类: 苯酚、五氯苯酚、2,4-二氯苯酚、硝基酚; 卤代烃类: 卤甲烷、四氯化碳、氯代乙烷、六氯丁二烯、六氯乙烷、六氯环己烷、六氯环戊二烯、三氯乙烯、四氯乙烯、二氯苯、二氯丙烷、二氯乙烯、多氯联苯、二氯苯; 氯醚: 氯苯基苯醚、溴苯基苯醚、多氯代二苯醚; 多环芳烃类: 苯并芘、苯并蒽、二苯并蒽、茚并芘; 胺类: N-亚硝基二甲胺、N-亚硝基二苯胺、联苯胺; 其他: DDT、艾氏剂、

狄氏剂、异狄氏剂、二氢茈、丙烯醛、丙烯腈。

表 1-1 中国环境优先污染物黑名单

化学类别	名称
1. 卤代(烷、烯)烃类	二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷
2. 苯系物	苯、甲苯、乙苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯
3. 氯代苯类	氯苯、邻-二氯苯、对-二氯苯、六氯苯
4. 多氯联苯类	多氯联苯
5. 酚类	苯酚、间-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、对-硝基酚
6. 硝基苯类	硝基苯、对-硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、三硝基甲苯、对-硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯
7. 苯胺类	苯胺、二硝基苯胺、对硝基苯胺、2,6-二氯硝基苯胺
8. 多环芳烃	萘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、苯并[ghi]芘
9. 酞酸酯类	酞酸二甲酯、酞酸二丁酯、酞酸二辛酯
10. 农药	六六六、滴滴涕、敌敌畏、乐果、对-硫磷、甲基对硫磷、除草醚、敌百虫
11. 丙烯腈	丙烯腈
12. 亚硝胺类	N-亚硝基二丙胺、N-亚硝基二正丙胺
13. 氰化物	氰化物
14. 重金属及其化合物	砷及其化合物、铍及其化合物、镉及其化合物、铬及其化合物、铜及其化合物、铅及其化合物、汞及其化合物、镍及其化合物、铊及其化合物

在美国公布的 65 类优先污染物中，有金属与无机化合物 5 种，农药 20 种，多氯联苯 7 种，卤代脂肪烃 20 种，醚类 7 种，单环芳香族化合物 12 种，酚类 11 种，酞酸酯类 6 种，多环芳烃 16 种，亚硝胺类 7 种。优先污染物名单随监测技术、性能认识、国家发展水平而变化。对于优先污染物的处理技术也要优先考虑。

目前已确证或怀疑可致癌的有机物有：二苯胂胺、乙酰胺、丙烯腈、氯仿、四氯化碳、碘代甲烷、1-二氯乙烷、双氯乙基醚、对氯苯基三氯乙烷、六氯苯、2,4,6-三氯苯酚、狄氏剂、1,4-二噁烷、氯乙烯、苯、苯并(a)芘、苯并荧、44-DDE、乙烯基氯。

二、污染物分类

水中除了有毒污染物外，还有不少其他有害物。一般而言，在地表水中种类多，含量低；在工业废水中种类少，含量高。为了处理方便，对污染物进行适当分类是必要的。根据明显的共性，可以将污染物分为化学性污染物、物理性污染物和生物性污染物。由于化学污染物种类很多，还可细分，为便于研究和处理，一般分为以下八类。

1. 有毒污染物

(1) 无机有毒污染物：主要是重金属及少量非金属。重金属有汞、镉、铬、铅、铜、镍、钴、锌、锰、钒、钛、钼等，其中对生物危害最大的有汞、镉、铬、铅，其他在规定限内无害，甚至人体必需。重金属一般在水中以离子形式存在。非金属有砷、氟、氰酸根、

亚硝酸根，多为阴离子。

(2) 有机有毒污染物：各国列入“优先污染物”的多属于此类。有机物一般水中溶解度小，多为非离子型化合物。

2. 耗氧有机物

主要为工业废水和生活污水带入水体的糖类、蛋白质、油脂、木质素等。这类化合物虽无毒，但在水体自净过程中消耗溶解氧，故列为有害污染物，其含量常以总需氧量(TOD)表示。

3. 酸碱盐污染物

来源于工业排放的酸碱及酸雨，它们使水体 pH 值非低即高，影响生物的生存、农业灌溉及工业应用。盐类可使淡水矿化度增高。

4. 富营养污染物

氮和磷的化合物是植物和微生物的主要营养物质，但若过量排入水体时就会使藻类等物质大量繁殖，造成有机物增多、溶解氧减少、鱼类死亡、水体变臭。所以氮、磷称为富营养污染物。

5. 油类污染物

由于石油仍为当今世界的主要能源和化工原料，含油废水与日俱增。海洋运输油品泄漏不时发生，因此油类污染面较广，应作为一类特殊污染物对待。

6. 固体污染物

水中胶体状态的物质和悬浮状态的物质，均是不溶于水的，在饮用水和工业用水中需有所限制，称其固体污染物。

7. 放射性污染物

有些元素如铀、钍、钚、镭等由于核结构不稳定，自发地放射出某些射线，如 α 射线、 β 射线、 γ 射线、X 射线等。这些射线对人体有害，进入水体后保留放射性，称为放射性污染物。核工业、应用放射性物质的单位（如医院）均有放射性废水排出。

8. 生物污染物

污水中的病原菌、病毒、虫卵有可能引起各种疾病，称为生物污染物。

水处理中去除单个污染物的情况较少，因此这种分类有助于选择水处理方法。

三、生物难降解有机物

生物法仍为现代废水处理的基本方法，但实践表明废水中的有些有机物，生物法难以降解，甚至影响生物处理系统。

许多学者的研究表明有机物的生物难降解性与有机物的化学结构之间存在着相关性。

难降解有机物有些对微生物无毒，有些对微生物有较强的毒性，后者对生物法危害更大。氯代芳香族化合物常存在于有机工业水中，难以生物降解，但程度不同，瞿福平等以氯酚类、氯苯类和氯甲苯类为受试物研究了好氧生物对其降解的规律性。实验表明生物降解性与受试物苯环上基团的电性和基团在苯环上的位置有关。羟基和甲基为供电子基，引入后使苯环上电子云密度增加，有利于酶体系从有机物夺取电子。取代基的位置不同，产生不同的空间效应。

目前由实验得到规律性还是初步的,但可以看出好氧生物降解与有机污染物化学结构之间的相关性是明显的。

第三节 水的液态结构与特性

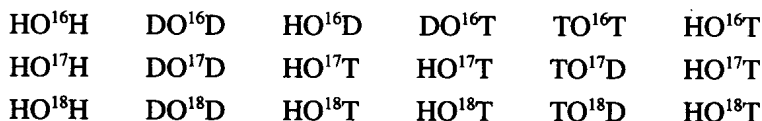
水在自然界,人类生产、生活过程中发挥着无比奇妙的作用。这些作用源于水特殊的结构和特殊的性质。至今我们对水的认识还是很不够的。

一、水的液态结构

在水的聚集状态中,人们了解得比较清楚的是它的气态和固态,而对于其液态结构所知甚少。液态结构对于水质控制十分重要。无论是污染过程还是处理过程均与其液态结构密切相关。

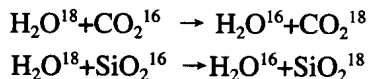
(一) 水的分子结构

水的化学式为 H_2O , 高温蒸汽状态测得的分子量为 18, 符合上述分子式。由于氢和氧各有三种同位素, 氢的同位素分别以 H、D、T 三个符号表示, 氧的同位素为 O^{16} 、 O^{17} 、 O^{18} , 所以有 18 种不同质量的水分子。分子式如下:



普通水为 18 种水分子的混合物, 但 H_2O^{16} 的含量占 99.745% (摩尔百分数)。

水中除 H_2O^{16} 外, 其余为重水。重水的密度略大, 其蒸汽压比普通水小。调查显示, 雨水和雪水中重水含量比海水略低, 显然是自然循环中蒸发的结果。水还可以发生同位素交换:



由于反应向右趋势大, 天然河水中 O^{18} 含量低, 而在 CO_2 和 SiO_2 中略高。

天然水中的氢、氧同位素可用来研究天然水的成因和地下水源变化。

经结构测定和计算, 在水分子中两个氢原子位于氧原子的相同一边, 形成氢核为底、氧核为顶的等腰三角形, 如图 1-1 所示。

由于氧的电负性大于氢, 分子中电子云分布不对称, 正负电荷中心不重合, 使水分子一端带正电, 另一端带负电。水分子的极性远大于化学组成与其类似的硫化氢。由于水分子的特殊结构和水分子中氧元素和氢元素的原子特点, 使水分子具有异乎寻常的两大性质: 分子的强极性和分子间易形成强的氢键。由于每个水分子中有两个带正电的氢核, 可以与其他水分子的氧原子形成两个氢键, 每个水分子中的氧原子有两个独对电子还可以与其他两个水分子的氢核形成两个氢键, 所以每个水分子有可能形成四个氢键。测定表明在固态水(冰)中, 氢键达到饱和, 分子排列有序, 形成规则的六方晶系冰晶体。而在水中

一般氢键未达到饱和。氢键对于水的特性、水与污染物的相互作用、水与水处理剂的相互作用有重要意义。

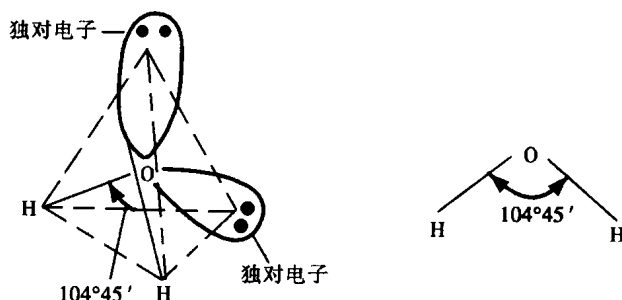


图 1-1 水分子结构

(二) 水的液态结构

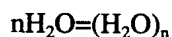
1. 早期理论

为了说明水的性质，人们对液态水的结构提出了不少说法，大致可分两种：

一种为连续体或均相理论，认为液体水中不应有任何结构上的不均匀性，即水为均匀体或连续体。纯水不发生光散射支持该说法。它还认为冰融化为水时氢键并未完全断裂，只是发生弯曲、扭转或伸长，氢键的键能随键角而变化。所有水分子都有基本相同的环境，因而结构是连续而均匀的。

另一种为混合物理论，认为融化后的水是单个水分子、微小冰晶粒、多个水分子缔合体的混合物。以后混合物模型发展为“闪动”模型，认为水分子之间的缔合体并非固定不变，旧氢键不断消失，新氢键不断产生。有资料表明 0℃ 水中有 15% 的氢键解体。

由于水分子的极性和氢键的存在，液态水中的缔合现象是不容置疑的。



$(\text{H}_2\text{O})_n$ 代表水的缔合分子。

2. 目前进展

液态水由于体系复杂（包括单个分子、缔合物），必须用先进的实验技术、获得足够的数据，才可能进行数学处理。

(1) 有些报道称，微污染水结构具有结构记忆和信息功能。

(2) 利用簇科学的理论对液体水结构进行研究，但由于水中分子间力和氢键同时存在，理论处理和试验都遇到了困难。

(3) 近年国内外用计算机和远红外振动隧道光谱仪（FIR—VRT）对水分子间作用的细节进行了研究。计算了水分子簇最小能量平衡结构以及可能存在的转型结构。

王林双等利用实验数据总结了液体水中最小能量结构的几何形状与水分子个数、氢键个数的关系，结果表明：水分子簇尺寸增大时，构型由平面向三维立体结构转变，氢键个数并不与分子个数严格成正比。如分子簇中分子个数为 4 时，氢键个数为 5，最小能量结构为平面环状；分子个数为 8 时，氢键个数为 12，最小能量结构为三维立体。

水液态结构的研究具有重要意义，有助于选择杂质的去除方式，可以深入了解传质机

理,了解水的溶解作用、渗透作用、乳化作用及代谢作用。如有资料称科学家们发现人体内部的水有两种:一种是类似雪花的六角水团,叫做生命水,它可将有关信息传至每个细胞、并带出废物;另一种是被束缚的生物水,将有害物束缚在细胞内。生命水减少就会影响新陈代谢。

上述看法还很不成熟,但可以肯定这种研究是有意义的。

二、水的异常性质

常温下地球上以液态存在的无机物极少,与生物存在息息相关的水都能以气、液、固三态存在,并以相态变化永无止境的循环着。水可视为氧族中的氢化物,但与同族中的其他氢化物相比,性质差别甚大;与常温下存在的其他液体比较,其特性是突出的。

1. 物理特性

(1) 沸点高、热容大。硫化氢(H_2S)和水(H_2O)具有相似的分子式,但硫化氢的沸点为 -60.3°C ,汽化热为 18.64 kJ/mol ,而水的沸点为 100°C ,气化热为 40.63 kJ/mol 。水由液态变为气态其相变热比硫化氢大一倍,利用相变进行杂质与水的分离需要较多的能量。

(2) 表面张力大($73\times 10^{-3}\text{ N/m}$)。水的表面张力仅次于汞。表面张力愈大,表面能愈高,因此液体有自发降低表面张力的趋势。对水而言,盐类的溶入,增大了表面张力,故水的表面层盐浓度常小于水的内部。表面张力还产生毛细管现象。

(3) 粘滞度小、流动性大。这种性质在水的输送和处理中均有重要作用。温度和压力影响水的粘滞度。

(4) 介电效应高。盐溶于水中发生离解时,一些水分子围绕着每个离子形成一层抵消外部引力(或斥力)的水分子膜,阻止异号离子间结合。这种水分子膜所起类似绝缘介质的作用称为介电效应,其强弱以介电常数量度。介电效应阻止了不同电荷离子的相互结合,从而使盐类稳定地溶解于水中。

2. 物理化学特性

(1) 良好的溶解性。许多无机物(尤为盐类)和极性有机物易溶于水中,呈溶解状态。自然界中许多物质通过不同的途径进入水体,形成水中杂质,有些有害的则成为污染物。水还和溶入其中的许多物质发生化学作用,不断地改变水体的化学组成。

(2) 水化作用。由于水分子的强极性,它与极性化学微粒发生强的结合作用,如水中的离子常以水化离子存在,弱极性的分子亦可与水作用。水化是水溶液中的普遍现象。水化离子因离子的半径、电荷、电子结构不同,离子的水化热、水化半径均有差异,如表 1-2。

表 1-2 常见离子的水化半径及水化热

离子	离子半径($\text{\AA}$)	水化半径($\text{\AA}$)	水化热(kJ/mol)
H^+	10^{-5}	2.82	1 099
Li^+	0.60	3.82	506
Na^+	95	3.58	409
K^+	1.33	3.31	334
Ca^{2+}	0.99	4.12	1 964
Mg^{2+}	0.65		

既然水中溶解性杂质被不同程度地水化,那么,水化作用的强弱、水化层的厚薄均要影响分离方法和传质过程。

水化理论提出很早,但水化物有关特征数据还很少。水化学的研究需要进一步深入,更多地掌握水化细节,有助于水处理理论的提高。

第四节 水质

一、水

“水”,这个名词在有些词典中作了三种定义。第一种定义:水,一种透明无色,几乎无嗅、无味的液体,植物和动物生活所必需,所有溶剂中应用最广。熔点 0°C ,沸点 100°C ,比重 1.0000 (4°C)。第二种:各种水的任何一种如雨水。第三种定义:任何一种水体,如海、湖、河流或溪流。第一种定义的水就是属于化学物种的水,是一种纯净物质,它是在自然界中很难找到的。通常所说的水是第二、第三种定义的水,它已经不是纯净物质,而是以化学上的水为介质,包含有其他物质的多组分体系。

二、水质

地球上的水永远处于循环之中,这种循环包括自然循环和社会循环,而每一循环都向水中带入其他物质。社会循环由人类活动引起,从而出现,污染—治理—再污染—再治理的水利用过程。如黄河兰州区域,据 1983 年 105 个污染源的调查,每年排放入黄河中的悬浮物、COD、 BOD_5 、油等十几种污染物 48 678 t,排放废水量达 13 194 万 t,水厂不得不进行一定的处理。实际水质不同于化学上水的性质,甚至不同的水体性质亦有差别。

化学上水的性质是不变的,而实际水的性质是可变的。所谓“水质”,就是指实际水中水和杂质共同体现的综合特征。“水质”一词具有两方面的意义。一是水质体现实际水的性质,如比重、pH、沸点、杂质含量、生理功能等;二是水质体现水的质量,即现代生产和人类生命保健对水的品质所要求的水平。水和杂质有其自身的化学组成、结构和性质,二者形成一种新的体系后,除可以保持某些特性外,也使体系出现新的性质。杂质进入水中后既有杂质之间可能的化学反应,又有杂质和水之间可能的化学反应,不管反应进行得快慢,体系在宏观上还是保持一个相对稳定的状态。水处理前必需作水质调节,使水质均匀。

三、水中杂质分类

工业废水和生活污水中一般杂质含量高、种类少,而天然水体中却是种类多、含量较低。作为原水均来自天然水体。按照杂质在水中的形态和粒径,天然水中杂质可分为以下几类。

1. 离子态

主要来自无机物,少量来自有机物。无机物中尤以盐类为主。离子的化学形态除简单离子如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SiO_3^{2-} 外,还有复杂的配位离子,如 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{Si}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{SiO}(\text{OH})_6^{2-}$ 等。这类杂质的粒径在 $0.1\sim 1\text{ nm}$ 。离子态杂质宜选用离子交换、电渗析和反渗透等方法。

2. 分子态

包括小分子的有机物和无机物,而主要是有机物和一些常见气体。一般粒径要比离子态杂质大一些。水处理中可选用吸附分离的方法。

3. 大分子有机物

除腐殖酸、蛋白质等以外还有工业、生活污水排入水体的合成高聚物。

4. 胶体物

天然水中的胶体主要由铁、铝、硅的化合物形成。大分子有机物和胶体物的粒径均在 $1\sim 100\text{ nm}$,可选用絮凝法处理。

5. 悬浮物

粒径一般在 100 nm 以上,其主要成分是黏土、粉沙。其中大于 0.1 mm 可用絮凝法。

6. 微生物

其尺寸一般在 $1\mu\text{m}$ 以上,主要为细菌。通过水质的理化检验,对杂质归类,有助于选择最佳的处理方法。

四、水质标准

水的应用主要在三个方面:生活用水、工业用水及农业用水。由于用途不同对水质提出了不同要求,并以明确的数量指标加以规定,称为水质标准。工业废水和生活污水也不能随便排放,需经处理,使污染物含量达到规定要求,才能排入水体。水质应用标准、污水排放标准,由于工业门类颇多,对水质的要求有很大差别。如半导体工业对水中杂质的要求极为严格,锅炉用水因锅炉压力不同而有不同的要求。

水质标准不是一成不变的,而是随着生产的发展和社会的进步而不断修改。1914 年美国颁布的“公共卫生署饮用水水质标准”是最早而有明确意义的水质标准,但也只对细菌作了规定。1950 年代以后由于水的污染日趋严重,污染物种类和含量快速增加,同时水质分析技术和水质与人体健康的关系的研究日益深入,各国不断完善本国的水质标准,每次修订均增加水质项目或修改最高允许浓度。

饮用水是各国政府特别关注的水种。根据 1980 年代以后有关资料,美国、日本、欧共体、世界卫生组织的饮用水水质标准代表了当前世界上对饮用水的质量要求,加强了对有机物控制,尤其是对消毒副产物的控制。世界卫生组织在 1992 年公布的饮用水水质标准中规定浓度值的指标数为 98 种,其中各种有机物就有 78 种,占总数的 79%;美国在 1994 年公布的水质标准指标数为 88 种,其中各种有机物为 57 种,占总数的 65%。我国的饮用水水质标准亦作多次修订,作出了符合我国国情的规定。我国饮用水水质标准中,1959 年为 16 项,1976 年为 23 项,1985 年为 35 项;在美国的饮用水水质标准中 1914 年为 2 项,1942 年为 18 项,1962 年为 28 项,1976 年为 47 项,1986 年为 83 项。项目的增加既