

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.03.005

炭龄对活性炭工艺去除南水北调水中有机物的影响

张瀚中¹, 韩梅², 赵志伟¹, 顾军农², 刘珊珊¹, 丁硕²

(1. 重庆大学 环境与生态学院, 重庆 400030; 2. 北京市自来水集团有限责任公司 北京市供水水质工程技术研究中心, 北京 100012)

摘要: 基于北方某水厂中试基地, 采用新炭、2.5~3.5 年炭、4.5~5.5 年炭等不同炭龄的活性炭滤柱, 进行为期 1 年的连续运行, 对比研究炭龄对南水北调水源水中有机物去除效果的影响。结果表明, 长期运行稳定的活性炭滤柱, 主要通过生物作用去除水中的有机物; 2.5~3.5 年和 4.5~5.5 年炭龄滤柱对有机物的去除效果差异较小, 但二者对三氯甲烷的去除效果优于生物膜不稳定的新炭滤柱; 通过高通量测序解析发现, 鞘氨醇单胞菌、DSSF69 等是优势功能菌, 炭龄长的生物多样性更丰富, 生物膜系统更稳定。此外, 活性炭滤柱对有机物的去除效果与进水有机物的污染程度相关, 当进水溶解性有机物浓度较低时, 活性炭滤柱会出现吸附物质逆扩散的现象, 所以当水质较好时, 活性炭滤池的有机物去除效果会减弱。

关键词: 活性炭; 炭龄; 南水北调; 有机物; 生物膜

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)03-0032-06

Effect of Carbon Age on Removal of Organics in Water from South-to-North Water Diversion Project by Activated Carbon Process

ZHANG Han-zhong¹, HAN Mei², ZHAO Zhi-wei¹, GU Jun-nong², LIU Shan-shan¹, DING Shuo²

(1. College of Environment and Ecology, Chongqing University, Chongqing 400030, China; 2. Beijing Engineering Research Center for Drinking Water Quality, Beijing Waterworks Group Co. Ltd., Beijing 100012, China)

Abstract: Effects of biological activated carbon (BAC) age on removal of organics in water from South-to-North Water Diversion Project were compared. The experiment was continuously carried out in a pilot base of a water supply plant in the north for one year, and three kinds of activated carbon were used in the BAC unit, namely new carbon, carbons with age of 2.5-3.5 years and 4.5-5.5 years. Organics removal was mainly completed by biological action in stable activated carbon filter columns during long-term operation. There was little difference between the removal efficiencies of organics of old activated carbon filter columns with age of 2.5-3.5 years and 4.5-5.5 years, but the two had a better removal efficiency of trichloromethane than that of the new carbon filters with unstable attached biofilm. High throughput sequencing analysis found that *Sphingomonas*, DSSF69, etc were the dominant functional bacteria, and diversity of the old-aged carbon was more abundant and the biofilm system was more stable.

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07108-002)

通信作者: 韩梅 E-mail: hithanmei@163.com

In addition, the removal efficiency of organics was related to the pollution degree of the organics in the influent. When the concentration of dissolved organics in the water was low, the activated carbon filter column would appear the phenomenon of adsorbed material inverse diffusion. Therefore, when the water quality was good, organics removal efficiency of the activated carbon filter would be weakened.

Key words: activated carbon; carbon age; South-to-North Water Diversion; organics; biofilm

水源水中的有毒有害物质除了重金属外,其余大部分都为有机物,且水源水中有机物的种类繁多。常规的给水处理工艺在出水水质上已经不能满足生产和生活的需要,活性炭因其吸附性能良好、强度高、不易被酸碱等物质腐蚀的特性而被广泛应用于水处理领域。活性炭吸附技术作为完善常规处理工艺、进一步去除原水中有机污染物的有效方法被应用于众多水厂^[1]。

为了解决北方水资源紧缺问题,国家实施了南水北调工程,南水北调中线工程是解决北京水资源紧缺的根本措施,南水北调水源水质与北京本地水质具有一定差异性,如藻类、温度等较本地水源(密云水源)偏高,pH值较本地水源偏低,使得部分水厂活性炭滤池运行不稳定,对有机物的去除效果波动较大,甚至有穿透的风险。同时国内对活性炭滤池的换炭周期判定标准缺乏理论依据,盲目、频繁换炭导致制水成本大幅提高并影响出水水质,因此,在北方某水厂中试基地对不同炭龄的活性炭滤柱去除有机物的效果进行了研究。

1 实验材料与方法

1.1 实验装置

实验在北京某水厂进行,时间为2018年7月—2019年7月。实验装置见图1,主要由1[#]、2[#]和3[#]炭滤柱组成,进水为砂滤出水。砂滤柱总高为2 250 mm、直径为200 mm,上部接水厂沉淀池出水,底部设有穿孔滤板,滤板上方填充100 mm的承托层及700 mm的砂滤层。砂滤出水接中间水箱,中间水箱出水经泵提升送至各炭滤柱。3个炭滤柱并联运行,结构完全相同,总高为1 850 mm、直径为50 mm,底部设有穿孔滤板,滤板上方填充200 mm的承托层及800 mm的活性炭。1[#]炭滤柱装填0~1年炭龄的新炭(编号1C),2[#]滤柱装填2.5~3.5年炭龄的活性炭(编号2C),3[#]滤柱装填4.5~5.5年炭龄的活性炭(编号3C)。3个炭滤柱的进水流量均为90~110 mL/min,炭床接触时间为15~16 min。

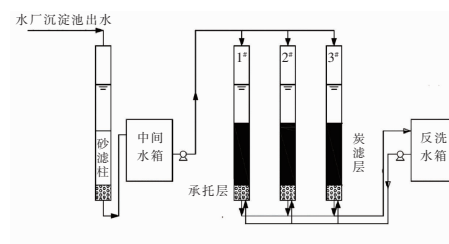


图1 实验装置

Fig. 1 Diagram of test device

1.2 检测指标及方法

总有机碳(TOC):岛津总有机碳分析仪;UV₂₅₄:紫外可见分光光度计;三氯甲烷(CHCl₃):气相色谱/质谱联用仪;三维荧光光谱(EEM):荧光分光光度计,发射波长为280~500 nm,激发波长为200~400 nm,扫描速度为2 000 nm/min,扫描间隔为5 nm。水样在检测前均先过0.45 μm滤膜,同时以超纯水作空白。生物膜群落结构分析方法:采用高通量测序技术,测序类型分别为细菌16S rRNA和真菌18S,由上海美吉生物医药科技有限公司完成。

1.3 南水北调水源水质特征

实验期间对南水北调水源水的pH值、碱度、浊度和有机物等指标进行了检测分析,水源水质整体呈弱碱性、高藻低浊、有机物为微污染物,具体水质如下:pH值为7.67~8.84(均值为8.33),碱度为80~225 mg/L(均值为126 mg/L),浊度为0.35~19 NTU(均值为2.5 NTU),COD_{Mn}为1.2~3.6 mg/L(均值为2.2 mg/L),UV₂₅₄为0.016~0.058 cm⁻¹(均值为0.03 cm⁻¹),藻类为(75~11 835)×10⁴个/L(均值为3 720×10⁴个/L)。

比紫外吸光度(SUVA)可以粗略地表示单位DOC(溶解性有机碳)的有机物中具有非饱和结构成分的多寡,是表征水中天然有机物(NOM)性质的重要指标,SUVA值是样品的UV₂₅₄值(以cm⁻¹为单位)除以DOC(以mg/L为单位)再乘以100的结果,SUVA值较低表明非饱和结构有机物的比例较低,水体可生化性较好^[2]。图2为实验原水SUVA值的

排列图,按频率的降序顺序绘制数据的分布,累积线位于次坐标轴上,表示占总数的百分比。可以看出, SUVA 值均在 $3 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ 以下,超过 $2 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ 的仅占 2%,在 $0.76 \sim 0.96 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ 范围的累计比例为 39%。根据 Edzwald 等人^[2]的分类标准,当 SUVA 值 $<3 \text{ L}/(\text{m} \cdot \text{mg})$ 时,水中的溶解性有机物相对而言是亲水性的、较少的芳香族化合物结构和较低的分子质量。由此可见,原水的生化性是非常高的,分子质量相对较小,因而通过混凝沉淀过程去除的组分是有限的,需重点关注活性炭滤池对水中有机物的去除效果。

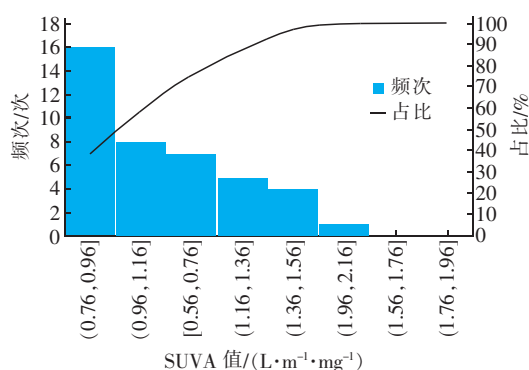


图2 原水 SUVA 值排列图

Fig. 2 Diagram of SUVA values of raw water

2 结果与分析

2.1 不同炭龄滤柱去除有机物的效果比较

2.1.1 对 TOC 的去除效果

不同炭龄滤柱对水中 TOC 的去除效果见图 3。

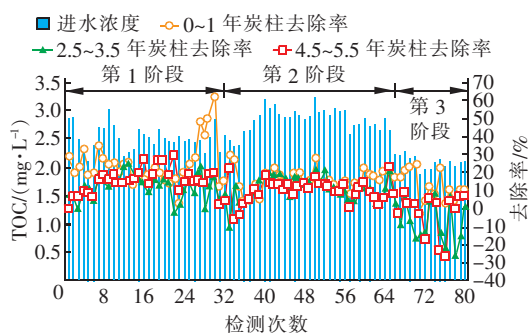


图3 不同炭龄滤柱对 TOC 的去除情况

Fig. 3 Removal of TOC by activated carbon filter columns with different carbon ages

由图 3 可知,新炭滤柱对 TOC 的平均去除率为 19.41%,2.5~3.5 年炭龄、4.5~5.5 年炭龄滤柱对 TOC 的去除效果有限,平均去除率分别为 8.76% 和 10.77%。目前生物活性炭滤池去除有机物由 3 阶

段理论发展为 4 阶段:A 阶段,吸附阶段,通过活性炭的物理吸附去除;B 阶段,吸附和生物降解同时发生阶段;C 阶段,稳定阶段,生物降解是去除 TOC 的主要过程;D 阶段,削减阶段,和 C 阶段相似,但对 TOC 的去除量逐渐减少^[3]。结合本实验数据,将装置运行时间分为以下 3 个阶段:第 1 阶段,差异显著阶段,2018 年 7 月—12 月(6 个月),新炭对有机物的去除由 A 阶段(吸附阶段)过渡到 B 阶段(吸附和生物降解同时发生阶段),新炭通过吸附作用对 TOC 的去除效果优于 2.5~3.5 年炭龄和 4.5~5.5 年炭龄滤柱,而 2.5~3.5 年炭龄和 4.5~5.5 年炭龄滤柱处于 C 阶段(稳定阶段),在装置启动初期调试过程中对炭本身生物膜造成了一定的破坏,生物作用尚未完全恢复,炭柱对水中有机物的去除效果较差,随着运行时间的延长,活性炭表面生物膜恢复稳定,炭柱对水中有机物的去除效果逐渐恢复;第 2 阶段,差异较小阶段,2019 年 1 月—5 月(5 个月),各炭滤柱均处于 C 阶段(稳定阶段),主要依靠生物作用去除 TOC,对 TOC 的去除效果无明显差异;第 3 阶段,解吸阶段,2019 年 6 月—7 月(2 个月),活性炭滤柱进水有机物浓度降低,2.5~3.5 年炭龄和 4.5~5.5 年炭龄滤柱出现解吸现象。吸附饱和的活性炭存在解吸的风险,原因有两方面:一是活性炭吸附的物质被水中吸附性更强的物质取代,二是出现反向浓度梯度差导致吸附物质出现逆扩散现象,两种解吸现象都受进水有机物污染程度的影响^[4]。

2.1.2 对 UV_{254} 的去除效果

UV_{254} 值表征的是水中腐殖质类的大分子有机物以及含 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}=\text{O}$ 双键的芳香类化合物的量,这类有机物是消毒副产物的主要前体物,不同炭龄滤柱对水中 UV_{254} 的去除效果见图 4。

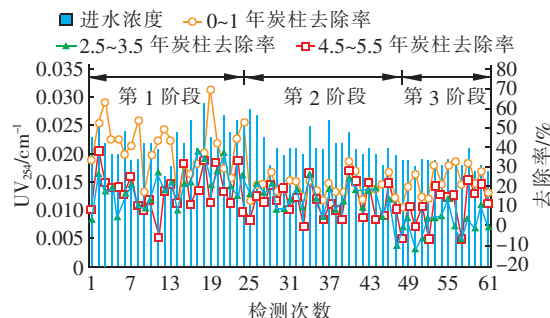


图4 不同炭龄滤柱对 UV_{254} 的去除情况

Fig. 4 Removal of UV_{254} by activated carbon filter columns with different carbon ages

由图4可知,新炭滤柱对 UV_{254} 的平均去除率为 29.53%, 2.5~3.5 年炭龄、4.5~5.5 年炭龄滤柱对 UV_{254} 的平均去除率分别为 14.06% 和 14.95%。不同炭龄滤柱对 UV_{254} 的去除效果变化趋势与 TOC 一致。第1阶段,新炭具有较大的比表面积,可以有效吸附水中的 UV_{254} ^[5], 平均去除率达到了 40.66%;

第2阶段,不同炭龄滤柱去除有机物均以生物作用为主时,对 UV_{254} 的去除效果差异较小;第3阶段,进水 UV_{254} 值降低时,2.5~3.5 年炭龄、4.5~5.5 年炭龄滤柱存在解吸风险。

2.1.3 三维荧光光谱分析

不同炭龄滤柱进、出水的三维荧光光谱见图5。

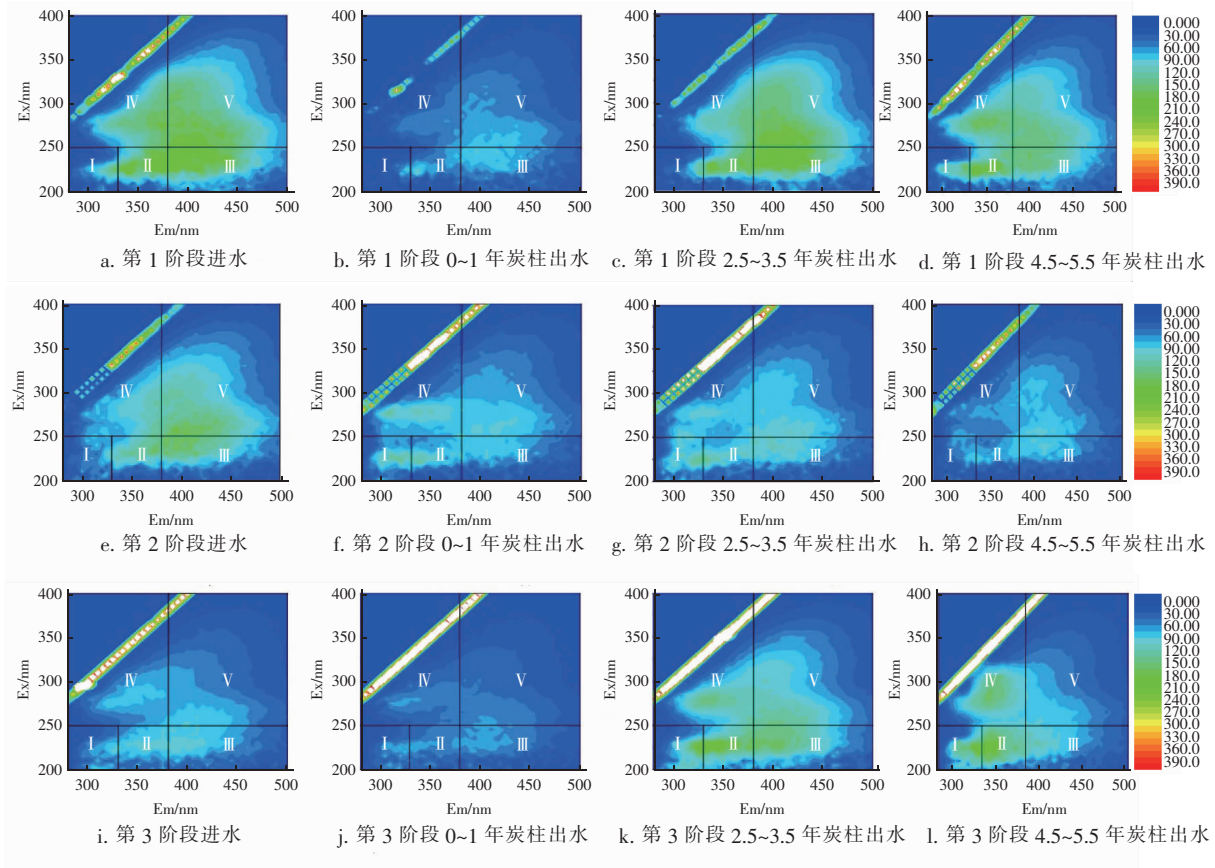


图5 3个阶段不同炭龄滤柱进水和出水的三维荧光光谱

Fig. 5 EEM of influent and effluent from activated carbon filter columns with different carbon ages at three stages

根据溶解性有机物的荧光峰位置,三维荧光光谱图可分为5个区:I和II区为芳香族蛋白质,III区为类富里酸,IV区为溶解性微生物代谢产物,V区为类腐殖酸^[6]。由图5可知,三维荧光光谱分析结果与前述 TOC、 UV_{254} 结果一致。当进水有机物浓度降低时,2.5~3.5、4.5~5.5 年炭龄滤柱出水在 I 区、II 区、IV 区的荧光峰明显增强,佐证了出现反向浓度梯度差时,活性炭吸附有机物出现逆扩散现象,从荧光峰增强区域可知,活性炭解吸的物质以芳香类蛋白质和溶解性微生物代谢产物为主,2.5~3.5 年炭龄滤柱解吸的有机物中还包括类富里酸。

2.1.4 对三氯甲烷的去除效果

南水北调水在长距离输送过程中,多为明渠输

水,光照充足,滋生大量藻类,因而供水水厂通过投加次氯酸钠或臭氧去除藻类,预氯化导致沿程产生消毒副产物,成为水厂主要关注的污染物之一。装置运行3个月后,不同炭龄滤柱对水中三氯甲烷的去除效果见图6。可知,新炭滤柱对三氯甲烷的平均去除率为 16.72%,低于 2.5~3.5 年炭龄、4.5~5.5 年炭龄滤柱的 37.31%、37.52%。三氯甲烷的进水浓度较低出现解吸,活性炭对三氯甲烷的吸附性低于水中溶解性有机物,这两种原因导致活性炭对三氯甲烷的吸附能力降低,但炭龄长的活性炭通过生物降解其他有机物的修饰作用提升了三氯甲烷的去除能力^[7]。虽然没有证据表明三卤甲烷 (THMs) 可用于细胞生长,但有研究发现,生物去除

炭、4.5~5.5年炭龄滤柱含量相对较高,分别为0.64%、1.23%。

3 结论

① 新炭在装置运行前6个月,通过吸附作用对水中有机物具有良好的去除效果,此后生物作用在活性炭去除有机物中发挥重要作用,与微生物群落多样性解析出的优势功能菌群相一致,炭龄越长则生物多样性越丰富。

② 2.5~3.5年和4.5~5.5年炭龄滤柱通过生物降解作用去除活性炭表面吸附的有机物,释放吸附点位,实现持续吸附水中的三氯甲烷,或通过共代谢过程及微孔相关的胞外微生物修饰后完成生物降解,实现对水中三氯甲烷的去除。

③ 2.5~3.5年和4.5~5.5年炭龄滤柱对水中有机物的去除效果无明显区别,去除效果主要与进水水质条件相关。值得注意的是,吸附饱和的活性炭滤柱,在进水污染物浓度较低时,会出现反向浓度梯度差而导致吸附物质逆扩散的现象。

参考文献:

- [1] 张雪,张璐,华伟. 臭氧-活性炭深度处理工艺对微污染水中有机物的去除特性[J]. 给水排水,2012,38(S1):66-68.
ZHANG Xue, ZHANG Lu, HUA Wei. Removal characteristics of organic matter in micro-polluted water by ozone-activated carbon advanced treatment process [J]. Water & Wastewater Engineering, 2012, 38(S1): 66-68 (in Chinese).
- [2] EDZWALD J K, TOBIASON J E. Enhanced coagulation: US requirements and a broader view [J]. Water Science and Technology, 1999, 40(9): 63-70.
- [3] YAPSAKLI K, CECEN F. Effect of type of granular activated carbon on DOC biodegradation in biological activated carbon filters [J]. Process Biochemistry, 2010, 45(3): 355-362.
- [4] CORWIN C J, SUMMERS R S. Adsorption and desorption of trace organic contaminants from granular activated carbon adsorbents after intermittent loading and throughout backwash cycles [J]. Water Research, 2011, 45(2): 417-426.
- [5] 李玉仙,王敏,曹楠,等. 活性炭结构性能与去除有机物效果关联性分析[J]. 城镇供水, 2012(1): 71-76.
LI Yuxian, WANG Ming, CAO Nan, et al. Correlation analysis between the structure and performance of activated carbon and the effect of removing organic matter [J]. City and Town Water Supply, 2012(1): 71-76 (in Chinese).
- [6] CHEN W, WESTERHOFF P, LEENHEER J A, et al. Fluorescence excitation-emission matrix regional integration to quantify spectra for dissolved organic matter [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37(24): 5701-5710.
- [7] KIM J, KANG B. DBPs removal in GAC filter-adsorber [J]. Water Research, 2008, 42(1/2): 145-152.
- [8] WAHMAN D G, KIRISITS M J, KATZ L E, et al. Ammonia-oxidizing bacteria in biofilters removing trihalomethanes are related to *Nitrosomonas oligotropha* [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2011, 77(7): 2537-2540.
- [9] KOROTTA-GAMAGE S M, SATHASIVAN A. A review: potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process [J]. Chemosphere, 2017, 167: 120-138.
- [10] 韩梅,曹新垠,王敏,等. 南水北调受水区某水厂炭砂滤池运行特性及生物安全性研究 [J]. 给水排水, 2018, 44(9): 19-24.
HAN Mei, CAO Xinkai, WANG Min, et al. Research on the operation characteristics and bio-safety of a carbon-sand filter in a water plant in the water receiving area of South-to-North Water Transfer Project [J]. Water & Wastewater Engineering, 2018, 44(9): 19-24 (in Chinese).
- [11] LIAO X, CHEN C, WANG Z, et al. Changes of biomass and bacterial communities in biological activated carbon filters for drinking water treatment [J]. Process Biochemistry, 2013, 48(2): 312-316.
- [12] WANG L, WEN Y, GUO X, et al. Degradation of methamidophos by *Hyphomicrobium* species MAP-1 and the biochemical degradation pathway [J]. Biodegradation, 2010, 21(4): 513-523.

作者简介:张瀚中(1995-),男,江苏盐城人,硕士研究生,研究方向为给水处理。

E-mail: zhanghz21@163.com

收稿日期:2019-12-27

修回日期:2020-02-16

(编辑:刘贵春)