

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2024.13.007

# 活性炭滤池对三氯甲烷的吸附、解吸与微生物作用

张 静, 田 雨, 齐天天, 温 颖, 汪 洋, 柴 文  
(北京市自来水集团有限责任公司技术研究院 北京市供水水质工程技术研究中心, 北京 100012)

**摘 要:** 明确活性炭滤池对三氯甲烷的作用,有利于水厂控制出厂水三氯甲烷浓度。通过运行炭滤池中试系统,结合气洗+气水联合反冲洗方式分析炭滤池对三氯甲烷的吸附和解吸作用;并通过测定藻类、细菌和溶解性有机物的消毒副产物生成势判断炭滤池对三氯甲烷前体物的作用。结果表明,炭滤池中活性炭对预氯化生成的三氯甲烷有吸附和解吸作用,经过反洗后,活性炭对三氯甲烷的吸附作用在1 d内趋近于饱和,但当进水三氯甲烷浓度较低时,吸附饱和的活性炭可迅速解吸,使炭滤池出水中的三氯甲烷浓度升高。此外,藻类和细菌对消毒副产物生成势贡献很小,且活性炭对三氯甲烷前体物也有显著的吸附作用,因此恢复炭滤池的吸附能力有利于控制水厂出厂水三氯甲烷浓度。

**关键词:** 供水厂; 活性炭滤池; 三氯甲烷; 吸附; 解吸; 微生物作用

**中图分类号:** TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2024)13-0043-06

## Activated Carbon Filter for Adsorption and Desorption of Trichloromethane and Its Microbial Effects

ZHANG Jing, TIAN Yu, QI Tian-tian, WEN Ying, WANG Yang, CHAI Wen  
(Beijing Engineering Research Center for Drinking Water Quality, Technology Institute of Beijing Waterworks Group Co. Ltd., Beijing 100012, China)

**Abstract:** Clarifying the impact of activated carbon filter (ACF) on trichloromethane (TCM) is beneficial for waterworks to control the effluent TCM concentration. The pilot ACF system combined with gas and gas-water backwashing was utilized to analyze the adsorption and desorption of TCM. The impact of ACF on TCM precursors was assessed by measuring the formation potential of disinfection by-products from algae, bacteria, and dissolved organic matters. The activated carbon in the ACF exhibited adsorption and desorption effects on the TCM generated by pre-chlorination. Following backwashing, the adsorption capacity of activated carbon for TCM tended to reach saturation within 1 day. However, the saturated activated carbon could rapidly release TCM when the influent TCM concentration is low. This led to an increase in the effluent TCM concentration from the ACF. Furthermore, algae and bacteria made minimal contributions to the formation potential of disinfection by-products. Additionally, activated carbon exhibited a significant adsorption effect on TCM precursors. Therefore, restoring the adsorption capacity of ACF was beneficial for controlling effluent TCM concentration from waterworks.

**Key words:** waterworks; activated carbon filter; trichloromethane; adsorption;

基金项目: 国家重点研发计划项目(2021YFC3200904)

desorption; microbial effect

新修订的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)对消毒和消毒副产物进行了4项调整,强调了要科学消毒<sup>[1]</sup>。同时,越来越多研究者对消毒副产物的健康风险展开了研究<sup>[2]</sup>,可见社会对消毒副产物的关注度不断提升。因此,水厂对消毒副产物的控制尤为重要。

出厂水消毒副产物主要来源于两方面,一是出厂前消毒剂的使用,特别是氯氧化剂,其在氧化有机物的同时,还会发生氯代反应,生成氯代消毒副产物<sup>[3]</sup>;二是对于高藻原水,常采用次氯酸钠或臭氧进行预氧化来控制藻类,产生的预氧化副产物也对出厂水消毒副产物有重要贡献<sup>[4]</sup>,且预氧化副产物贡献率高于消毒副产物。在水厂工艺中,预氧化副产物以三氯甲烷(TCM)为主,笔者通过对北方多个供水厂工艺中三氯甲烷进行检测发现,活性炭滤池(ACF)对预氯化阶段生成的三氯甲烷浓度的影响明显高于其他工艺单元,各厂炭滤池出水三氯甲烷浓度变化规律不一,或明显升高或明显降低,且炭滤池处于水厂工艺末端,若炭滤池出水三氯甲烷浓度较高,则出厂水三氯甲烷超标风险也较高。因此,明确炭滤池对三氯甲烷的作用是进一步控制三氯甲烷的基础。笔者通过分析多个水厂炭滤池进出水中三氯甲烷浓度,建立中试以研究活性炭滤池对三氯甲烷的作用。

## 1 材料与方法

### 1.1 实验装置

中试系统由砂滤池、砂滤出水水箱和炭滤池组成,进水为水厂沉淀池出水,该系统有2个炭滤池,为了保持相同的活性炭吸附能力,1#和2#炭滤池上层设置了相同厚度(80 cm)的活性炭层,为了调整微生物的生长状态,两个炭滤池下层填充的石英砂厚度分别为15和10 cm,进水流量均为1.2 L/min,滤速均为3.6 m/h,空床接触时间均为15 min。

### 1.2 分析项目及方法

采用气相色谱测定三卤甲烷,采用离子色谱测定卤乙酸,采用总有机碳/总氮分析仪测定溶解性有机碳,采用三维荧光光谱仪测定水样的三维荧光光谱,采用流式细胞仪测定水中藻类和细菌数量。根据 $\text{Cl}_2:\text{DOC}=10:1$ (质量比)向水样中加入 $\text{NaClO}$ ,然

后将其置于避光处48 h,测定消毒副产物生成势。

### 1.3 实验方法

炭滤池吸附、解吸实验:为研究炭滤池对三氯甲烷的吸附作用,需将活性炭上已吸附的三氯甲烷尽可能洗脱,因此本实验先对炭滤池进行高强度反洗。反洗采用气洗+气水洗方式,其中气冲强度为1.5 L/min,冲洗3 min,再进行7 min气水联合反冲洗,水冲强度为12~18 L/min,然后运行中试系统,并测定炭滤池进出水三氯甲烷浓度。通过对砂滤池出水水箱进行曝气,使炭滤池进水三氯甲烷浓度降至5  $\mu\text{g/L}$ 以下,然后运行中试系统,并测定炭滤池进出水中三氯甲烷浓度,以明确活性炭滤池对三氯甲烷的解吸作用。

固液分离及消毒副产物生成势的测定:为明确炭滤池出水中微生物对三氯甲烷的贡献,将炭滤池进出水进行固液分离,分别测定消毒副产物生成势。因为炭滤池出水浊度较低,可将固体部分的消毒副产物生成势看作是藻类和微生物的贡献,液体部分看作是溶解性有机物的贡献。取连续稳定运行5 d的1#炭滤池进出水各100 mL,使用0.45  $\mu\text{m}$ 膜过滤,将过滤后的滤膜放进样品瓶,加入100 mL纯水,在频率为40 kHz下超声15 min,将残留在膜上的颗粒物振荡进水中,随后取出滤膜,对固体和滤后水同时测定消毒副产物生成势。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水厂炭滤池进出水三氯甲烷的变化

分析四座水厂工艺单元中三氯甲烷的变化规律,其中水厂A和D的原水中均未检出三氯甲烷,但取水期间两座水厂均采用预氯化控制藻类,次氯酸钠投量均为2 mg/L左右,预氯化后经过一定反应时间,两座水厂机加池出水三氯甲烷浓度均大幅上升至30~40  $\mu\text{g/L}$ ;而水厂B和C的原水中已投加了次氯酸钠,因此原水中三氯甲烷浓度约为25~30  $\mu\text{g/L}$ 。除了炭滤池,三氯甲烷在四座水厂工艺单元中的变化规律基本相似,即均在预氯化后生成大量三氯甲烷,随着工艺的运行,三氯甲烷浓度下降不显著,表明各工艺单元对预氯化消毒副产物的去除作用较弱。

各水厂炭滤池进出水三氯甲烷变化规律主要

有两种,一是经过炭滤池后三氯甲烷浓度显著升高,如水厂 A 和水厂 B,分别增加了 54.29% 和 37.81%。二是经过炭滤池后三氯甲烷浓度降低,如水厂 C 和水厂 D,分别降低了 5.31% 和 24.41%。由于各水厂炭滤池对三氯甲烷去除规律不一致,且影响较大,因此明确炭滤池对三氯甲烷的作用是水厂控制三氯甲烷的基础。炭滤池在运行过程中易在活性炭上形成生物膜,因此炭滤池对三氯甲烷的作用可分为活性炭对三氯甲烷的吸附、解吸作用,以及微生物作用。而微生物降解三氯甲烷需要特定菌种在极端条件下才能实现<sup>[5-6]</sup>,所以微生物对三氯甲烷的作用主要表现为对三氯甲烷前体物的作用。

## 2.2 炭滤池对三氯甲烷的吸附和解吸作用

图 1 为砂滤池和炭滤池出水中三氯甲烷浓度以及炭滤池对三氯甲烷的吸附与解吸作用。

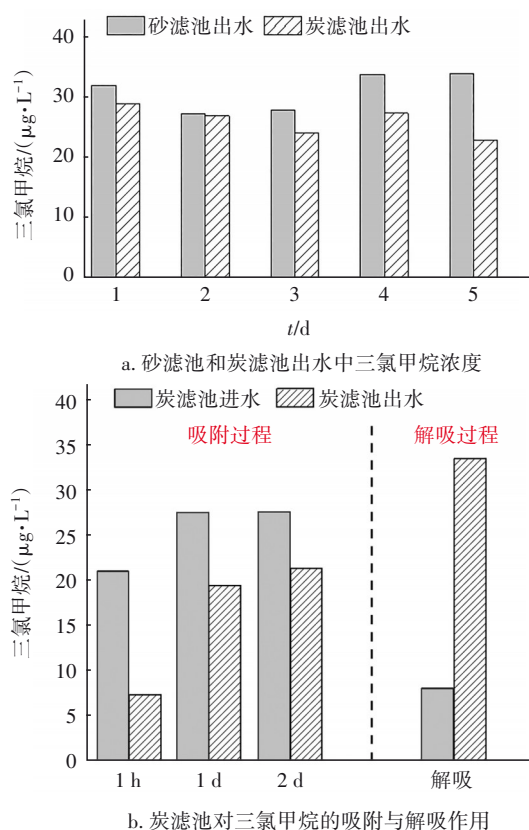


图 1 砂滤池和炭滤池出水中三氯甲烷浓度以及炭滤池对三氯甲烷的吸附与解吸作用

Fig.1 TCM concentration in effluent of sand filter and ACF and adsorption and desorption of ACF on TCM

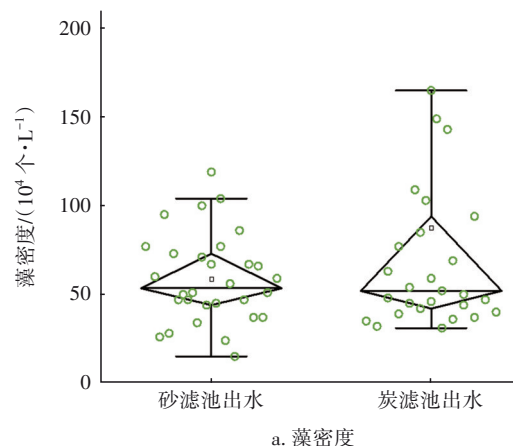
由图 1(a)可知,在水厂常规水洗下,炭滤池对三氯甲烷的去除率均值为 15.20%。为了明确炭滤池对三氯甲烷的吸附作用,对炭滤池进行气洗+气

水联合高强度反洗,尽量洗脱活性炭上已吸附的三氯甲烷。由图 1(b)可知,反洗后的炭滤池运行 1 h 后,进水三氯甲烷浓度为  $21.1 \mu\text{g/L}$ ,出水三氯甲烷浓度为  $7.4 \mu\text{g/L}$ ,去除率为 65.0%;运行 1 d 后,三氯甲烷去除率降至 29.3%;运行 2 d 后,去除率进一步下降至 22.7%,表明炭滤池对三氯甲烷有吸附作用,且在运行 1 d 内,吸附速率最高。随后,活性炭对三氯甲烷的吸附速率迅速降低,基本达到吸附饱和。这也说明,水厂常规水洗方式对活性炭上三氯甲烷的洗脱效果较差。相对于吸附过程,活性炭对三氯甲烷的解吸过程非常迅速,当炭滤池进水三氯甲烷平均浓度为  $8.11 \mu\text{g/L}$  时,经过炭滤池后出水平均浓度立即升高至  $33.53 \mu\text{g/L}$ ,表明当进水三氯甲烷浓度较低时,炭滤池内活性炭会发生三氯甲烷解吸现象,且解吸速率较快。水厂 A 和 B 炭滤池出水三氯甲烷浓度升高即为活性炭上三氯甲烷解吸导致的。因此,炭滤池对三氯甲烷的作用主要是活性炭对预氯化阶段生成的三氯甲烷的吸附作用,通过恢复活性炭吸附能力有利于提升水厂工艺单元对三氯甲烷的去除效率,从而降低出厂水三氯甲烷浓度。

## 2.3 炭滤池对三氯甲烷前体物的作用

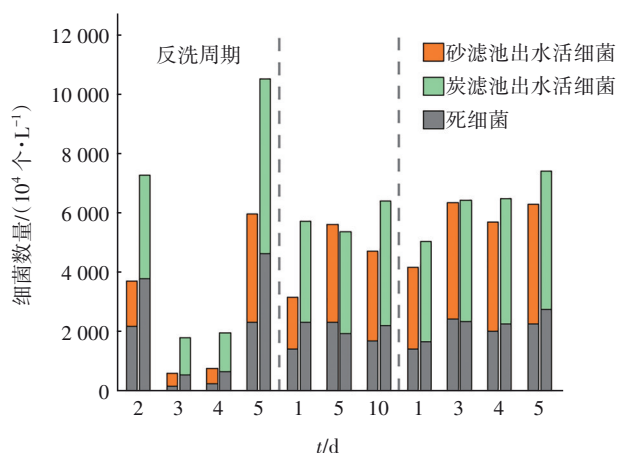
### 2.3.1 三氯甲烷前体物相关水质指标的变化

通过对炭滤池进出水水质进行监测发现,变化最显著的两个指标为藻密度和细菌数量,如图 2(a)、(b)所示,藻密度均值从  $59 \times 10^4$  个/L 增长到  $88 \times 10^4$  个/L,细菌数量也在三个反洗-运行周期内出现了明显增长,表明经过炭滤池后藻类和细菌有明显滋生现象,且随着运行时间的延长,滋生现象更明显。此外,在炭滤池运行过程中不可避免地会在活性炭表面形成生物膜,微生物的生长代谢也必然会对炭滤池出水水质产生影响<sup>[7]</sup>。

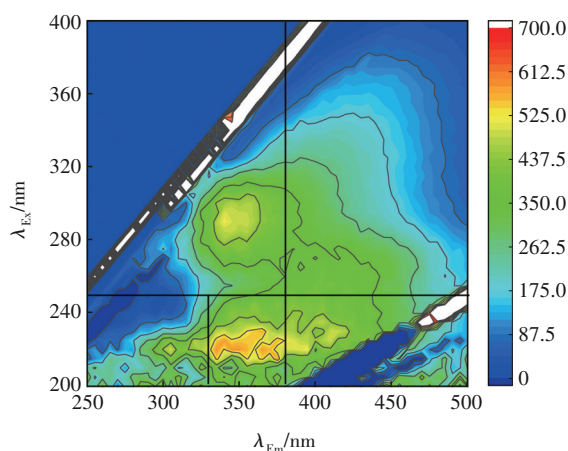


a. 藻密度

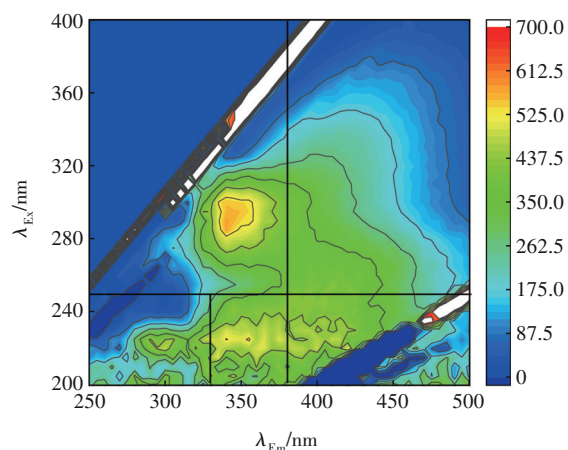




b. 细菌数量



c. 砂滤池出水三维荧光光谱



d. 炭滤池出水三维荧光光谱

图2 砂滤池和炭滤池出水水质的变化

Fig.2 Quality of effluent of sand filter and ACF

图2(c)、(d)分别为砂滤池和炭滤池出水的三维荧光光谱,经过炭滤池处理后,芳香族类蛋白质荧光强度明显减弱,但溶解性微生物代谢产物荧光强度明显增强,证明了炭滤池中微生物作用的存

在。因此,炭滤池对三氯甲烷前体物的影响包括两方面,一是藻类滋生导致三氯甲烷前体物增加,二是炭滤池中微生物消耗了可生物降解有机物,同时数量得到增长,并产生了微生物代谢产物。后者即为炭滤池中微生物对三氯甲烷前体物的作用。

### 2.3.2 藻类和细菌滋生对TCM前体物的贡献

为确定藻类和细菌滋生对三氯甲烷前体物的作用,将炭滤池进出水进行固液分离。由于细菌和藻类很难通过简单的操作进行分离,因此将藻类和细菌作为一个整体来考虑炭滤池出水固体部分对三氯甲烷前体物的影响,液体部分看作是水中溶解性有机物的影响。结果表明,砂滤池出水的藻密度和细菌数量分别为  $13 \times 10^4$  和  $5\,614 \times 10^4$  个/L,炭滤池出水中藻密度和细菌数量分别为  $44.5 \times 10^4$  和  $6\,774 \times 10^4$  个/L。砂滤池出水藻类和细菌产生的三氯甲烷和二氯乙酸(DCAA)生成势分别为 8.25 和  $9.69 \mu\text{g/L}$ ,二氯一溴甲烷(BDCM)和三氯乙酸均未检出。炭滤池出水藻类和细菌产生的三氯甲烷和二氯乙酸生成势分别为 6.89 和  $9.82 \mu\text{g/L}$ ,二氯一溴甲烷和三氯乙酸也均未检出。虽然藻类和细菌数量分别增加了 242.2% 和 20.7%,但炭滤池出水较砂滤池出水固体部分的消毒副产物生成势无明显升高,表明炭滤池出水藻类和细菌对消毒副产物生成势的贡献很小。图3为炭滤池出水溶解性有机物、藻类和细菌对消毒副产物生成势的贡献情况。

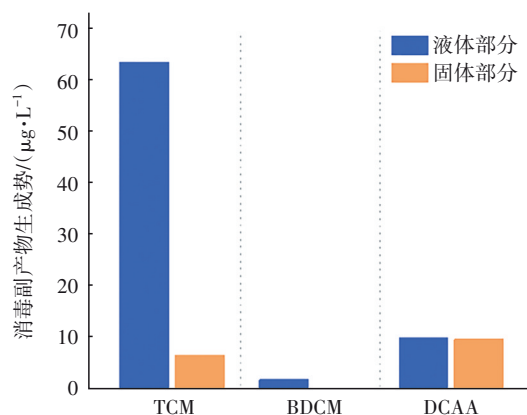


图3 连续运行5 d后炭滤池出水中液体和固体产生的消毒副产物生成势

Fig.3 Formation potential of disinfection by-products produced by liquid and solid in the effluent of ACF

从图3可以看出,炭滤池出水中溶解性有机物对消毒副产物生成势的贡献远高于藻类和细菌,占

总量的 94.9%,藻类和细菌仅占 5.1%。虽然炭滤池出水中二氯乙酸生成势较低,但藻类和细菌对其贡献率接近 50%。

### 2.3.3 炭滤池对三氯甲烷前体物的作用

由于炭滤池进水中含有已生成的三氯甲烷,且活性炭对三氯甲烷有吸附和解吸作用,因此炭滤池进出水液体部分的消毒副产物生成势并不能表示三氯甲烷前体物的变化。为了消除此影响,通过对砂滤池出水进行曝气,再测定砂滤池出水的消毒副产物生成势,曝气后的水通入炭滤池,对炭滤池出水再进行曝气,测定炭滤池出水的消毒副产物生成势,以确定炭滤池对三氯甲烷前体物的作用。砂滤池出水经过曝气后,三氯甲烷生成势为  $68.08 \mu\text{g/L}$ ,经过反洗后炭滤池出水的三氯甲烷生成势降至  $40.53 \mu\text{g/L}$ ,说明经过炭滤池处理后三氯甲烷前体物是降低的。运行 2 h 后,三氯甲烷前体物去除率为 40.47%,这主要为活性炭的吸附作用。随着运行时间的延长,活性炭吸附作用趋于饱和,微生物开始增长,运行 2 d 后,去除率降至 10.31%,此时主要为吸附和微生物降解共同作用,这表明炭滤池对三氯甲烷前体物的作用中吸附作用显著强于微生物的降解作用。当运行时间延长至 4 d 后,去除率逐渐降低至 1.23%,虽然此时炭滤池对 DOC 的去除率仍维持在 7% 左右,但对三氯甲烷前体物的去除作用趋近于 0。因此,恢复活性炭的吸附能力是增强水厂工艺单元对三氯甲烷前体物去除效果最显著的途径。

### 2.4 微生物对炭滤池运行的影响

对砂滤池和两个炭滤池出水进行分子质量分布分析,砂滤池出水中物质的分子质量小、分散性好,经过炭滤池后分子质量变大,且更聚集,这是因为炭滤池对小分子物质去除作用更显著<sup>[8]</sup>;同时,1#炭滤池出水中物质的分子质量高于 2#炭滤池,且 1#炭滤池出水聚集性更高,表明石英砂填充厚度较大的 1#炭滤池微生物作用更强。通过检测 1#和 2#炭滤池出水中细菌数量可知,两个炭滤池出水中细菌数量均高于砂滤池出水,且 1#炭滤池出水中细菌数量显著高于 2#炭滤池,进一步表明 1#炭滤池微生物活性更强。此外,经过炭滤池后,出水  $\text{BOD}_5$  由  $0.8 \text{ mg/L}$  下降至  $0.6 \text{ mg/L}$ ,表明炭滤池中微生物消耗了可生物降解有机物<sup>[8]</sup>。这证实了炭滤池中存在微生物作用,也说明了通过工艺条件和参数的调整可以影

响微生物作用的强度。

通过改变炭滤池进水 DOC 和可生化性,尝试调整炭滤池中微生物的作用强度。1#炭滤池进水的 DOC 为  $3.52 \text{ mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5$  为  $0.8 \text{ mg/L}$ 、藻密度为  $59 \times 10^4$  个/L、三氯甲烷为  $39.09 \mu\text{g/L}$ ,2#炭滤池进水的 DOC 为  $2.12 \text{ mg/L}$ 、 $\text{BOD}_5$  为  $0.6 \text{ mg/L}$ 、藻密度为  $11 \times 10^4$  个/L、三氯甲烷为  $34.16 \mu\text{g/L}$ 。1#炭滤池进水 DOC 和  $\text{BOD}_5$  均较高,可生化性较好,此组进水记为“高 DOC”;2#炭滤池进水 DOC 和  $\text{BOD}_5$  均较低,可生化性较差,此组进水记为“低 DOC”。

对于 1#炭滤池,当进水 DOC 高、可生化性好时,炭滤池对 DOC 和三氯甲烷的去除率分别为 9.73% 和 10.0%;当进水 DOC 低时,DOC 和三氯甲烷去除率分别降至 4.29% 和 6.51%,这表明当进水 DOC 高时炭滤池对有机物和三氯甲烷的去除效果更好。可利用 DOC 降低时,炭滤池中活细菌生长率从 61.3% 显著下降至 29.2%,死细菌数量显著升高。2#炭滤池对 DOC 和三氯甲烷去除趋势与 1#炭滤池相同,但当可利用 DOC 降低时,对微生物量少的 2#炭滤池影响更显著,活细菌生长率从 52.0% 下降至 -18.0%,表明有大量活细菌死亡。可见,石英砂填料较少的 2#炭滤池不耐水质变化的冲击,填料厚度较大的 1#炭滤池中微生物环境更稳定、抗冲击能力更强,微生物数量和活性对炭滤池稳定运行的作用很显著,炭滤池填料厚度大有利于微生物稳定生长。刘建广等<sup>[9]</sup>在研究中也发现,活性炭滤池微生物量与进水营养物质浓度相关。因此,为微生物提供足够的碳源有利于增强炭滤池的微生物作用。

虽然上述实验未能有效增强炭滤池对 DOC 的去除效果,但从维持微生物环境稳定的角度讲,加高填料具有正面意义。当水厂在运行中如遭遇水源切换、季节变化等因素造成原水 DOC 骤减时,要做好炭滤池微生物作用减弱和死亡的应对准备,例如调整预氧化工艺、适当缩短炭滤池反冲周期以增强活性炭吸附能力等。

## 3 结论

炭滤池对水中三氯甲烷有吸附和解吸作用,经过高强度反洗的炭滤池对三氯甲烷的去除率可以达到 65.0%,但在 1 d 内逐渐趋于吸附饱和。对于吸附饱和的炭滤池,当进水三氯甲烷浓度较低时,可迅速解吸,使炭滤池出水中三氯甲烷浓度升高。

经过炭滤池后藻类和细菌滋生现象明显,但溶解性有机物对三氯甲烷前体物的贡献占94.9%,藻类和细菌的贡献率仅占5.1%。其次,在无主臭氧投加的条件下,炭滤池中微生物对三氯甲烷前体物有去除作用,但弱于吸附作用。因此,恢复活性炭的吸附能力是增强水厂工艺单元对预氯化阶段生成的三氯甲烷及三氯甲烷前体物去除效果最显著的途径,从而有效控制出厂水中三氯甲烷浓度。

### 参考文献:

- [1] 张金松,李冬梅.新《生活饮用水卫生标准》推动供水行业水质保障体系化建设[J].给水排水,2022,48(8):6-12.  
ZHANG Jinsong, LI Dongmei. New Standards for Drinking Water Quality leads water industry into systematic construction of water quality assurance [J]. Water & Wastewater Engineering, 2022, 48(8): 6-12 (in Chinese).
- [2] 王雪娇.次氯酸钠饮水消毒及消毒副产物的健康风险评估研究[D].南京:南京医科大学,2021:45-52.  
WANG Xuejiao. Study on Health Risk Assessment of Disinfection By-products in Drinking Water Disinfection by Sodium Hypochlorite [D]. Nanjing: Nanjing Medical University, 2021:45-52(in Chinese).
- [3] LIU X K, LIU R R, ZHU B, *et al.* Characterization of carbonyl disinfection by-products during ozonation, chlorination, and chloramination of dissolved organic matters [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(4): 2218-2227.
- [4] 张静,张晓岚,温颖,等.南水北调工程丹江口水库原水预氧化对常规工艺和消毒副产物的影响[J].净水技术,2020,39(10):116-124.  
ZHANG Jing, ZHANG Xiaolan, WEN Ying, *et al.* Effect of raw water preoxidation on conventional water treatment process and DBPs for Danjiangkou Reservoir of South-North Water Diversion Project [J]. Water Purification Technology, 2020, 39(10): 116-124 (in Chinese).
- [5] 王京.二噁烷与三氯甲烷、甲苯混合污染体系微生物降解机理研究[D].北京:中国地质大学(北京),2016:19-20.  
WANG Jing. Study on the Mechanism of Microbial Degradation in 1,4-dioxane, Chloroform and Toluene Mixed Pollution System [D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing), 2016:19-20 (in Chinese).
- [6] 卢杰,李梦红,潘嘉芬,等.地下水三氯甲烷污染的微生物治理实验研究[J].中国农村水利水电,2010(5):18-20.  
LU Jie, LI Menghong, PAN Jiafen, *et al.* Research on microorganism technique for chloroform contaminant treatment in groundwater [J]. China Rural Water and Hydropower, 2010(5):18-20(in Chinese).
- [7] 李聪聪,刘建广,孙韶华,等.饮用水中有机物的生物活性炭工艺处理机理与应用[J].净水技术,2018,37(4):47-52,70.  
LI Congcong, LIU Jianguang, SUN Shaohua, *et al.* Application and mechanism of biological activated carbon process for organic compounds removal in drinking water treatment [J]. Water Purification Technology, 2018, 37(4):47-52,70(in Chinese).
- [8] 李德生,姚智文,王占生.原水深度处理过程中的生物稳定性和分子量分布[J].化工学报,2010,61(11):2944-2950.  
LI Desheng, YAO Zhiwen, WANG Zhansheng. Biological stability and molecular weight distribution during advanced water treatment processes of source water [J]. CIESC Journal, 2010, 61(11): 2944-2950 (in Chinese).
- [9] 刘建广,张春阳,张晓健,等.生物活性炭滤池中微生物生态特性研究[J].中国给水排水,2009,25(19):51-54.  
LIU Jianguang, ZHANG Chunyang, ZHANG Xiaojian, *et al.* Study on ecological characteristics of microorganisms in biological activated carbon filter [J]. China Water & Wastewater, 2009, 25(19): 51-54 (in Chinese).

作者简介:张静(1990-),女,内蒙古扎赉特旗人,博士,高级工程师,主要从事给水处理研究。

E-mail:zj\_zoey@163.com

收稿日期:2023-06-23

修回日期:2023-10-13

(编辑:任莹莹)