

# 微污染源水中消毒副产物前体的去除\*

孙治荣<sup>1</sup> 秦媛<sup>1</sup> 张素霞<sup>2</sup> 姜颖<sup>2</sup>

(1. 北京工业大学环境与能源工程学院, 北京 100022; 2. 北京市自来水集团有限责任公司第九水厂, 北京 100085)

**摘要** 采用生物接触氧化法对北京某水库的微污染源水中消毒副产物前体的去除进行了研究。结果表明, 水源水和生物接触氧化柱(简称生化柱)出水中的消毒副产物前体氯化后形成的消毒副产物三卤甲烷 (THM<sub>s</sub>) 以 CHCl<sub>3</sub>、CHCl<sub>2</sub>Br 和 CHBr<sub>2</sub>Cl 为主, 其中 CHCl<sub>3</sub> 含量最高, 约占 THM<sub>s</sub> 的 70%。水温对 THM<sub>s</sub> 前体的去除有很大的影响, 水温 15.8 时, 生化柱对 THM<sub>s</sub> 前体的去除率为 65.2%; 当水温由 15.8 降至 12.8 时, THM<sub>s</sub> 前体的去除率由 65.2% 降至 18.8%。2002 年 11 月至 2003 年 1 月间, 生化柱对 UV<sub>254</sub> 吸收值的平均去除率为 11%。

**关键词** 微污染源水 生物接触氧化 消毒副产物前体

传统的常规净水工艺系统不能有效地去除水源水中的溶解性有机物, 特别是无法去除预氯化 and 出水加氯过程中产生的消毒副产物如三卤甲烷 (THM<sub>s</sub>) 等, 因此将水源水中的部分有机污染物(即消毒副产物前体)在预氯化生成消毒副产物之前从水中去除是非常必要的, 这样可以有效控制消毒副产物的形成, 保证饮水水质安全。

水中的天然有机物 (NOM) 是消毒副产物的主要前体物, 其去除方法主要有强化混凝<sup>[1]</sup>、臭氧-活性炭工艺<sup>[2,3]</sup>、膜过滤<sup>[4]</sup>等, 这几种工艺的不足之处是不能同时有效去除微污染源水中的氨氮。近年来生物预处理技术在处理水中消毒副产物前体方面得到了迅速发展<sup>[5,6]</sup>。

弹性填料生物接触氧化技术因具有运行费用低、操作管理方便、去除污染物效果好等特点而倍受关注。本文采用弹性填料生物接触氧化预处理工艺, 对北京某水库的微污染源水中消毒副产物前体的去除进行了研究。

## 1 试验装置与试验方法

### 1.1 试验装置与流程

试验在北京某水库的取水站内进行, 试验时间为 2002 年 5 月至 2003 年 1 月, 进水为未预氯化的水。试验装置设在取水站的调流泵房附近, 在调流泵的一个水质监测出口处连接进水管, 水压为 0.2~0.4 MPa。调流泵的出水未加氯, 且没有经过长距离的管道输送。试验装置如图 1 所示。

### 1.2 试验方法

生物接触氧化柱(简称生化柱)的运行参数为流

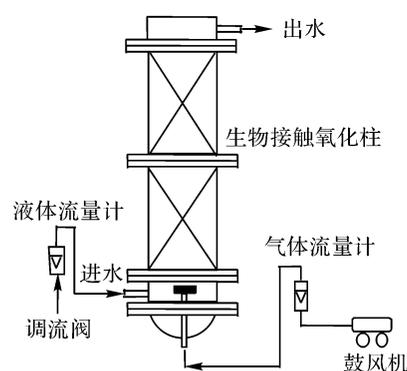


图 1 试验装置图

量 40 L/h, HRT = 1.325 h, 有效水深 3 m。柱内填充 YDT 型弹性立体填料, 充氧曝气保证水内溶解氧不低于 4 mg/L, 水气同向流动。

## 2 结果与讨论

### 2.1 生物接触氧化预处理对 THM<sub>s</sub> 前体的去除效果

饮用水净化中对消毒副产物的去除, 应该包括对氯化产生的消毒副产物的去除和对消毒副产物前体的去除。前体物主要是指水中能与氯反应生成消毒副产物的 NOM, 对于未受污染的天然水体, 一般由腐殖酸和富里酸组成。在后氯化过程中产生的消毒副产物直接进入给水管网, 不再有处理单元将其去除, 因此只有通过在水净工艺中去除其前体物才能保证减少后氯化中消毒副产物的产生。

THM<sub>FP</sub> (Trihalomethane Formation Potential) 间接代表了水中 THM<sub>s</sub> 前体的多少。从 2002 年 7 月至 10 月, 对水源水、生化柱出水进行了试验。试验中, 水样采集后, 加氯 2.0 mg/L, 反应

第一作者: 孙治荣, 女, 1969 年生, 工学博士, 副教授, 主要研究方向为水污染控制。

\* 北京市教委资助项目 (No. 05005013200003)。

4 h, 用气相色谱测量反应后的各物质和 THM FP 质量浓度, 结果如表 1 所示。

表 1 水源水、生化柱出水试验结果

水样采集时间(月-日)	水温/	测定物质	水源水中质量浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	生化柱出水中质量浓度/( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	去除率/%
07-19	15.0	CHCl <sub>3</sub>	5.416	1.560	71.2
		CHCl <sub>2</sub> Br	7.200	1.426	80.2
		CHBr <sub>2</sub> Cl	2.069	3.972	-
		CHBr <sub>3</sub>	0	0	-
		THM FP	14.685	6.985	52.4
08-22	15.8	CHCl <sub>3</sub>	10.264	4.558	55.6
		CHCl <sub>2</sub> Br	4.053	0.779	80.8
		CHBr <sub>2</sub> Cl	1.006	0	100
		CHBr <sub>3</sub>	0	0	-
		THM FP	15.323	5.337	65.2
10-25	12.8	CHCl <sub>3</sub>	14.15	11.514	18.6
		CHCl <sub>2</sub> Br	5.916	4.800	18.9
		CHBr <sub>2</sub> Cl	1.279	1.020	20.3
		CHBr <sub>3</sub>	0	0	-
		THM FP	21.345	17.334	18.8

从表 1 可以看出, 7 月 19 日, 水源水中 THM FP (即总 THM<sub>s</sub>) 为 14.685  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 经生化柱处理后出水的 THM FP 为 6.985  $\mu\text{g}/\text{L}$ , THM FP 的去除率为 52.4%。经生化柱处理后再氯化, 可降低卤代消毒副产物的生成量: CHCl<sub>3</sub> 降低 71.2%, CHCl<sub>2</sub>Br 降低 80.2%, 但 CHBr<sub>2</sub>Cl 的生成量有所升高。8 月 22 日, 水源水中 THM FP 为 15.323  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 经生化柱处理后, THM FP 为 5.337  $\mu\text{g}/\text{L}$ , THM FP 去除率为 65.2%。经生化柱处理后再氯化, CHCl<sub>3</sub> 的生成量降低了 55.6%, CHCl<sub>2</sub>Br 的生成量降低了 80.8%, CHBr<sub>2</sub>Cl 的生成量降低了 100%。10 月 25 日, 水源水中 THM FP 为 21.345  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 经生化柱处理后, THM FP 下降至 17.334  $\mu\text{g}/\text{L}$ , 去除率为 18.8%。经生化柱处理后再氯化, CHCl<sub>3</sub> 的生成量降低了 18.6%, CHCl<sub>2</sub>Br 的生成量降低了 18.9%, CHBr<sub>2</sub>Cl 的生成量降低了 20.3%。

试验结果表明, 水源水和生化柱出水中的 THM<sub>s</sub> 消毒副产物前体物氯化后形成的 THM<sub>s</sub> 以 CHCl<sub>3</sub>、CHCl<sub>2</sub>Br 和 CHBr<sub>2</sub>Cl 为主, 其中以 CHCl<sub>3</sub> 最高, 约占 THM<sub>s</sub> 的 70%。氯化后未检测到 CHBr<sub>3</sub>, 这主要是由于水源水中溴离子含量较低的缘故。水温对 THM<sub>s</sub> 消毒副产物前体物的去除有很大的影响, 当水温由 15.8 降至 12.8 时, THM FP 的去除率由 65.2% 降至 18.8%。

### 2.2 生物接触氧化预处理对 UV<sub>254</sub> 吸收值的去除

消毒副产物前体物浓度与 UV<sub>254</sub> 吸收值有较好的相关性, 因此对生化柱去除 UV<sub>254</sub> 吸收值的效果也进行了研究。2002 年 11 月中旬至 2003 年 1 月

初, 对水源水和生化柱出水进行了一段时间 UV<sub>254</sub> 吸收值的测量, 结果见表 2。

表 2 UV<sub>254</sub> 吸收值的去除效果

日期(月-日)	原水 UV <sub>254</sub>	生化柱出水 UV <sub>254</sub>	去除率/%
	吸收值/ $\text{cm}^{-1}$	吸收值/ $\text{cm}^{-1}$	
11-12	0.023	0.022	4.35
11-13	0.019	0.016	15.79
11-14	0.02	0.018	10.00
11-22	0.035	0.033	5.71
11-23	0.041	0.033	19.51
11-25	0.029	0.027	6.90
11-29	0.040	0.036	10.00
12-01	0.045	0.037	17.78
12-02	0.039	0.035	10.26
01-06	0.015	0.013	13.33
01-08	0.021	0.019	9.52
01-09	0.017	0.016	5.88
平均值			11.14

由表 2 可知, 水源水中的 UV<sub>254</sub> 吸收值为 0.017 ~ 0.045  $\text{cm}^{-1}$ , 生化柱出水的 UV<sub>254</sub> 吸收值为 0.013 ~ 0.037  $\text{cm}^{-1}$ , 去除率为 4.35% ~ 19.51%, 平均去除率为 11.14%。由于 UV<sub>254</sub> 吸收值与消毒副产物前体物浓度有很好的相关性, 说明了生物接触氧化预处理对消毒副产物前体物有良好的去除作用, 这对整个工艺降低氯耗、减少 THM<sub>s</sub> 的生成量有十分重要的作用。

### 3 结论

水源水和生化柱出水中的消毒副产物前体物氯化后形成的消毒副产物三卤甲烷 (THM<sub>s</sub>) 以 CHCl<sub>3</sub>、CHCl<sub>2</sub>Br 和 CHBr<sub>2</sub>Cl 为主, 其中 CHCl<sub>3</sub> 含量最高, 约占 THM<sub>s</sub> 的 70%。(下转第 325 页)

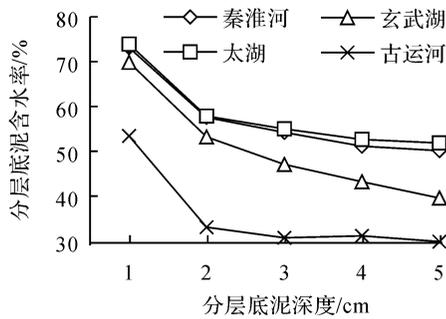


图4 底泥分层的含水率

### 2.3 底泥固相分层粒径组成

对底泥固相的泥沙级配分析可以看出,底泥系统的固相颗粒粒径的组成在垂向深度上存在很大的变化。基本规律是随着深度的增加,细颗粒所占的比例下降,而粗颗粒的比例上升。在最表层的0~1 cm范围,颗粒极细,秦淮河底泥颗粒粒径,90.5%小于40  $\mu\text{m}$ ,98.3%小于60  $\mu\text{m}$ ;太湖底泥颗粒粒径,85.6%小于40  $\mu\text{m}$ ,94.8%小于60  $\mu\text{m}$ ;玄武湖底泥颗粒粒径,85.6%小于40  $\mu\text{m}$ ,96.2%小于60  $\mu\text{m}$ ;古运河底泥颗粒粒径明显大于其他三种底泥颗粒,其中80.3%小于100  $\mu\text{m}$ ,96.5%小于150  $\mu\text{m}$ 。

表2 不同深度底泥的中值粒径  $\mu\text{m}$ 

底泥深度/cm	秦淮河	太湖	玄武湖	古运河
0~1	9.6	11.4	9.9	54.3
1~2	11.2	16.2	18.7	116.5
2~3	16.6	18.7	26.2	204.9
3~4	18.3	19.8	27.1	238.2
4~5	18.4	19.9	27.5	244.0

由表2可以看出,在底泥深度大于1~2 cm以后,较之0~1 cm深度的底泥,粒径增加非常明显,秦淮河底泥的 $D_{50}$ 从9.6  $\mu\text{m}$ 增加到11.2  $\mu\text{m}$ ;太湖

底泥的 $D_{50}$ 从11.4  $\mu\text{m}$ 增加到16.2  $\mu\text{m}$ ;玄武湖底泥的 $D_{50}$ 从9.9  $\mu\text{m}$ 增加到18.7  $\mu\text{m}$ ;古运河底泥的 $D_{50}$ 从54.3  $\mu\text{m}$ 增加到116.5  $\mu\text{m}$ 。当深度增加到3~4、4~5 cm时,粒径的变化已经不大了,此时,秦淮河、太湖、玄武湖、古运河的 $D_{50}$ 分别为18.4、19.9、27.5、244.0  $\mu\text{m}$ 。

### 3 结论

(1) 不同的冲刷条件和冲刷历时将影响不同深度底泥的污染物释放,实验发现底泥及其污染物具有显著的分层特性。底泥间隙水中 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 随深度的增加略有下降的趋势;底泥湿容重和干容重呈增大的趋势;含水率随底泥深度的增加而减小。

(2) 底泥深度对底泥泥沙颗粒的级配有很大影响,在表层以细颗粒为主,随着深度的增加,底泥颗粒粒径增加,但趋势衰减较快,这对底泥冲刷作用下的再悬浮有很大影响。

### 参考文献

- 1 Nedohin D N, Elefsiniotis P. Effects of motor boats on water quality in shallow lakes. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 1997, 61 (1): 127~ 133
- 2 褚君达,徐惠慈. 河流底泥冲刷沉降对水质影响的研究. *水利学报*, 1994, (11): 42~ 47
- 3 Jørgensen B B, DesMarais D J. The diffusive boundary layer of sediments—oxygen microgradients over a microbial mat. *Limnol Oceanogr*, 1990, 35(6): 1343~ 1355
- 4 Veenstra J N, Nolen S L. In-situ sediment oxygen demand in five southwestern United States lakes. *Water Research*, 1991, 25 (3): 351~ 354
- 5 李西开. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1984
- 6 国家环保局. 水和废水监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1997. 359~ 361

责任编辑: 闵 怀 (修改稿收到日期: 2004-06-22)

(上接第322页)

水温对THMs前体物的去除有很大的影响,水温15.8  $^{\circ}\text{C}$ 时,生化柱对THMs前体物的去除率为65.2%。当水温由15.8  $^{\circ}\text{C}$ 降至12.8  $^{\circ}\text{C}$ 时,其去除率由65.2%降至18.8%。

UV<sub>254</sub>吸收值与消毒副产物前体物浓度有较好的相关性。2002年11月至2003年1月,水源水的UV<sub>254</sub>吸收值为0.017~0.045  $\text{cm}^{-1}$ ,生化柱出水的UV<sub>254</sub>吸收值为0.013~0.037  $\text{cm}^{-1}$ ,去除率为4.35%~19.51%,平均去除率为11.14%。

### 参考文献

- 1 Lovins W A, Duranceau S J, Gonzalez R M, et al. Optimized coagulation assessment for a highly organic surface water

- supply. *Journal American Water Works Association*, 2003, 95 (10): 94~ 108
- 2 魏宏斌. 活性炭吸附与其他水处理方法的联用技术. *华东给排水*, 1995, (4): 12~ 16
- 3 Rittmann B E, Snoeyink V L. Achieving biologically stable drinking water. *J. AWWA*, 1984, 76(10): 106~ 114
- 4 Van der Bruggen B, Vandecasteele C, Van Gestel T, et al. A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental Progress*, 2003, 22(1): 46~ 56
- 5 胡江泳,方振东,王占生. 低温低浊微污染水源水的生物净化技术研究. *环境科学*, 1996, 17(1): 54~ 56
- 6 汤利华. 生物接触氧化预处理技术处理微污染原水的应用研究. [硕士学位论文]. 上海: 同济大学, 1995

责任编辑: 闵 怀 (修改稿收到日期: 2004-06-25)

### Removal of disinfection by-product precursors in micropolluted source water

Sun Zhirong<sup>1</sup> Qin Yuan<sup>1</sup> Zhang Suxia<sup>2</sup> Jiang Ying<sup>2</sup>

(1. School of Environmental & Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100022; 2. Na 9 Water Supply Plant, Beijing Waterworks Group Company Limited, Beijing 100085)

The removal of disinfection by-product precursors in micropolluted source water of a reservoir in Beijing by bio-contact oxidation process has been studied. The result shows that the main contents of disinfection by-products of trihalomethanes (THMs) produced from the chlorination of disinfection by-product precursors in source water and the effluent of bio-contact oxidation column (bio-column) are  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_2\text{Br}$  and  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$ , and  $\text{CHCl}_3$  accounts for about 70% of THMs. Temperature has great effect on it. The removal efficiency of THM s precursors by bio-column is 65.2% at 15.8 °C. It decreases from 65.2% to 18.8% when the temperature decreases from 15.8 °C to 12.8 °C. The average removal efficiency of UV<sub>254</sub> absorbance by bio-column from November to January is 11%.

**Keywords:** Micropolluted source water  
Bio-contact oxidation  
Disinfection by-product precursor

### Experimental research on the layering characteristics of contaminated bottom sediment and its pore water

Li Jianchao<sup>1,2</sup> Wang Peiying<sup>2</sup>  
Tan Yuanyou<sup>1</sup> Hu Renzhi<sup>1</sup>

(1. Department of Environmental Chemistry, Wuhan University of Science and Engineering, Wuhan Hubei 430073; 2. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan)

Scour, deposition and resuspension of bottom sediment are the key factors that dominate the action of endogenic contaminants in natural water system, and as a result of those processes, releasing of contaminants in pore water acts as a main polluting approach. By culturing experiment of bottom sediment, research on the layering characteristics of contaminated bottom sediment and its pore water was carried out. The results show that, bottom sediment and the contaminants in it vary distinctively along depth. The concentration of organic contaminant reduces, the wet and dry density of bottom sediment rise, and water content declines, following the increasing of depth. Additionally, the layering characteristics influence the grain size distribution in different depth significantly, which showed that there is fine grain in surface layer of bottom sediment, and with the depth increasing, grain-size rises. But the

tendency falls off quickly with the depth, which acts on scouring of contaminated bottom sediment seriously.

**Keywords:** Contaminated bottom sediment  
Pore water  
Layering characteristics  
Bulk density  
Grain-size distribution

### Study on anaerobic biodegradation of tetrachloroethylene with different co-metabolism substrates

Li Huidi Yang Qi Shang Haitao

(School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083)

PCE degradation was studied by acclimated anaerobic sludge with glucose, acetate and lactate as cometabolism substrates. Results show that PCE is degraded by reductive dechlorination. Regression results show that PCE degradation meets first order reaction kinetics, and reaction rate constants is:  $k_{\text{lactate}} > k_{\text{glucose}} > k_{\text{acetate}}$ . It shows that PCE degradation rate is rapid with lactate as cometabolism substrate, and lactate is suitable cometabolism substrate in the experiment.

**Keywords:** Tetrachloroethylene (PCE)  
Cometabolism substrate  
Biodegradation  
Reaction rate constant

### Study on Ag-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by sol-gel for reduction of NO<sub>x</sub> in lean-burn conditions

Luo Yongming<sup>1,3</sup> Hao Jiming<sup>2</sup>

Hou Zhaoyin<sup>1</sup> Zhao Bin<sup>3</sup> Zheng Xiaoming<sup>1</sup>

(1. Institute of Catalysis, Zhejiang University (Xixi Campus), Hangzhou Zhejiang 310028; 2. Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084; 3. Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming Yunnan 650093)

The effects of calcination conditions, oxygen concentration, and C/N molar ratio on the activities of Ag(5)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by sol-gel for the selective reduction of NO<sub>x</sub> with propene in the presence of oxygen were investigated in detail. The result showed the activities of Ag(5)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst increased with the oxygen concentration in low temperature region, while the NO<sub>x</sub> conversion decreased with the oxygen concentration in high temperature range. The optimum calcination temperature is approximate 600 °C and the calcination temperature rate is below 5 °C/min, and C/N molar ratio play a positive role in the activity of the catalyst. In addition, the influence of space velocity was explored, and it could be concluded that