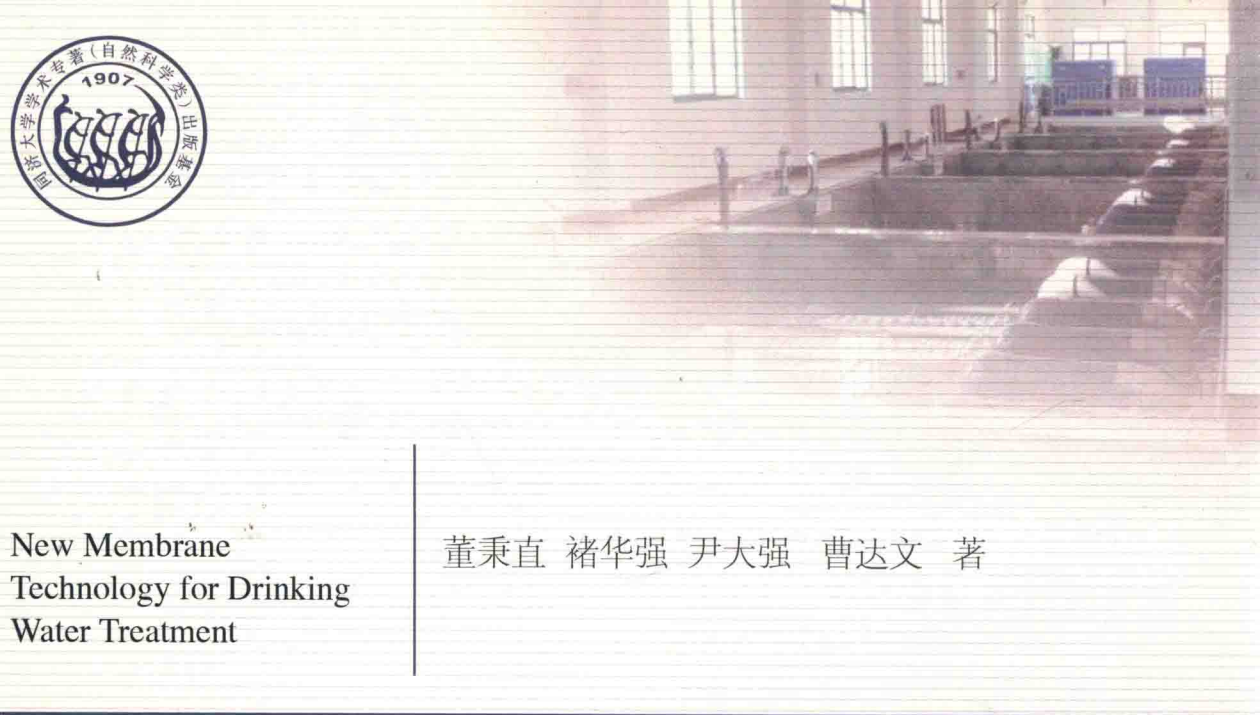




New Membrane
Technology for Drinking
Water Treatment

董秉直 褚华强 尹大强 曹达文 著

饮用水膜法 处理新技术



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

国家水体污染控制与治理科技重大专项资助(2012ZX07403-001C, 2012ZX07403-004)

饮用水膜法处理新技术

New Membrane Technology for Drinking Water Treatment

董秉直 褚华强 尹大强 曹达文 著



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

随着我国经济的发展,水环境受到不同程度的污染,全国大部分的地表水源水质呈不断恶化的趋势。随着人民生活水平的提高和对健康的重视,对饮用水水质的要求也不断提高,我国制定了新的生活饮用水水质标准。标准的提高推动了水处理技术的发展,在国家水专项研究的推动下,我国饮用水处理技术的应用和研究欣欣向荣。膜技术的研究和应用取得了长足的进步,各种新的膜技术和工艺不断涌现。本书归纳和总结了作者在膜处理方面多年来的研究成果,可供从事给水方面的工程技术人员参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

饮用水膜法处理新技术/董秉直等著. --上海: 同济大学出版社, 2015. 9

ISBN 978 - 7 - 5608 - 5919 - 4

I. ①饮… II. ①董… III. ①饮用水—膜法—水处理
IV. ①TU991. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 173401 号

饮用水膜法处理新技术

董秉直 褚华强 尹大强 曹达文 著

策划编辑 赵泽毓 责任编辑 马继兰 高晓辉 责任校对 徐春莲 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址: 上海市四平路 1239 号 邮编: 200092 电话: 021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

印 刷 凯基印刷(上海)有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 19.25

字 数 480 000

版 次 2015 年 9 月第 1 版 2015 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978 - 7 - 5608 - 5919 - 4

定 价 98.00 元

本书若有印装质量问题, 请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

前 言

随着我国经济的发展,水环境受到不同程度的污染。全国大部分的地表水源水质呈不断恶化的趋势。随着人民生活水平的日益提高和对健康的重视,对饮用水水质的要求也不断提高。因此,我国制定了新的生活饮用水水质标准。水源污染和饮用水水质标准的提高是推动给水处理技术发展的最重要的驱动力。寻求新的饮用水安全保障技术以改进或替代水厂的处理工艺已是给水处理领域的重要内容。在国家水专项研究的推动下,我国的饮用水处理技术的应用和研究呈现出欣欣向荣的局面。膜技术的研究和应用取得了长足的进步,各种新的膜技术和工艺不断涌现。我国已有多座的水厂采用膜处理工艺,而且这样的膜水厂还在不断地建成,这充分说明膜技术在饮用水处理上确有其独特的优势。

本书归纳和总结了作者及团队在膜处理方面的成果,本书的出版得到了国家水体污染控制与治理科技重大专项资助(2012ZX07403-001C,2012ZX07403-004)项目的资助。

各章的执笔人是:第1章:黄伟伟;第2章:桂波;第3章:黄伟伟;第4章:褚华强;第5章:柳君侠;第6章:褚华强;第7章:王琳;第8章:褚华强;第9章:褚华强。

本书的撰写主要采用了刘铮,魏永,宋亚丽,余振勋,孙飞,周贤娇,黄裕,聂莉,周珺如,张晗,胡孟柳,喻瑶,许光红,阎婧,林洁和夏端雪的博士和硕士论文的研究成果。全书的校对工作由何欢负责。在此一并向他(她)们表示感谢。

由于水平所限,本书的一些结果和结论难免错误,希望同行批评指正。

作者

2015年7月10日

目 录

前言

第 1 章 地表水中有机物的分类与特性 1

1.1 有机物相对分子质量测定的原理和方法 1

1.2 超滤膜法测定水源的有机物相对分子质量分布规律 4

1.2.1 黄浦江水有机物相对分子质量变化规律 5

1.2.2 长江水有机物相对分子质量变化规律 7

1.2.3 淮河水有机物相对分子质量变化规律 8

1.3 GPC 法测定水源的有机物相对分子质量分布规律 9

1.3.1 黄浦江水、三好坞湖水和昆山庙泾河水的相对分子质量分布 9

1.3.2 三好坞湖水、黄河水、黄浦江水、昆山庙泾河水、高邮水库水的相对分子质量变化规律 10

1.4 HPSEC-TOC-UV 测定水源的有机物相对分子质量分布规律 13

1.4.1 标准曲线绘制 13

1.4.2 TOC 响应值与质量浓度关系的确定 14

1.4.3 系统测试腐殖酸、海藻酸钠、单宁酸和蔗糖的 UV 和 TOC 响应 14

1.4.4 进样量的影响 16

1.4.5 离子浓度的影响 16

1.4.6 pH 值的影响 17

1.4.7 测试样配制溶液的影响 18

1.4.8 湘江和太湖原水的相对分子质量分布 18

1.4.9 青草沙原水和漕湖原水有机物相对分子质量分布 19

1.5 有机物亲疏水性 20

1.5.1 分离方法 20

1.5.2 亲疏水性有机物在校园原水中的分布 22

1.5.3 亲疏水性有机物在三好坞湖水、黄河水、黄浦江水、昆山水、高邮水中的分布 22

1.5.4 亲疏水性有机物在自来水和昆山水中的分布 23

1.5.5 亲疏水性有机物在黄浦江水、三好坞湖水和昆山水中的分布 24

1.5.6	亲疏水性有机物在太湖水和湘江水中的分布	24
1.5.7	亲疏水性有机物在青草沙原水和滬湖水中的分布	25
1.6	有机物三维荧光光谱特性	26
1.6.1	三维荧光光谱测定方法	26
1.6.2	三维荧光光谱数据处理方法	26
1.6.3	三好坞湖水、黄河水、黄浦江水、昆山水、高邮水的三维荧光光谱	28
1.6.4	太湖水和湘江水的三维荧光光谱	32
1.6.5	青草沙和滬湖水的三维荧光光谱	33
1.7	有机物的相对分子质量、亲疏水性以及荧光光谱特性的关系分析	33
1.7.1	有机物的荧光光谱与相对分子质量分布的关系分析	34
1.7.2	有机物的亲疏水性与相对分子质量分布的关系分析	34
1.7.3	有机物的亲疏水性与荧光光谱的关系分析	38
1.8	本章小结	44
	参考文献	45
 第2章 膜分离过程		47
2.1	膜和膜分离的分类	47
2.1.1	膜的分类	47
2.1.2	膜分离的分类	47
2.2	膜的制备	48
2.2.1	高分子膜的制备方法	48
2.2.2	主要膜材料的制备	49
2.3	膜组件	51
2.3.1	管式组件	51
2.3.2	中空纤维式组件	51
2.3.3	卷式组件	52
2.3.4	板框式组件	53
2.4	膜分离过程的基础理论	54
2.4.1	反渗透、纳滤和正渗透	54
2.4.2	超滤和微滤	55
 第3章 膜污染		56
3.1	影响膜污染的因素	56
3.1.1	膜的性质	56
3.1.2	溶液组成	57

3.1.3 水力条件	57
3.1.4 有机物特性对膜污染的影响	58
3.2 有机物的亲疏水性与膜污染之间的关系	59
3.2.1 有机物的不同组分对膜通量的影响	60
3.2.2 不同亲疏水性的原水对膜通量的影响	62
3.3 水中相对分子质量的大小对膜污染的影响	63
3.4 有机物荧光光谱性质对膜污染的影响	67
3.5 操作压力、溶液的组成和膜材质对膜污染的影响	70
3.5.1 操作条件对 CA 微滤膜通量的影响	71
3.5.2 溶液组成对 CA 微滤膜通量的影响	73
3.5.3 膜材质对膜通量的影响	74
3.6 膜污染物质的确定	76
3.6.1 自来水和阳澄湖水膜污染物质的确定	77
3.6.2 三好坞湖水、黄河水、黄浦江水、昆山水、高邮水膜污染物质的确定	78
3.7 本章小结	79
参考文献	80
 第 4 章 PVDF-TiO₂ 纳米线杂合超滤膜制备及抗污染机理	83
4.1 PVDF 超滤膜的制备	83
4.1.1 PVDF 的性质及研究现状	83
4.1.2 实验仪器和药品	84
4.1.3 PVDF 超滤膜的制备及表征	85
4.1.4 溶剂种类对 PVDF 超滤膜性能的影响	87
4.1.5 PVDF 浓度对 PVDF 超滤膜性能的影响	89
4.1.6 PVP 含量对 PVDF 超滤膜性能的影响	90
4.1.7 刮膜速度对 PVDF 超滤膜性能的影响	91
4.1.8 刮膜厚度对 PVDF 超滤膜性能的影响	91
4.1.9 预蒸发时间对 PVDF 超滤膜性能的影响	92
4.1.10 凝固浴温度对 PVDF 超滤膜性能的影响	93
4.1.11 凝固浴组成对 PVDF 超滤膜性能的影响	94
4.1.12 小结	95
4.2 TiO ₂ 纳米线改性 PVDF 超滤膜抗污染机理研究	95
4.2.1 PVDF 膜的改性研究现状	95
4.2.2 材料及方法	98
4.2.3 二氧化钛纳米线的表征	101

4.2.4	膜的形态表征	103
4.2.5	膜的孔隙率、孔径及表面接触角	105
4.2.6	膜的机械性能和热稳定性分析	106
4.2.7	XRD 和 FTIR 分析	109
4.2.8	超滤膜的分离特性分析	110
4.2.9	超滤膜的表面粗糙度特征	110
4.2.10	小结	111
	参考文献	111
 第 5 章 预处理工艺对低压膜过滤性能的影响		115
5.1	混凝预处理	115
5.1.1	试验装置及方法	116
5.1.2	试验结果及讨论	117
5.1.3	小结	121
5.2	粉末炭吸附预处理	121
5.2.1	试验方法	122
5.2.2	粉末炭预处理对太湖微污染水去除试验研究	124
5.2.3	不同粉末活性炭对原水的处理效果	127
5.2.4	粉末炭不同过滤方式对原水的处理效果	134
5.2.5	有机物相对分子质量对膜通量的影响	137
5.2.6	中孔活性炭控制膜污染的研究	144
5.2.7	小结	149
5.3	树脂吸附预处理	149
5.3.1	试验方法	149
5.3.2	树脂挑选试验结果和分析	151
5.3.3	PWA9 吸附预处理+微滤膜试验结果及分析	152
5.3.4	混凝沉淀+树脂预处理+微滤工艺的小试研究	158
5.3.5	小结	163
5.4	氧化预处理	163
5.4.1	试验方法	165
5.4.2	不同氧化剂预氧化控制膜污染的效果	166
5.4.3	预氧化对膜处理黄浦江水的影响	172
5.4.4	小结	175
5.5	本章小结	176
	参考文献	176

第 6 章 纳滤膜水处理技术应用	177
6.1 纳滤膜过滤技术原理	177
6.1.1 纳滤膜概念	177
6.1.2 纳滤膜的分类及特点概述	177
6.1.3 纳滤膜的分离机理	177
6.2 纳滤膜技术在微污染水处理中的应用	178
6.3 纳滤膜去除 PPCPs 的影响因素	179
6.4 实验装置、材料和方法	180
6.4.1 试验材料和装置	180
6.4.2 测试方法	182
6.5 不同操作条件对纳滤膜去除 CBZ 的影响	184
6.5.1 试验分析参数	184
6.5.2 孔径不同的纳滤膜去除 CBZ 效果的比较	184
6.5.3 初始 pH 值对纳滤膜去除 CBZ 的影响	185
6.5.4 初始质量浓度对纳滤膜去除 CBZ 的影响	186
6.5.5 离子强度对纳滤膜去除 CBZ 的影响	186
6.5.6 水温对纳滤膜去除 CBZ 的影响	187
6.6 溶解性有机物对纳滤膜去除 CBZ 的影响	188
6.6.1 腐殖酸对纳滤膜去除 CBZ 的影响	188
6.6.2 海藻酸钠对纳滤膜去除 CBZ 的影响	189
6.6.3 单宁酸对纳滤膜去除 CBZ 的影响	190
6.7 溶解性有机物经臭氧预处理后对纳滤膜去除 CBZ 的影响	192
6.7.1 预处理方式的选择	193
6.7.2 试验方法	193
6.7.3 腐殖酸经臭氧预处理后对纳滤膜去除 CBZ 的影响	194
6.7.4 海藻酸钠经臭氧预处理后对纳滤膜去除 CBZ 的影响	196
6.8 天然水体对纳滤膜去除 CBZ 的影响	197
6.8.1 太湖原水对纳滤膜去除 CBZ 的影响	198
6.8.2 杨树浦水厂各工艺出水对纳滤膜去除 CBZ 的影响	200
6.8.3 黄浦江原水臭氧预处理前后对纳滤膜去除 CBZ 的影响	203
6.9 本章小结	205
参考文献	206
第 7 章 正渗透膜处理技术	210
7.1 正渗透膜处理技术原理	210

7.1.1	正渗透原理	210
7.1.2	正渗透膜处理技术的主要影响因素	211
7.1.3	内部浓差极化模型	213
7.2	正渗透技术在水处理中的应用意义	215
7.3	正渗透技术在水处理中的应用研究现状	216
7.3.1	海水淡化	216
7.3.2	污水处理	217
7.3.3	应急水袋	217
7.3.4	水质净化	218
7.4	正渗透膜技术处理浓缩后地表水试验	219
7.4.1	试验材料与方法	219
7.4.2	试验结果与讨论	222
7.4.3	试验小结	236
	参考文献	236

第8章 动态膜微污染水处理工艺

8.1	动态膜过滤技术原理	240
8.1.1	动态膜概念	240
8.1.2	动态膜技术的分类	240
8.1.3	动态膜的形成及运行过程	241
8.1.4	动态膜技术在水处理应用中的影响因素	241
8.1.5	动态膜预涂剂研究概况	243
8.2	试验装置、材料和方法	244
8.2.1	原水水质	245
8.2.2	试验装置	245
8.2.3	试验方法	247
8.2.4	分析方法	248
8.3	BDDMR 处理微污染水源水的启动特性	249
8.3.1	启动过程中 BDDMR 对 COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除情况	249
8.3.2	启动过程中 BDDMR 对 $\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除情况	250
8.4	BDDMR 长期运行时对污染物的去除	250
8.4.1	浊度和颗粒物的去除	250
8.4.2	COD_{Mn} 和 UV_{254} 的去除	251
8.4.3	$\text{NH}_3\text{-N}$ 的去除	252
8.4.4	THMFP 的去除	253

8.5 BDDMR 中试系统处理微污染地表水的机理	253
8.5.1 三种去除作用相对大小	253
8.5.2 基于组分分离与相对分子质量分布的分析	254
8.5.3 关于硅藻土吸附的分析	255
8.5.4 关于反应器内微生物群落的组成分析	256
8.5.5 关于有机物三维荧光特性的分析	256
8.6 BDDMR 中试系统运行特性的研究	258
8.6.1 预涂研究	258
8.6.2 动态膜通透性能	259
8.6.3 不同初始通量的衰减情况	260
8.6.4 膜污染与反冲洗特征	261
8.7 本章小结	262
参考文献	263
第9章 TiO_2/UV 光催化耦合膜分离去除污染物的研究	266
9.1 TiO_2/UV 光催化耦合膜分离去除腐殖酸的研究	266
9.1.1 材料与方法	267
9.1.2 影响因素试验结果及讨论	269
9.1.3 光催化强化膜分离试验结果及讨论	274
9.1.4 小结	281
9.2 TiO_2/UV 光催化耦合膜分离净化地表水的研究	281
9.2.1 材料和方法	281
9.2.2 催化剂的流失及其悬浮液质量浓度的控制	282
9.2.3 水力停留时间的优化	284
9.2.4 不同工况下膜抽吸压力的变化	284
9.2.5 有机物的去除效果及机理分析	285
9.2.6 小结	289
参考文献	289
简写代号索引表	293

第 1 章 地表水中有机物的分类与特性

有机物对水处理工艺,特别是膜工艺有很大的影响。天然水体中的有机物种类繁多,而且性质各异。无法也没有必要研究每一种有机物的性质,利用有机物的某种特性对它们进行分类是目前常用的方法。有机物的相对分子质量、亲疏水性和荧光光谱是它的最主要的特性。膜是利用其孔径的大小截留水中的杂质和有机物,通过对有机物相对分子质量的测定可以了解有机物的尺寸以及它们的分布范围,从而为膜的选择以及相应的工艺提供依据。因此,了解有机物的相对分子质量是膜研究中不可缺少的工作。膜截留有机物不仅依靠其孔径的大小,它与有机物的相互作用也起着重要的作用。而这种相互作用的大小与有机物的亲疏水性、荧光光谱特征有密切的关系。

1.1 有机物相对分子质量测定的原理和方法

测定有机物相对分子质量分布主要有两种方法,凝胶色谱法和超滤膜法。凝胶色谱法,即 GPC(Gel Permeation Chromatography)法,是在色谱柱中装填一定孔径分布的多孔凝胶作为固相。当水流经凝胶时,水中相对分子质量较大的有机物由于无法进入凝胶,而较快地通过凝胶色谱柱出现在出水中,相对分子质量较小的有机物进入多孔凝胶内。相对分子质量越小的有机物在凝胶中运动的路径越长,因此通过色谱柱的时间也越长。这样,不同相对分子质量的有机物通过凝胶的时间不同,按相对分子质量大小的先后顺序出现在出水中,实现了分离不同相对分子质量有机物的目的。

超滤膜法,即 UF(Ultrafiltration)膜法,是用已知截留相对分子质量的超滤膜置于带有搅拌的杯式超滤器(stirred cell)中,用纯氮气提供分离所需的驱动力。水中相对分子质量小于膜截留相对分子质量的有机物会透过膜,出现在出水中,而相对分子质量大于膜截留相对分子质量的有机物将被膜截留。用一系列不同的已知截留相对分子质量的超滤膜对水样进行分离,就可得到有机物相对分子质量分布。

用 GPC 法进行测定时,水中某些有机物会和凝胶产生离子相斥,而较快地通过凝胶柱,导致所测的相对分子质量偏高;而某些有机物会与凝胶产生吸附或静电作用使运动受阻,导致所测的相对分子质量偏低。而且,在用 GPC 法测定前,需用蒸发或冷冻方法对水样进行浓缩的预处理,这可能会改变水中溶解性有机物的尺寸大小,从而影响分析结果。用 GPC 法进行测定的优点之一是:它所得到的相对分子质量分布是连续的。UF 膜法测定结果会受到所选择膜的孔径分布、所施压力、水样的水温、pH 值和离子强度、溶解性有机物的尺寸、形状以及膜本身性能的影响。用 UF 膜法测定的优点是:分析设备和方法简单,可得到大量的分离水样以做进一步分析之用。UF 膜法测定得到的相对分子质量分布是不连续的。

Gary L. Amy^[1]等比较了 GPC 法和 UF 膜法,结果表明,对于同一水样,两种方法测定得到了不同的相对分子质量分布。GPC 法测定得到的相对分子质量分布较 UF 膜法测定的偏高。由于两种方法均是用已知相对分子质量的物质来进行测定,因此得到的相对分子质量仅为表观相对分子质量 AMW(Apparent Molecular Weight)。

近年来,为了使凝胶色谱法能够更准确地测量水中有机物相对分子质量分布,国外一些研究利用多种检测器在线连接的方式,得到了较好的测定效果。Kawasaki 等^[2]利用一种新型的高效凝胶色谱仪与紫外检测器和 NDIR 总有机碳分析仪连接,第一次得到了 UV 吸光度和 NDIR 总有机碳浓度对相对分子质量很好的线性相关($R^2 > 0.99$)。其中,为了更好地检测水中腐殖质紫外响应,防止硝酸盐等干扰,UV 波长设定在 260 nm。经过改进的 HPLC-UV-TOC 系统可以很好地测定天然湖水、河水、地下水等天然原水的有机物相对分子质量分布,并且可以定量研究紫外检测器和 NDIR 总有机碳分析仪得到的 UV 和 DOC 结果,以深入了解 DOM 的物理化学性质。

本研究首先采用 UF 膜法来测定有机物相对分子质量分布。目前国外的测定多采用 Amicon 公司生产的 YM 系列 UF 膜。我们由于条件限制,无法获得。在这种情况下,采用国内生产的 UF 膜进行测定,无疑是一项有益的工作。

为了确定国内的 UF 膜是否适用于相对分子质量分布测定,可应用 Bruce 等^[3]提出的数学模式。Bruce 定义了膜的透过系数(Permeation Coefficient)为 P 。

$$P = \frac{C_p}{C_r} \quad (1-1)$$

式中 C_p ——透过液有机物浓度;

C_r ——截留液有机物浓度。

Bruce 假定膜的透过系数 P 在分离过程保持不变,推导出:

$$C_p = P \cdot C_{r,0} \cdot \left(1 - \frac{V_p}{V_0}\right)^{P-1} \quad (1-2)$$

式中 V_0 ——水样的初始体积;

V_p ——透过液体积;

$C_{r,0}$ ——水样中有机物的初始浓度。

式(1-2)表明,透过液有机物浓度 C_p 与膜的透过系数 P 和透过液体积 V_p 有关。 P 越大,则透过液有机物浓度 C_p 越接近水样有机物初始浓度 $C_{r,0}$,当 P 为 1 时, C_p 等于 $C_{r,0}$ 。Bruce 认为,当 P 大于 0.9 时,分离所得到的有机物浓度可视为水样的真实有机物浓度。因此,我们根据式(1-2),可判定所选择的 UF 膜是否适用于测定有机物相对分子质量分布。

由式(1-2)可见,透过液和截留液的体积比也会对 C_p 产生影响。当 P 一定时,随着 V_p 的增加,会使 C_p 增加。这是由于当 V_p 增加时,截留液体积减少,浓度增加,导致膜两侧的浓度差增加,会加快溶质迁移,使透过液的浓度增加。这表明,在实际测定时,透过液体积不应过大,否则会使 C_p 较实际的偏高。

取水样 200 ml,即 V_0 为 200 ml。当 V_p 为 20 ml、40 ml、60 ml、80 ml、100 ml、120 ml、

140 ml、160 ml 和 180 ml 时,测定其 UV_{254} 值。结果如图 1-1 所示。

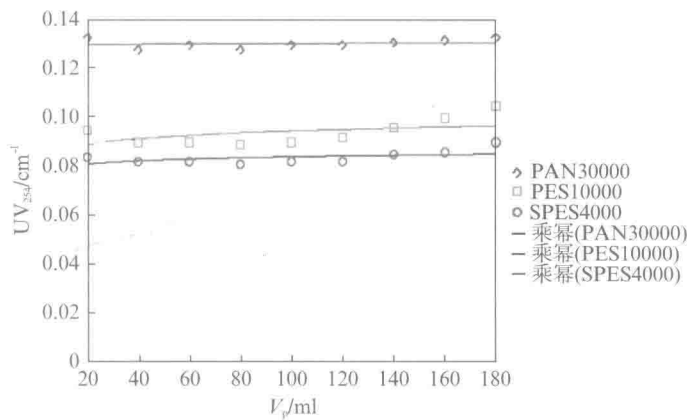


图 1-1 透过液体积 V_p 与 UV_{254} 的关系

根据式(1-2),回归所采用膜的 C_p 表达式,并计算相关系数 R^2 、膜透过率 P 和水样初始 UV_{254} 值,结果如表 1-1 所示。

表 1-1 膜透过系数 P 测定结果

项目 膜种类	$PC_{r,0}\left(1-\frac{V_p}{V_0}\right)^{P-1}$	R^2	P	$C_{r,0}$
PAN30000	$0.128\,5\left(1-\frac{V_p}{V_0}\right)^{-0.015}$	0.73	0.985	0.130
PES10000	$0.087\,2\left(1-\frac{V_p}{V_0}\right)^{-0.077\,8}$	0.92	0.956	0.084
SPES4000	$0.080\,3\left(1-\frac{V_p}{V_0}\right)^{-0.044\,3}$	0.87	0.956	0.084

由表 1-1 可知,所采用膜的透过系数 P 均超过 0.9,表明适用于测定相对分子质量分布。从图 1-1 可以看出,对于较大截留相对分子质量的膜,随着透过液体积的增加,出水的 UV_{254} 几乎不变;而对于截留相对分子质量较小的膜,出水的 UV_{254} 增加。这可以解释为,当截留相对分子质量较大时,透过膜的有机物也多,膜两侧的浓度差较小;而当截留相对分子质量较小时,较多的有机物被截留,随着透过膜体积的增加,超滤器内水样不断被浓缩,膜两侧的浓度差扩大,导致有机物迁移加快,使出水浓度增加。由此可见,在测定时必须考虑透过液体积 V_p 与截留液体积 V_r 之比。

有机物相对分子质量分布测定有系列式和平行式两种顺序,如图 1-2 所示。

Bruce 对这两种测定顺序进行了对比试验,发现系列式的测定误差很大。而且相对分子质量越小,误差越大,而平行式的测定误差较小。

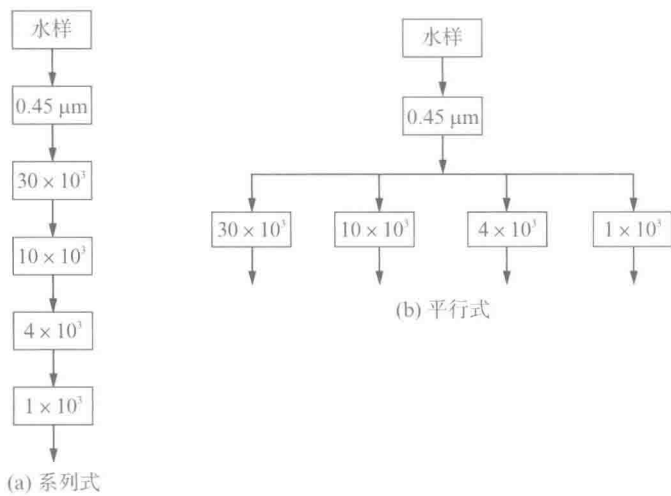


图 1-2 有机物相对分子质量分布测定顺序

1.2 超滤膜法测定水源的有机物相对分子质量分布规律

Jerald L. Schnoor 等^[4]采用凝胶色谱法对 Iowa(爱荷华)河水进行相对分子质量的测定,特别对三卤甲烷(THMs)生成量与相对分子质量的关系进行了考察,结果如图 1-3 所示。THMs 主要是由相对分子质量小于 3 000 Da 的有机物产生的,而且三氯甲烷(CHCl_3)生成量集中在1 700~3 000 Da 区间。图 1-4 表明,有机物主要集中在相对分子质量为 1 000 Da。

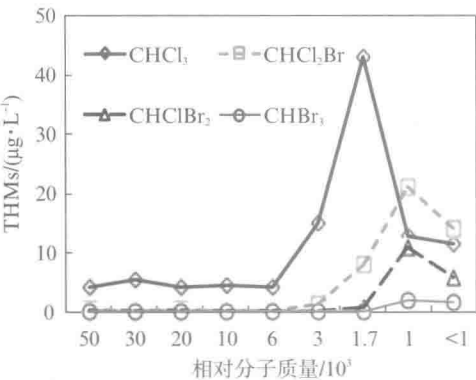


图 1-3 Iowa 河水中不同相对分子质量的 THMs 分布

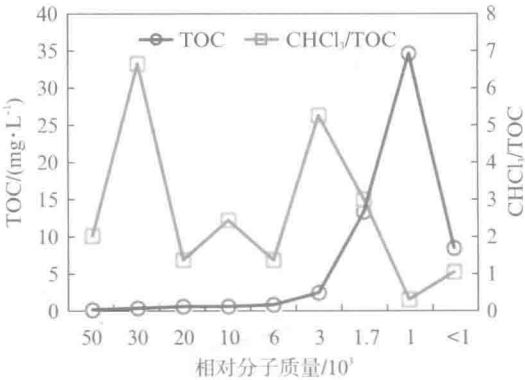


图 1-4 Iowa 河水中不同相对分子质量的 TOC 分布

Michael R. Collins 采用超滤膜法对美国不同的水源进行了 THMs 生成量与相对分子质量关系的调查,结果如图 1-5 所示。THMs 主要是由相对分子质量小于 500 Da 的有机物产生的。Schnoor 和 Collins 的研究表明,减少 THMs 生成量的关键是如何有效地去除小分子的有机物。

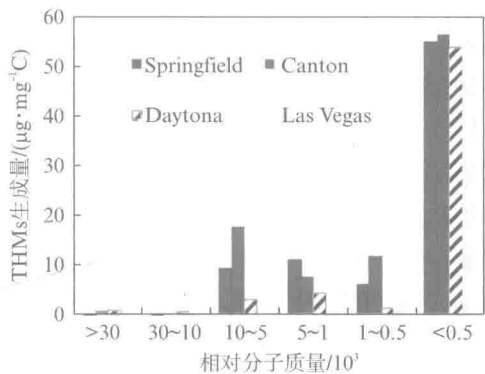


图 1-5 美国不同水源中 THMs 生成量与相对分子质量大小的关系

1.2.1 黄浦江水有机物相对分子质量变化规律

从 1999 年 6 月到 2000 年 6 月,共取 16 次水样,每次均进行了有机物相对分子质量分布的测定。有机物指标为 DOC、 UV_{254} 和 THMFP。测定结果见图 1-6—图 1-9。

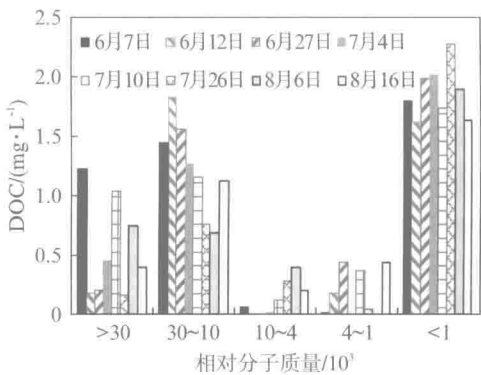


图 1-6 黄浦江水中 DOC 分布变化
(1999 年 6 月—1999 年 8 月)

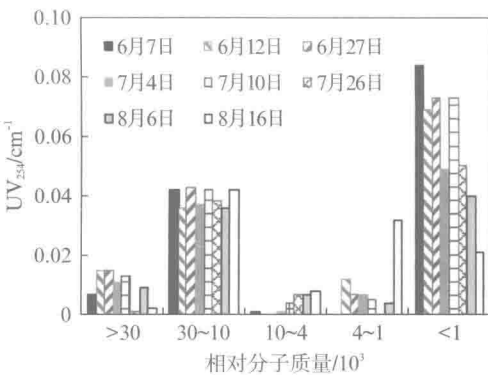


图 1-7 黄浦江水中 UV_{254} 分布变化
(1999 年 6 月—1999 年 8 月)

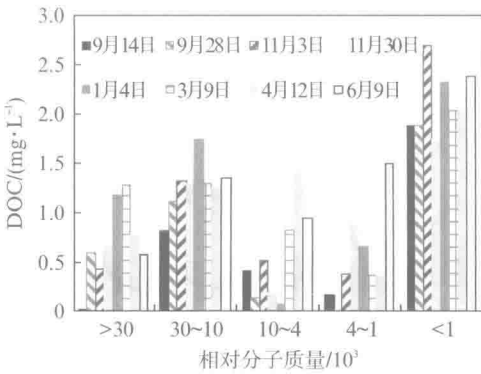


图 1-8 黄浦江水中 DOC 分布变化
(1999 年 9 月—2000 年 6 月)

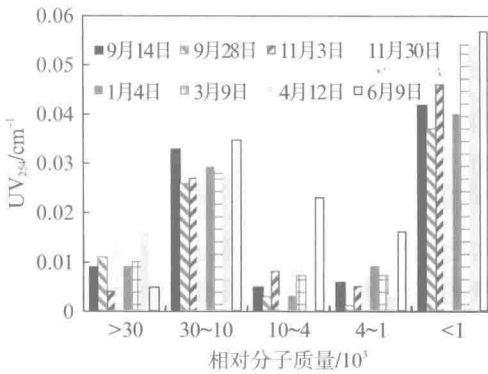


图 1-9 黄浦江水中 UV_{254} 分布变化
(1999 年 9 月—2000 年 6 月)

由图 1-6—图 1-9 可知,黄浦江水水的 DOC 和 UV_{254} 主要为 30 000~10 000 Da 和小于 1 000 Da 相对分子质量的有机物所贡献。相对分子质量为 30 000~10 000 Da 的全年平均 DOC 为 28%,小于 1 000 Da 为 45%;相对分子质量为 30 000~10 000 Da 的全年平均 UV_{254} 为 32%,小于 1 000 Da 为 44%。因此,黄浦江水中的溶解性有机物中,相对分子质量小于 1 000 Da 的有机物为 45%左右,接近一半。

黄浦江水部分来源于太湖,经淀山湖调蓄后,进入黄浦江。这使得黄浦江水具有湖泊水质的特征。湖泊水质的特征是有机物多为溶解性的低相对分子质量。罗晓鸿测定了绍兴青甸湖的相对分子质量分布后,发现相对分子质量小于 1 000 Da 的有机物占 45%。如果不考虑工业生活污水,湖泊的有机物多为土壤有机物和藻类、水生植物的代谢物所产生。土壤的有机物是由地下水对土壤的渗沥和降雨径流进入水体,这部分有机物主要为腐殖酸类,其特点是相对分子质量小,多在几百到几千,芳香构造程度高。由藻类和水生植物代谢产生的有机物的相对分子质量也不大。

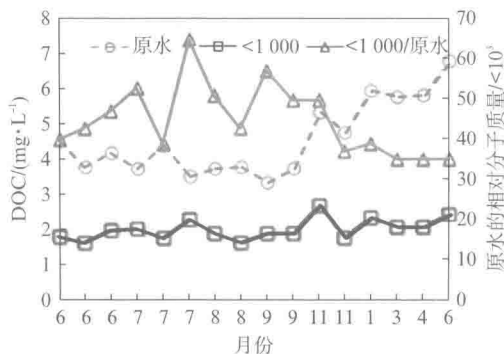


图 1-10 黄浦江水中 DOC 的变化

一般来说,生活工业废水总量变化不大,而且多为大相对分子质量,这部分的有机物被稀释。因此,造成黄浦江夏季总 DOC 含量低,但低相对分子质量的 DOC 比例增加的现象。进入冬季,雨量减少,进入太湖和淀山湖的土壤有机物也相对减少,这使得黄浦江水中的低相对分子质量的 DOC 相对较低。但由于排入黄浦江的生活工业废水的总量不变,加之冬季为枯水期,使得 DOC 的质量浓度增加,而低相对分子质量所占的比例反而减少。其余各区间的 DOC 变化可能是生活工业废水造成的。

一年中的 UV_{254} 变化如图 1-11 所示,在六七月份时, UV_{254} 较高,进入冬季时,呈下降趋势。相对分子质量小于 1 000 的 UV_{254} 在六七月份时较高,进入冬季时下降。其余各区间的 UV_{254} 在一年中基本变化不大。 UV_{254} 主要代表腐殖酸,而土壤有机物主要为腐殖酸类所构成。夏季进入太

就一年中有机物含量变化而言,如图 1-10 所示,6—9 月份,即夏秋季时,DOC 较低,到了冬季,逐渐上升。但相对分子质量小于 1 000 Da 的 DOC 所占的比例在 6—9 月份较高,在 1—4 月份较低。

可从黄浦江具有湖泊水质特征同时又受到生活工业污水污染的特点进行分析解释。夏季为多雨季节,雨量充沛。由于降雨径流的作用,进入太湖和淀山湖中的土壤有机物增多。大分子的有机物沉入湖底,因此进入黄浦江的多为低相对分子质量的溶解性有机物。

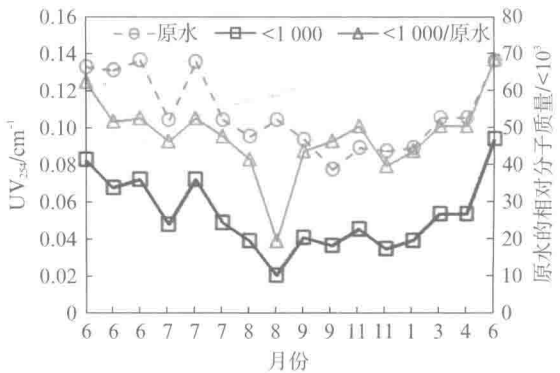


图 1-11 黄浦江水中 UV_{254} 的变化