

张孝洪, 赖浩林, 张可佳, 等. 长期运行的生物活性炭池失效风险评价[J]. 净水技术, 2022, 41(12):54-64,70.

ZHANG X H, LAI H L, ZHANG K J, et al. Failure risk evaluation of long-term operation for BAC filter[J]. Water Purification Technology, 2022, 41(12):54-64,70.



扫我试试?

长期运行的生物活性炭池失效风险评价

张孝洪¹, 赖浩林², 张可佳^{2,*}, 傅舟跃¹

(1. 舟山市自来水有限公司, 浙江舟山 316021; 2. 浙江大学建筑工程学院, 浙江杭州 310058)

摘要 长期运行的生物活性炭池会出现处理效能下降甚至失效的风险。为了对长期运行的生物活性炭池的失效风险进行评价, 选取 Z 市 5 座水厂作为研究对象, 采用了荧光光谱分析和活性炭表征相结合的评价方法。结果表明, 5 座水厂活性炭吸附的有机物主要为小分子量有机物, 当微生物代谢活动过强时可能导致生物活性炭池出水的微生物代谢产物和腐植酸类物质含量增加。变形菌门是 5 座水厂中最有优势的细菌门, 除此之外, 酸杆菌门、拟杆菌门、蓝藻门和绿弯菌门在水厂活性炭池中也有较多的分布。LC、PT、DB 水厂中小粒度活性炭 (<0.450 mm) 占比较高, 增加了活性炭粉化和破碎的风险, 而且其剩余吸附容量也较低。研究结果表明, 碘吸附值、BET 比表面积和粒度分布是评价活性炭池失效风险的关键指标。当生物活性炭池运行超过 7 年后, 存在失效的风险增大。

关键词 生物活性炭 长期运行 失效风险评价 碘吸附值 粒度分布 BET 比表面积

中图分类号: TU991 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2022)12-0054-12

DOI: 10.15890/j.cnki.jsjs.2022.12.007

Failure Risk Evaluation of Long-Term Operation for BAC Filter

ZHANG Xiaohong¹, LAI Haolin², ZHANG Kejia^{2,*}, FU Zhouyue¹

(1. Zhoushan Water Supply Co., Ltd., Zhoushan 316021, China;

2. College of Civil Engineering and Architecture, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China)

Abstract Long-term operation for biological activated carbon (BAC) filter fosters the risk of decreasing treatment performance or even failure. In order to evaluate the failure risk of BAC filters, five water treatment plants (WTPs) in Z City were selected for the study using an evaluation method which combined fluorescent spectra analysis and activated carbon characterization. Results showed that the organic matters adsorbed by BAC in the five WTPs were mainly small molecular weight organic matter. Microbial metabolites and humic acid like substances in the BAC filter effluent might increase when the microbial metabolic activity was too strong. The most dominant bacterial phylum in five WTPs was Proteobacteria. In addition, Acidobacteria, Bacteroidetes, Cyanobacteria and Chloroflexi were also more distributed in BAC filters in five WTPs. LC, PT, DB WTPs had a high proportion of small particle size activated carbon (<0.450 mm), which increased the risk of powdering and crushing of activated carbon, and their residual adsorption capacity was also low. Results of the study turned out that iodine adsorption value, BET specific surface area and particle size distribution are key indices for evaluating the failure risk of activated carbon filter. When the biological activated carbon filter has been operated for more than 7 years, the risk of failure will increase.

Keywords biological activated carbon (BAC) long-term operation failure risk evaluation iodine adsorption value particle size distribution BET specific surface area

[收稿日期] 2022-08-30

[基金项目] 国家自然科学基金(51978602, 51778561)

[作者简介] 张孝洪(1971—), 女, 高级工程师, 主要从事水质检测、水质管理和工艺处理等工作, E-mail: 437674857@qq.com。

[通信作者] 张可佳(1983—), 女, 博士, 副教授, 研究方向为水体中异嗅异味控制、水环境藻类识别与控制及供水管网水质安全保障, E-mail: zhangkj@zju.edu.cn。

随着经济社会的不断发展,水环境污染问题日益严峻,供水安全保障也随之面临挑战,因此,越来越多的水厂采用深度处理技术以保障供水水质^[1-4]。臭氧活性炭工艺因其稳定的处理效果、相对较低的投资和运行成本而受到水处理从业者的青睐,目前已在世界各国的饮用水处理中得到了广泛的应用^[5]。臭氧活性炭工艺能够有效降低水中的天然有机物(NOM),从而保障供水的生物稳定性,减少消毒副产物的生成^[6]。臭氧氧化、活性炭吸附和生物降解是臭氧活性炭工艺去除有机物的3条主要途径^[7]。臭氧可以与有机物中的苯环结构或者碳碳双键反应,从而改变有机物结构,使得不易于被微生物利用的大分子有机物转变为可生物降解的小分子物质,从而增强其可生化性^[8]。生物活性炭(BAC)池则充分利用了活性炭吸附和生物降解的协同效应,进一步去除臭氧氧化产物,从而实现有效去除水中有机物的目的^[9-10]。

但是,随着工艺运行时间的增长,活性炭的吸附位点逐渐饱和,吸附性能会逐渐降低,处理效果逐步减弱。当活性炭的吸附性能下降到一定程度时,BAC池便会存在失效的风险。这种失效风险可以归结为以下3个方面:一是饱和活性炭解吸附的风险^[11];二是有机物突破炭滤层的风险;三是生物泄露的风险^[12]。对于水厂来说,进行BAC池的性能分析,及时发现和评估BAC池的失效风险对于保障供水的安全稳定非常重要。目前来说,国家尚未出台BAC失效判别和更换的国家标准。江苏省《城镇供水厂生物活性炭失效判别和更换标准》(DB 32/T 4245—2022)^[13]将活性炭强度小于80%、颗粒均匀系数(K_{80})大于3.0、耗氧量去除率大于15%的年度保证率小于95%作为失效指标,并建议活性炭碘值低于250 mg/g或亚甲蓝吸附值低于75 mg/g时宜进行活性炭更换。上海市《净水厂用煤质颗粒活性炭选择、使用及更换技术规范》(DB 31/T 451—2021)^[14]则规定,出现臭和味合格率明显降低、总有机碳(或高锰酸钾指数)去除率小于15%、出水三卤甲烷生成势超过进水三卤甲烷生成势的80%等情况中的一种应全部或部分换炭。张雪等^[15]研究发现,高锰酸钾指数去除率小于15%和碘值小于250 mg/g作为失效指标具有一定的适用性。马仁杰等^[16]则提出,BAC池适宜的使用年限为7~8年,以 COD_{Mn} 年平均去除率低于20%、灰分 $\geq 15\%$ 和

碘吸附值 ≤ 200 mg/g作为失效指标。目前,国内对于长期运行的BAC池失效的研究较少,活性炭失效指标的选择尚无定论,这也导致活性炭池的失效判定长期以来缺乏行之有效的指导。因此,结合BAC池处理效能和活性炭的表征参数对其失效风险进行评价很有必要,失效风险评价的关键指标也为活性炭池的优化运行以及更换提供了很好的参考价值。

Z市是国内较早采用臭氧活性炭深度处理技术的城市之一,辖区范围内5座水厂均采用臭氧活性炭工艺。随着运行时间的增加,5座水厂臭氧活性炭工艺的处理效果都出现了不同程度的下降,可能存在失效风险。因此,本研究选取Z市的5座水厂为研究对象,首先采用荧光光谱对5座水厂BAC池的处理效能进行分析,并针对5座水厂的运行现状选取适当的指标进行性能评价,以期为长期运行的BAC池的失效判别提供借鉴。

1 水厂概况

如表1所示,Z市5座设置臭氧活性炭工艺的水厂为多水源供水,原水水质常年维持在II~III类,月变化较大,其中XGT水厂原水水质略差。5座水厂中PT、DB、XGT水厂的设计规模较小,5座水厂均设置有预臭氧和主臭氧接触池,且活性炭池运行周期较长,运行时间最长的LC水厂已达12年。除XGT水厂外,其余水厂的预臭氧投加量在0.75~1.0 mg/L,5座水厂主臭氧投加量在0.5~0.8 mg/L,空床接触时间为10~13 min,均采用了气水反冲洗方式,气冲强度均为 55 m³/(m²·h),水洗强度略有差异。

2 材料与方法

2.1 试验材料

碘吸附值测定所使用试剂包括:碘标准滴定溶液[$c(1/2I_2) = 0.1$ mol/L]、硫代硫酸钠标准滴定溶液[$c(Na_2S_2O_3) = 0.1000$ mol/L],均购自福州飞净生物科技有限公司;淀粉和盐酸试剂为分析纯,均购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2 试验步骤

2.2.1 活性炭和水样的采集

采集5座水厂的工艺水,其中LC水厂采样点设置在臭氧接触池前、活性炭池进水和BAC池后,后文中的采样点1和采样点2均位于活性炭池进

表 1 Z 市 5 座水厂的基本信息
Tab. 1 Basic Information of Five WTPs in Z City

水厂	设计规模/ ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$)	运行周期/ 年	预臭氧投加量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	主臭氧投加量/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	空床接触时间/ min	反冲洗强度/ ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$)	原水平均 COD_{Mn} / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
DH 水厂	14 万	6	0.9	0.5	11	55(气冲), 25(水冲)	2.90(1.82~4.14)
PT 水厂	4 万	7	0.75	0.63	10	55(气冲), 25(水冲)	2.55(2.11~2.99)
LC 水厂	12 万	12	0.8	0.5	11	55(气冲), 17(水冲)	2.90(2.43~3.36)
DB 水厂	8 万	5	1.0	0.8	12.44	55(气冲), 17(水冲)	2.95(2.69~4.19)
XGT 水厂	5 万	7	-	0.8	12	55(气冲), 25(水冲)	4.10(3.84~4.21)

注:原水平均 COD_{Mn} 中括号内数值为原水中 COD_{Mn} 质量浓度范围

水处;其他 4 座水厂采样点为 BAC 池进水和出水位置。水样的采集方法和保存方法依据《生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存》(GB/T 5750.2—2006)。采集各水厂反冲洗后上部 10~30 cm 处的活性炭样本,其中 LC 水厂上层活性炭采自 10~30 cm 处,下层活性炭采自 30~50 cm 处,活性炭样本采集后保存在 4 °C 的冰箱中备用。

2.2.2 臭氧活性炭工艺处理性能分析

采用三维荧光光谱分析各水厂臭氧活性炭工艺对于不同有机物组分的去除情况。三维荧光光谱分析采用岛津荧光光度仪(RF-6000),激发波长(E_x)为 200~420 nm,扫描步长为 5 nm;发射波长(E_m)为 280~550 nm,扫描步长为 2 nm,扫描速度为 2 000 nm/min。待测水样过 0.45 μm 滤膜后注入四面透光的石英比色皿中进行测定。

采用荧光区域积分法将三维荧光光谱图划分为 5 个不同的积分区域,并分别计算各采样点不同积分区域的标准体积以及占比,并采用相关的荧光光谱特征参数对有机物进行表征^[17-20]。

2.3 分析方法

2.3.1 尺寸排阻色谱分析

取 10 g 活性炭浸泡在超纯水中 24 h,随后取上清液采用尺寸排阻色谱(SEC)和多种检测器协同,同步测定荧光信号、紫外信号、有机碳与有机氮,对活性炭吸附的有机物组分进行分析^[21-22]。

2.3.2 微生物检测

取 10 g(湿重)活性炭置于 250 mL 无菌锥形瓶中,加入 100 mL 超纯水,超声 20 s,后置于 25 °C 恒

温摇床用 150 r/min 的转速摇动 30 min,取上清液 25 mL 左右装入无菌的离心管中^[23]。后续 DNA 的提取及高通量测序工作由上海派森诺生物科技有限公司完成。获取样本在各分类水平上的组成情况,并对微生物的多样性进行分析。

2.3.3 活性炭表征

活性炭的碘吸附值测定参考《煤质颗粒活性炭试验方法 碘吸附值的测定》(GB/T 7702.7—2008)。BET 比表面积和孔径分布采用全自动比表面和微孔孔径分析仪(AUTOSORB-IQ2-MP)进行测定。表面形态采用扫描电镜进行观测。粒度分布测定主要参考《煤质颗粒活性炭试验方法 粒度的测定》(GB/T 7702.2—1997),采用 10、20、40、50、60 目的筛网在振筛机上进行筛分,测定各筛层的质量占总质量的百分比,并将其作为各活性炭试样的粒度分布。

3 结果与讨论

3.1 水厂现行臭氧活性炭工艺处理性能分析

5 座水厂不同积分区域的标准体积以及占比如表 2 和图 1 所示。对于 LC 水厂而言,经过臭氧处理后,各个荧光区域的荧光强度均有不同程度的降低,其中腐植酸类物质、富里酸类物质、芳香蛋白类物质 II、溶解性微生物代谢产物的荧光强度均有明显的下降,芳香蛋白类物质 I 小幅下降。从各种类的有机物所占的比例来看,经过臭氧处理后,腐植酸类物质所占的比例有所下降,芳香蛋白类物质 I 占比有所升高。但是,活性炭池出水中的腐植酸类物质、溶解性微生物代谢产物、芳香蛋白类物质 II 表现明显

的荧光强度。从 5 个荧光区域积分的标准体积来看,相较于采样点 1 和采样点 2 而言均有明显升高,溶解性微生物代谢产物、芳香蛋白类物质 I 和 II 均高于臭氧接触池进水,腐植酸类物质和富里酸类物质与臭氧接触池进水接近,总荧光区域标准体积高

于臭氧接触池进水。以上数据说明,当 LC 水厂活性炭池微生物代谢活性较强时,活性炭池出水中由于微生物活动而产生的代谢产物和腐植酸类物质含量高,最终导致活性炭出水总荧光强度高于臭氧接触氧化池进水。

表 2 荧光区域积分标准体积
Tab. 2 Integration Standard Volume of Fluorescence Regional

采样点	芳香蛋白类物质 I	芳香蛋白类物质 II	富里酸类物质	溶解性微生物代谢产物	腐植酸类物质	总计
LC 水厂前砂池出水	3 692 363.40	3 441 279.60	2 718 353.53	1 892 720.04	5 396 478.88	17 141 195.46
LC 水厂采样点 1	2 790 077.40	1 956 101.40	1 680 251.22	1 015 879.87	2 623 167.31	10 065 477.20
LC 水厂采样点 2	3 373 504.20	1 958 952.60	1 431 959.23	1 025 995.34	2 425 282.09	10 215 693.47
LC 水厂 BAC 池出水	4 475 493.00	4 514 340.60	2 148 550.32	2 906 250.12	4 749 702.39	18 794 336.43
DB 水厂 BAC 池进水	28 809.00	222 571.80	443 892.71	1 026 362.12	2 181 156.70	3 902 792.32
DB 水厂 BAC 池出水	15 444.00	135 194.40	345 515.82	959 240.12	3 457 157.08	4 912 551.42
DH 水厂 BAC 池进水	0.00	0.00	6 254.47	214 119.53	679 081.76	899 455.76
DH 水厂 BAC 池出水	0.00	0.00	5 695.41	234 018.53	699 172.94	938 886.88
PT 水厂 BAC 池进水	0.00	0.00	0.00	104.82	0.00	104.82
PT 水厂 BAC 池出水	0.00	0.00	160 904.12	89 746.41	1 236 419.22	1 487 069.75
XGT 水厂 BAC 池进水	331 749.00	2 892 364.20	3 194 060.29	3 844 595.12	14 386 556.68	24 649 325.29
XGT 水厂 BAC 池出水	50 905.80	785 802.60	1 237 878.53	1 781 458.41	6 559 846.19	10 415 891.53

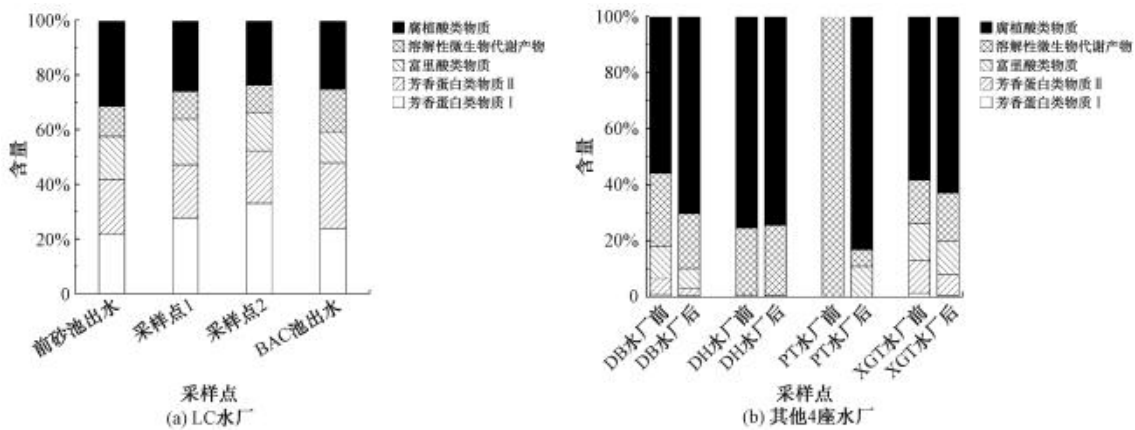


图 1 不同积分区域的占比

Fig. 1 Proportion of Different Integral Regions

对于 DB 水厂来说,经过活性炭池后,芳香蛋白类物质、富里酸类物质都有较为明显的下降,但是腐植酸类物质增加较为明显,其总荧光强度有所上升。对于 DH 水厂来说,其荧光强度较低,与其原水有机物含量较少的情况较为吻合,经过活性炭池后,各组分的含量和强度变化较小,说明当进水中有机物含量较低时,活性炭池的去除效果可能也会受到影响。

对于 PT 水厂来说,其进水中各有机物组分荧光强度极低,经过活性炭池后,富里酸类物质、溶解性微生物代谢产物和腐植酸类物质的荧光强度增加较为明显。XGT 水厂进水中的总荧光强度显著高于其他 4 个水厂,这与 XGT 水厂原水水质较差和臭氧投加情况(预臭氧未投加)相符合,经过活性炭池后,各组分的荧光强度显著下降,但是活性炭出水中的

总荧光强度依然较高,对于后续的工艺可能带来较大的影响。

三维荧光光谱特征参数如表 3 所示,其中 LC 水厂每个采样点腐殖化指数(HIX) < 4,腐殖化程度较低,以自生源为主。与 LC 水厂不同的是, DB 水厂和 XGT 水厂 BAC 池出水的 HIX 指数增加,说明其腐殖化程度有所增加。LC、XGT 水厂荧光指数(FI) > 1.9,说明这 2 个水厂的溶解性有机物(DOM)具有强自生源贡献特征。同样地, LC、DH、DB、XGT 水厂的自生源指数(BIX)大多在 0.8 左右,说明其自生源贡献较多,而 PT 水厂的自生源贡献较少。

表 3 三维荧光光谱特征参数
Tab. 3 Characteristic Parameters of 3D-EEM Images

采样点	FI	HIX	BIX
LC 水厂前砂池出水	2.22	2.34	0.85
LC 水厂采样点 1	2.42	1.70	0.81
LC 水厂采样点 2	2.50	1.61	0.79
LC 水厂 BAC 池出水	2.24	1.01	0.68
DB 水厂 BAC 池进水	2.33	2.12	0.81
DB 水厂 BAC 池出水	1.69	4.20	0.70
DH 水厂 BAC 池进水	0.00	0.00	0.80
DH 水厂 BAC 池出水	0.00	0.00	0.82
PT 水厂 BAC 池进水	0.00	0.00	0.00
PT 水厂 BAC 池出水	0.54	0.00	0.52
XGT 水厂 BAC 池进水	2.31	4.82	0.79
XGT 水厂 BAC 池出水	2.21	5.41	0.78

注:(1)FI 为荧光指数,用于表征 DOM 的内源和外源贡献特征;(2)HIX 为腐殖化指数,用于表征腐殖化程度;(3)BIX 为自生源指数,用于表征 DOM 的自生源贡献程度

3.2 活性炭的表征与失效风险评价

3.2.1 活性炭吸附容量表征

碘值和 BET 的测试结果如表 4 所示,从测试结果来看,LC 水厂上层活性炭和下层活性炭的 BET 比表面积较为接近,没有明显差别,下层活性炭的 BET 比表面积和总孔容略大于上层活性炭,平均孔径则略小于上层活性炭。DH 水厂活性炭的 BET 比表面积最大,达 602.10 m²/g,t-Plot 方法计算的微孔面积也达到了 353.99 m²/g,远高于其他水厂,这也意味着目前而言 DH 水厂活性炭相较于其他水厂具有更大的吸附容量,这与 DH 水厂的活性炭平均孔径小、总孔容大有关,也与 DH 水厂活性炭池的处理

效果相一致。相反,DB 水厂平均孔径最大,BET 比表面积最小,微孔面积和体积远低于其他水厂,这意味着 DB 水厂活性炭吸附容量有限。PT 水厂 BET 比表面积较低,t-plot 方法计算得到的微孔体积和外表面积均处于较低的水平,说明 PT 水厂活性炭的吸附容量也较低。相较而言,XGT 水厂 BET 比表面积较高,平均孔径小,仍具有一定的吸附容量。各水厂碘吸附值的情况与 BET 比表面积具有很好的相关性,就目前而言,DB、PT、LC 水厂的活性炭剩余吸附容量都较低,当水质变化较大时可能存在处理效果不佳的情况。而且,上海市《净水厂用煤质颗粒活性炭选择、使用及更换技术规范》(DB 31/T 451—2021)给出的净化水用煤质颗粒活性炭技术指标要求颗粒活性炭的 BET 比表面积应 ≥ 950 m²/g,碘吸附值应 ≥ 950 mg/g。从这一角度来分析,5 座水厂的活性炭的碘吸附值和 BET 比表面积均低于规范的技术指标要求,DB、PT、LC 水厂的碘值和 BET 比表面积与新炭相比显著降低,存在较大的失效风险。从年平均衰减速率的角度来看,DB、PT、XGT 水厂 BET 比表面积和碘值的衰减速率高于 LC 水厂和 DH 水厂,可能导致其活性炭池的运行周期缩短。

3.2.2 活性炭扫描电镜

各水厂扫描电镜情况如图 2 所示,从观测结果来看,PT、DB 两水厂孔径较大,在活性炭表面附着有藻类(以硅藻为主),存在一定的堵塞问题。DH 水厂的孔隙结构较为清晰,孔径小,这与 BET 测试结果相一致。XGT 水厂活性炭上具有较多的微生物,孔隙结构也较为明显。LC 水厂样品在反冲洗之前采集,因而在活性炭表面可以观测到较为明显的堵塞情况,在扫描电镜下较难观测到内部孔隙结构。相较而言 DH 水厂孔隙结构发达,孔堵塞的程度最轻,这与 DH 水厂 BET 和碘吸附值的测试结果具有较好的一致性。

3.2.3 活性炭吸附有机物成分的表征

根据保留时间将有机物分为 5 种组分,分别为生物聚合物(保留时间在 24 min 左右,分子量 > 30 kDa,由微生物代谢产生,主要包括大分子蛋白、多糖等物质)、腐殖质(保留时间在 37 min 左右,分子量在 1.9~2.5 kDa,主要来自于动植物死亡分解、木质素等)、腐殖质分解产物(保留时间在 40 min 左右,分子量为 1.2 kDa,腐殖质在光照、较高温等

表 4 碘吸附值和 BET 测试结果

Tab. 4 Test Results of Iodine Adsorption Value and BET

项目	LC 水厂上层	LC 水厂下层	DH 水厂	XGT 水厂	PT 水厂	DB 水厂	新炭
BET 比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	78.59	96.17	602.10	130.44	16.41	4.96	$\geq 950^{[14]}$
BET 年平均衰减速率/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$)	72.62	71.15	57.98	117.08	133.37	189.01	-
碘吸附值/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)	332.08	354.82	551.08	400.36	286.28	270.27	$\geq 950^{[14]}$
碘值年平均衰减速率/($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{a}^{-1}$)	51.49	49.60	66.49	78.52	94.82	135.86	-
总孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.095 1	0.113 0	0.375 0	0.105 0	0.036 3	0.017 8	-
平均孔径/nm	4.84	4.70	2.49	3.22	8.86	14.32	-
t-Plot 微孔体积/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.012	0.015	0.160	0.036	0.002	0.000	-
t-Plot 微孔面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	27.36	34.80	353.99	81.91	4.50	0.95	-
t-Plot 外表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	51.23	61.37	248.11	48.53	11.91	4.01	-

注:假定新炭的 BET 比表面积和碘吸附值分别为 $950 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 950 mg/g ,以计算各水厂的年平均衰减速率

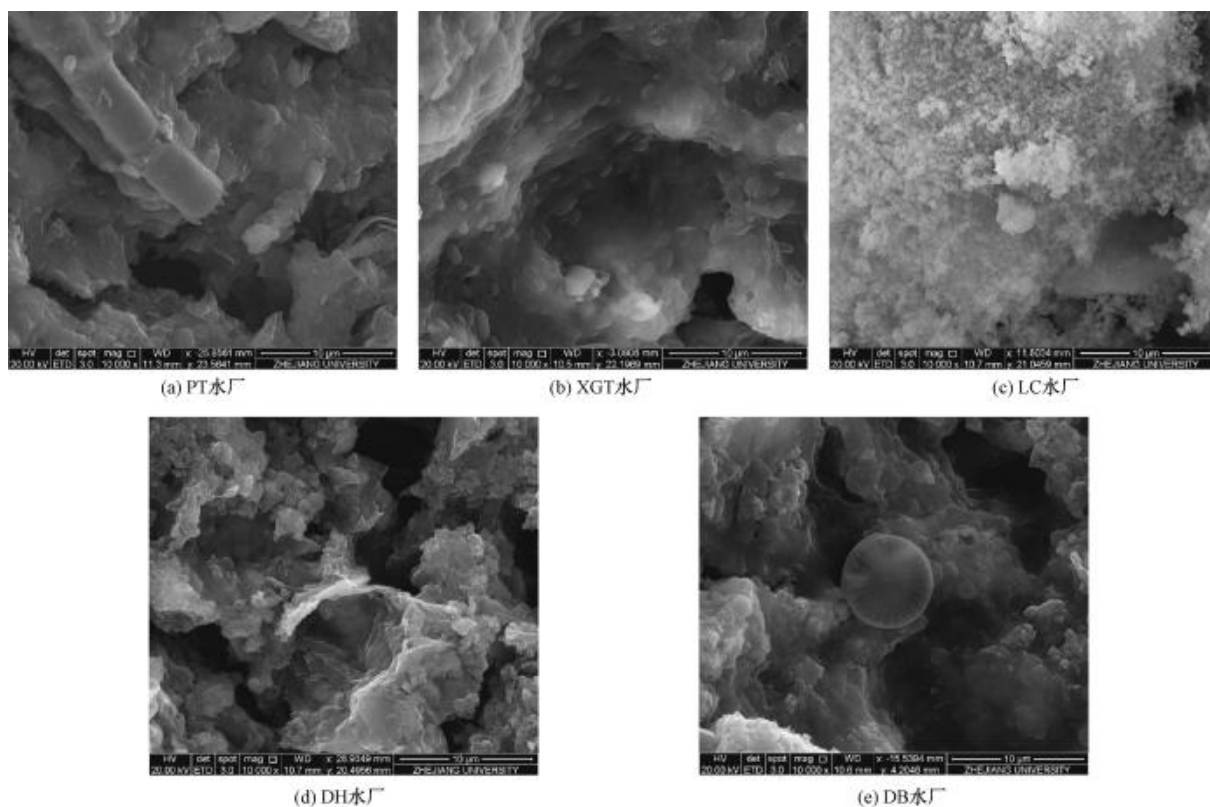


图 2 5 座水厂活性炭扫描电镜图

Fig. 2 SEM Images of Five WTPs

情况下会发生部分分解,这部分称为腐殖质分解产物,在地表水上广泛存在)、小分子酸(保留时间在 46 min 左右,分子量为 0.64 kDa,主要指水中的一元脂肪酸,如甲酸、乙酸等)和小分子中性物质(保留时间在 50 min 之后,分子量 $<0.4 \text{ kDa}$,包括小分子的氨基酸、醛类、醇类物质,以及小分子微生物代

谢产物等)^[22]。为了对比长期运行的 BAC 与运行周期较短的 BAC 在吸附物质上的区别,选取 Z 市 5 座水厂、运行情况良好的 JX 水厂 1 期、JX 水厂 3 期活性炭,分别表征活性炭吸附的有机物成分,各组分的定量分析及占比如图 3 所示。从有机物的组成上来看,无论是 1 月还是 2 月,各水厂活性炭吸附的有

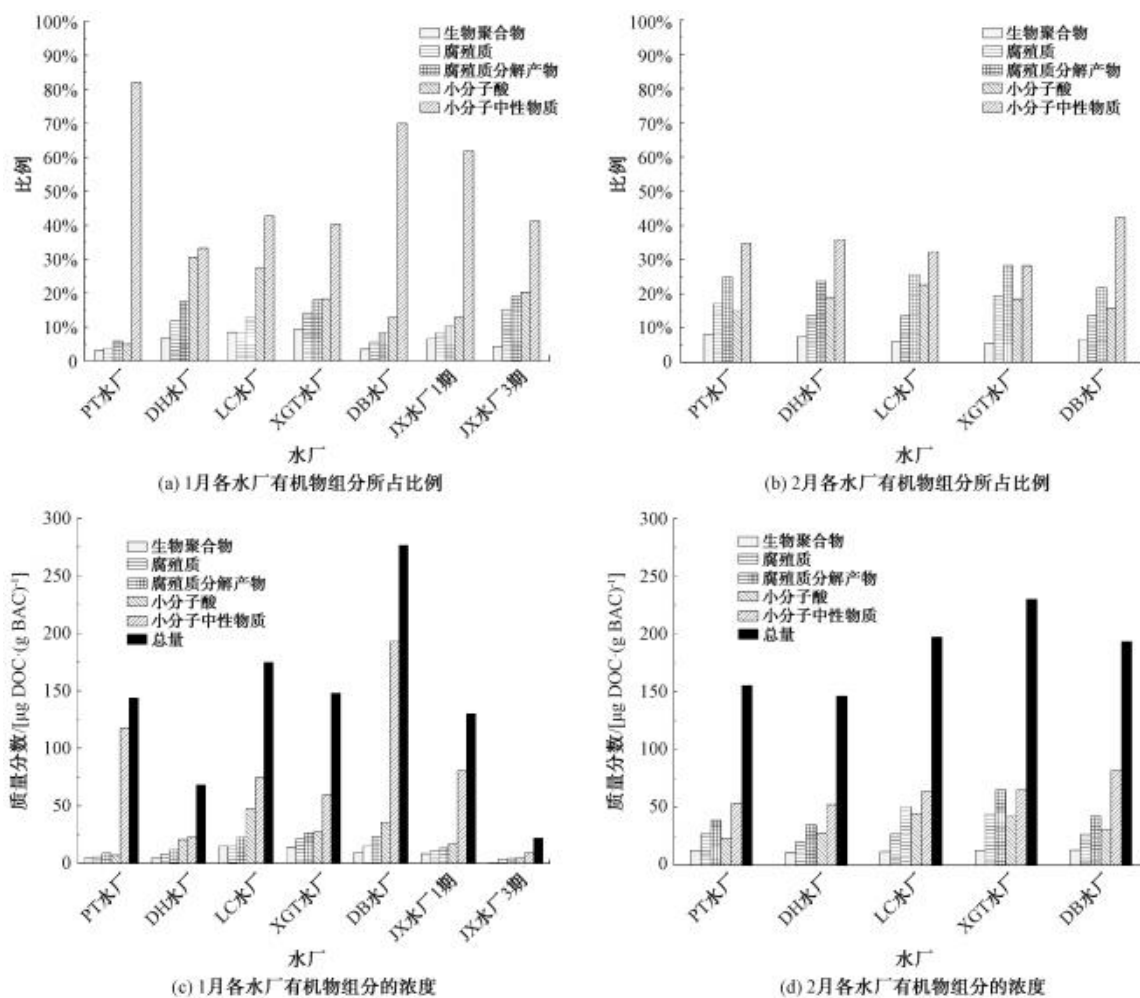


图3 5座水厂活性炭吸附的有机物定量分析

Fig. 3 Quantitative Analysis of Organic Matter Adsorbed by BAC in Five WTPs

物中小分子中性物质所占的比例都最高。在1月,各水厂有机物组中小分子中性物质所占的比例最高,在33.29%~82.03%(PT最高,DH最低);小分子酸次之,占比在5.06%~30.59%。1月各水厂小分子酸和小分子中性物质占比之和均在60%以上,而腐殖质、生物聚合物和腐殖质分解产物的含量均在20%以下。在2月,各水厂小分子中性物质的占比在28.22%~42.23%,相较于1月有所下降,但仍然是5种有机物组中含量最高的。与1月不同,2月腐殖质分解产物的含量均在20%以上,超过了小分子酸的含量,在有机物组中占比居第2位,各组分的比例相较于1月更加均衡。需要指出的是,无论是1月还是2月,活性炭中的有机物均以小分子量的有机物为主,一方面说明了活性炭中微生物代谢的活性较强;另一方面也代表着活性炭出水

中也可能含有较多的小分子有机物,因为相较于大分子有机物,小分子有机物更容易突破活性炭的屏障作用而进入下级处理工艺中,这一点在LC水厂的三维荧光数据中得到了印证。

从有机物的浓度上来看,1月DB水厂活性炭中有机物质量浓度最高,达到了276.24 µg DOC/(g BAC),其次是LC水厂,达174.72 µg DOC/(g BAC),XGT、PT、JX水厂1期有机物含量相接近,DH、JX水厂3期有机物含量较低。而在2月,XGT水厂有机物质量浓度最高,达229.99 µg DOC/(g BAC),相较于1月有了明显的增加。LC、DB水厂有机物质量浓度较接近,在200 µg DOC/(g BAC)左右,DB水厂的有机物含量相较于1月下降较明显,而LC水厂则有所上升。PT水厂在1月和2月的有机物含量大致相当,而DH水厂在2月

有机物含量则上升较明显,尽管在2月DH水厂活性炭中的有机物含量仍然是5个水厂中最低的。这些数据表明,Z市水厂活性炭中的有机物浓度和比例变化较大,活性炭中的有机物情况与活性炭进水的的水质变化、微生物代谢活动以及反冲洗程序息息相关,且活性炭中的有机物变化也与活性炭处理效果的变化具有内在的相关性。

3.2.4 活性炭的微生物情况

对活性炭表面的生物膜进行了基因测序,其

中门和属的情况如图4所示。从属分类来看,变形菌门(Proteobacteria)在所有的水厂中都是最有优势的细菌门,占据的比例在42.65%(JX水厂1期)~77.5%(DB水厂)。除此之外,酸杆菌门(Acidobacteria, 5.57%~23.62%)、拟杆菌门(Bacteroidetes, 1.19%~9.19%)、蓝藻门(Cyanobacteria, 0.29%~8.46%)和绿弯菌门(Chloroflexi, 0.67%~16.91%)在水厂活性炭池中也有较多的分布。

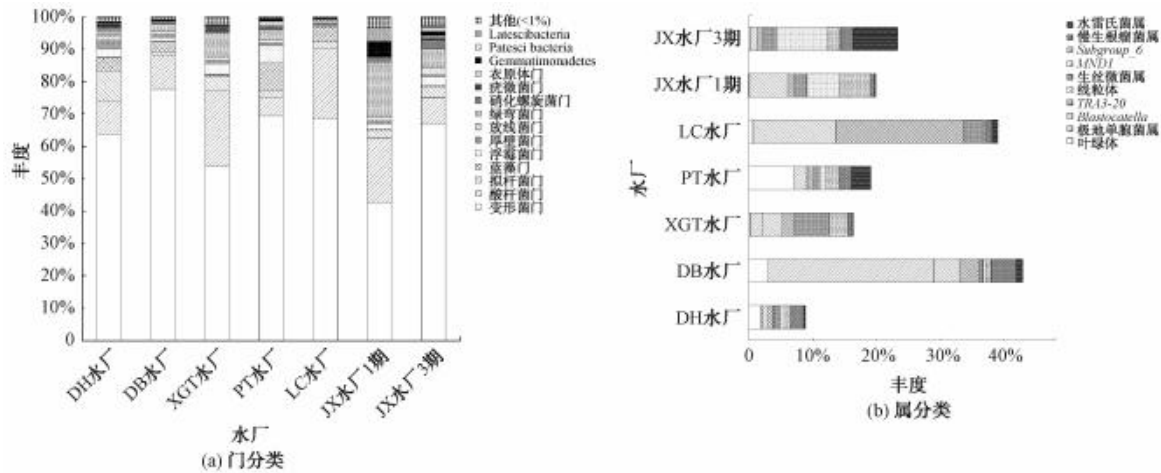


图4 微生物分类

Fig. 4 Microbial Taxonomy

从属的水平上来说,与其他水厂相比,DH、DB、PT水厂含有较多的叶绿体(Chloroplast, 分别占2%、3%、7%),与扫描电镜下观察到藻类情况相吻合。极地单胞菌属(Polaromonas)则在DB水厂有较高的丰度,达到了26%,而在其他水厂所占的比例则较低。对于LC水厂来说,Blastocatella(属于酸杆菌门)和TRA3-20(属于变形菌门)的丰度远高于其他菌属,而且这两菌属的细菌在其他水厂所占的比例明显更低。此外,慢生根瘤菌(Bradyrhizobium)在各水厂中均有一定的分布,这种细菌可将硝态氮还原为氨氮,还可能产生大量的胞外聚合物(EPS)^[24]。

α多样性的情况如表5所示,Chao1和Observed species代表了微生物丰富度,其数值越大,微生物丰富度越大;Shannon和Simpson代表了微生物的多样性,其数值越大,微生物多样性越大。从Z市5座水厂和JX水厂的对比来看,无论是微生物丰富度还是多样性,Z市的水厂都要小于JX水厂。从Z市水

厂的横向对比来看,XGT水厂的微生物丰富度和多样性要明显高于其他水厂,这可能与XGT水厂原水有机物含量高以及臭氧的投加情况有关。XGT水厂相对丰富的微生物种类以及较大的活性炭BET比表面积使得XGT水厂的处理效果较好。DB、DH水厂的微生物丰富度接近,但是DH水厂的微生物多样性更高,加之DH水厂远高于其他水厂活性炭的BET比表面积以及更小、更发达的孔隙结构,使得DH水厂的处理效果要优于其他4个水厂。对于PT水厂而言,其微生物多样性和丰富度仅次于XGT水厂,但是PT活性炭吸附的有机物中小分子有机物所占的比例很高(尤其在1月,小分子中性物质和小分子量酸占比之和达87.09%),加之PT水厂活性炭剩余吸附容量较低,活性炭池出水中可能存在小分子有机物。对于LC水厂而言,其微生物多样性和丰富度在Z市5座水厂中水平最低,换句话说LC水厂微生物群落结构更加简单,应对进水水质变化的能力也可能低于其他水厂,这可能是造成

LC 水厂臭氧活性炭工艺去除效果波动较大的原因。LC 水厂丰度显著高于其他水厂的 *Blastocatella* 菌属 (属于酸杆菌门) 和 *TRA3-20* 菌属 (属于变形菌门) 则可能与 LC 水厂活性炭出水中含量较高的微生物代谢产物有关。

表 5 α 多样性
Tab. 5 Alpha Diversity

水厂	Chao1	Shannon	Simpson	Pielou_ evenness	Observed species
DB 水厂	2 075. 26	6. 84	0. 95	0. 63	1 973. 4
DH 水厂	2 074. 41	7. 93	0. 98	0. 73	1 895. 2
PT 水厂	2 574. 14	8. 20	0. 98	0. 73	2 359. 7
LC 水厂	1 815. 98	6. 17	0. 94	0. 58	1 648. 9
XGT 水厂	3 734. 76	9. 43	0. 99	0. 79	3 719. 7
JX 水厂 1 期	4 154. 38	9. 52	0. 99	0. 79	4 081. 0
JX 水厂 3 期	3 002. 05	9. 10	0. 99	0. 80	2 718. 8

注: (1) Chao1 指数越高, 代表群落的丰富度越高; (2) Shannon 或 Simpson 指数值越高, 代表群落的多样性越高; (3) Pielou_ evenness 指数代表群落的均匀度; (4) Observed species 表示检测到的物种数

BAC 池进水有机物浓度和组成的差异同样会对微生物的生长和种类产生较大的影响。XGT 水厂进水中的有机物浓度高于其他 4 个水厂, 丰富的有机物来源有利于微生物的生长和代谢活动, 因而 XGT 水厂活性炭池微生物群落的丰富度和多样性均较高。对于 PT、DH、DB 这 3 座水厂来说, 其进水有机物的浓度较低, 以腐植酸类物质为主, 因而微生物群落的丰富度和多样性低于 XGT 水厂。

对于长期运行的 BAC 池而言, 生物降解是 BAC 池去除有机物最主要的途径^[7]。对于 LC 水厂而言, 经活性炭池处理后其微生物代谢产物明显升高, 说明 LC 水厂生物降解的作用较强, 因而活性炭中小分子物质的比例也较高。XGT 水厂的微生物群落结构较为复杂, 因而 XGT 水厂也具备较强去除有机物的能力, 这一点从各组分有机物含量经 XGT 水厂活性炭池处理后均明显降低可以看出。对于 PT、DH、DB 水厂而言, 由于其活性炭池进水有机物浓度相对较低, 微生物群落也较为简单, 因而其生物降解的能力低于 LC 和 XGT 水厂。另外, 虽然微生物的活性对于长期运行的 BAC 池的运行效果有较大的影响, 但是前文的分析也表明过强的微生物代谢活动也可能导致 BAC 池出水的微生物代谢产物和腐植酸类物质含量增加, 单纯从微生物

活性的角度并不足以说明活性炭池存在失效的风险, 因而微生物活性可能不宜作为失效风险评价的关键指标。

从致病菌和产嗅菌的分布情况来看 (表 6), 5 座水厂活性炭池中致病菌的含量少, 值得注意的是, DH、PT 水厂中军团菌的含量相对而言较高。从产嗅菌的情况来看, 鞘脂单胞菌科细菌在各水厂均有一定量的分布, 黄杆菌属在 DH、PT 水厂丰度相对较高。

3. 2. 5 活性炭的粒度分布情况

5 座水厂的粒度分布情况如图 5 所示, 从粒度分布的情况来看, LC、PT、DB 水厂小粒度的活性炭 (<0. 450 mm) 占比均在 10% 及以上。根据《煤质颗粒活性炭 净化水用煤质颗粒活性炭》(GB/T 7701. 2—2008) 的相关要求, 使用 12×40 目的筛网进行筛分, 0. 450~1. 600 mm 粒度的活性炭占比应大于 90%, 小于 0. 450 mm 以及大于 1. 6 mm 粒度的活性炭的占比均应在 5% 以下。从这一角度分析, PT、LC、DB 水厂的活性炭已不满足粒度要求, 尤其是 PT 和 LC 上层, 小粒度的活性炭占有很大的比例 (占比分别为 42. 1% 和 45. 5%), 活性炭的强度可能较小, 容易出现粉化和破碎的情况, 降低净化效果, 增大活性炭池的水头损失^[25]。相较而言, DH、XGT 水厂活性炭粒度较大, 满足标准中的相关要求。5 座水厂粒度分布的情况与各水厂的 BET 和碘值测试结果有较好的符合度。各水厂的失效风险对比如表 7 所示, LC、PT、DB 水厂活性炭可能面临较大的失效风险, 而 DH、XGT 水厂的失效风险相对较小。对比各水厂活性炭池的运行周期可以发现, BAC 池运行超过 7 年后, 存在失效的风险可能增大。推荐将 BET 比表面积、碘值和粒度分布作为失效风险评价的关键指标。

3. 3 优化措施

对于存在失效风险的活性炭池而言, 可以采用更换部分活性炭或者强化反冲洗等措施以提高活性炭池的运行效果。

3. 3. 1 部分更换活性炭

Moona 等^[10]更换了活性炭池顶部 1/10 床高的饱和 BAC, 并使得更换后的新炭与旧炭充分混合, 研究表明, 部分更换活性炭后有机物的去除效果可以得到改善, 能在短期内应对较高的 NOM

表6 (机会)致病菌和产嗅菌
Tab. 6 (Opportunistic) Pathogenic Bacteria and Odor Production Bacteria

细菌	DH 水厂	DB 水厂	XGT 水厂	LC 水厂	PT 水厂
(机会)致病菌					
志贺氏菌属(<i>Shigella</i>)	0.060%	0.020%	0.000	0.010%	0.000
沙门氏菌属(<i>Salmonella</i>)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
结肠炎耶尔森杆菌(<i>Yersinia enterocolitica</i>)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
霍乱弧菌(<i>Vibrio cholerae</i>)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
副溶血弧菌(<i>Vibrio parahaemolyticus</i>)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
泛菌属(<i>Pantoea</i>)	0.030%	0.050%	0.000	0.000	0.000
沙雷氏菌属(<i>Serratia</i>)	0.004%	0.006%	0.010%	0.000	0.007%
绿脓杆菌(<i>Pseudomonas aeruginosa</i>)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
粪肠球菌(<i>Enterococcus</i>)	0.008%	0.006%	0.020%	0.000	0.000
分枝杆菌属(<i>Mycobacterium</i>)	0.006%	0.010%	0.020%	0.060%	0.020%
军团菌属(<i>Legionella</i>)	0.100%	0.003%	0.050%	0.030%	0.100%
产嗅菌					
类诺卡氏菌科(<i>Nocardioideae</i>)	0.003%	0.005%	0.000	0.001%	0.000
伪诺卡氏菌科(<i>Pseudonocardioideae</i>)	0.200%	0.100%	0.007%	0.010%	0.040%
鞘脂单胞菌科(<i>Sphingomonadaceae</i>)	1.000%	0.100%	5.000%	0.400%	3.000%
假单胞菌属(<i>Pseudomonas</i>)	0.040%	0.020%	0.010%	0.020%	0.010%
不动杆菌属(<i>Acinetobacter</i>)	0.100%	0.030%	0.020%	0.010%	0.003%
红球菌属(<i>Rhodococcus</i>)	0.030%	0.010%	0.000	0.005%	0.009%
分枝杆菌属(<i>Mycobacterium</i>)	0.006%	0.010%	0.020%	0.060%	0.020%
短状杆菌属(<i>Brachybacterium</i>)	0.007%	0.000	0.000	0.000	0.003%
黄杆菌属(<i>Flavobacterium</i>)	0.500%	0.020%	0.070%	0.100%	0.400%
微杆菌属(<i>Microbacterium</i>)	0.009%	0.000	0.000	0.010%	0.000

表7 5座水厂活性炭池的失效风险对比
Tab. 7 Comparison of Failure Risk of Activated Carbon Filter in Five WTPs

水厂	风险评价	失效风险
DB 水厂	BET 比表面积和碘吸附值小,小粒度活性炭占比高(10%),微生物群落结构较简单,运行效果存在波动(运行周期为5年)	大
DH 水厂	BET 比表面积和碘吸附值大,满足粒度要求,微生物群落结构较简单,运行效果较好(运行周期为6年)	较小
PT 水厂	BET 比表面积和碘吸附值小,小粒度活性炭占比高(42.1%),微生物群落结构较简单,有机物去除效果不佳(运行周期为7年)	大
LC 水厂	BET 比表面积和碘吸附值较小,小粒度活性炭占比高(上层为45.5%,下层为17.5%),微生物代谢活动较强,活性炭池出水微生物代谢产物和腐植酸类物质含量较高(运行周期为12年)	大
XGT 水厂	BET 比表面积和碘吸附值较大,满足粒度要求,微生物丰富度和多样性高,运行效果较好(运行周期为7年)	较小

负荷。戚聿秒^[26]对比了不同换炭模式对于有机物去除效果的影响,其研究表明当 BAC 柱中新炭与饱和旧炭的比例为 2:1 时可以取得最好的优化效果。陶辉等^[27]针对低温期有机物去除率低的 BAC 池的更换模式展开了研究,研究发现更换时新炭的比例越高,有机物的去除效果越好,但就经济和处理效果

的角度而言,更换 20% 新炭的换炭方式已经能够满足相关要求。

3.3.2 强化反冲洗

对于活性炭池而言,微生物代谢活动过强时可能会造成生物堵塞、水力性能下降等问题从而影响活性炭池的运行效果。采用氧化剂强化反冲洗的方

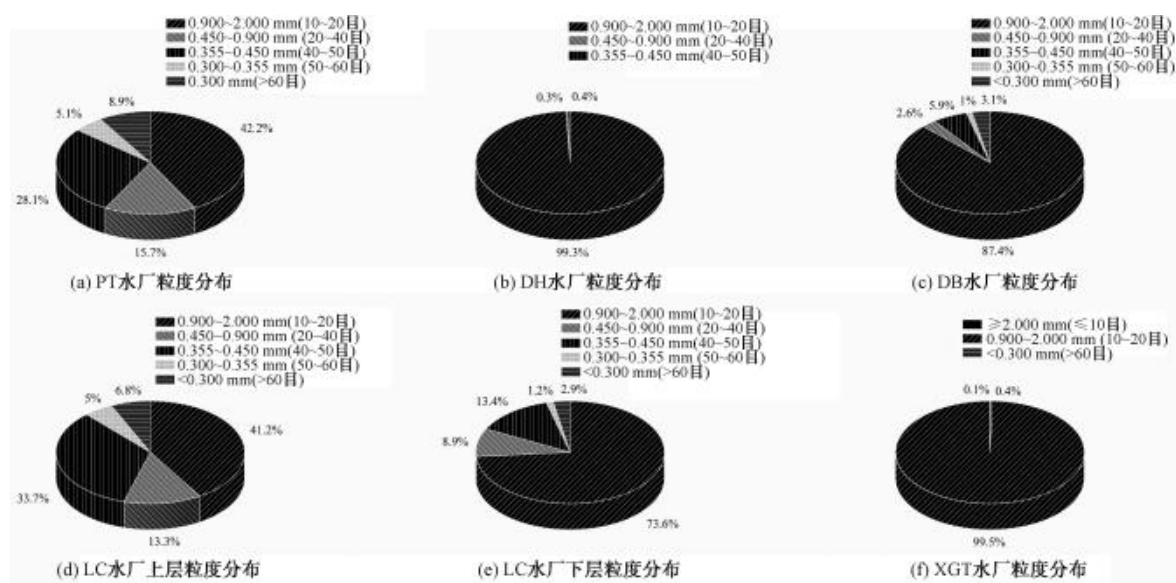


图5 5座水厂活性炭粒度分布

Fig. 5 Size Distribution of BAC in Five WTPs

式可以有效抑制微生物的过度增长,改善活性炭池的水力性能。Vera等^[28]研究发现在反冲洗水中投加氯、氯胺和过氧化氢等氧化剂可以有效防止生物堵塞现象的发生,而且不会对生物降解产生显著的影响。刘世婷^[29]总结认为反冲洗可以更新生物膜、清除积累的颗粒物,从而有利于提高活性炭池的微生物活性。

4 结论

通过对Z市5座水厂长期运行的BAC池水厂的失效风险评价得出的主要结论如下。

(1)5座水厂活性炭吸附的有机物主要为小分子量有机物,一方面说明了活性炭中微生物代谢的活性较强;另一方面也可能导致活性炭出水中含有较多的小分子有机物。荧光光谱分析也表明微生物代谢活动过强时可能导致BAC池出水的微生物代谢产物和腐植酸类物质含量增加。

(2)变形菌门在5座水厂中都是最有优势的细菌门,除此之外,酸杆菌门、拟杆菌门、蓝藻门和绿弯菌门在水厂活性炭池中也有较多的分布。5座水厂活性炭池中致病菌的含量很少,产嗅菌中鞘脂单胞菌科细菌在各水厂均有一定量的分布,黄杆菌属在DH、PT水厂丰度相对较高。

(3)LC、DB、PT水厂活性炭的吸附容量低,且小粒度的活性炭占有较大的比例,存在较大的失效风险。XGT水厂虽然能维持一定的处理效果,但是

进水有机物含量高,BAC池出水中的有机物含量仍然较高,可能给后序工艺带来考验。相较而言,DH水厂目前处理效果较好,具有较大的吸附容量,因而失效风险较低。

(4)碘值、BET比表面积和粒度分布可以作为判定活性炭池失效风险的关键指标,当活性炭池运行时间超过7年后,潜在的失效风险会增加。

参考文献

- [1] 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. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.097.
- [2] 朱建文. 杭州主城区饮用水深度处理的发展与实践 [J]. *净水技术*, 2022, 41(2): 168-173.
- [3] 沈恺乐, 邓慧萍, 沈冠杰. 浙江省某水厂臭氧活性炭深度处理工艺运行效果分析 [J]. *给水排水*, 2021, 57(7): 26-31.
- [4] 徐飏, 孙海平, 张刚, 等. 嘉兴饮用水处理技术的发展与回顾 [J]. *中国给水排水*, 2021, 37(2): 7-11.
- [5] 王雅茹, 崔小东, 王薪清. 臭氧-生物活性炭技术在水深度处理中的应用进展 [J]. *河南化工*, 2020, 37(6): 4-6.
- [6] BASU O D, DHAWAN S, BLACK K. Applications of biofiltration in drinking water treatment-A review [J]. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, 2016, 91(3): 585-595. DOI: 10.1002/jctb.4860.

(下转第70页)

- Lead-Zinc mine tailings [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 301: 531–537. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2015.09.023.
- [10] AHMED T, NOMAN M, IJAZ M et al. Current trends and future prospective in nanoremediation of heavy metals contaminated soils: A way forward towards sustainable agriculture[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2021, 227: 112888. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2021.112888.
- [11] 聂欣, 陈祁, 郑世元, 等. 煤基失效生物活性炭热再生过程行为特性研究[J]. *煤炭学报*, 2021, 46(s2): 1050–1057.
- [12] 刘嘉琪, 胡侃, 庄星宇, 等. 自来水厂失效生物活性炭再生技术研究及应用分析[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(10): 25–31.
-
- (上接第 64 页)
- [7] 肖倩. 长期运行生物活性炭滤池滤料性能变化与失效因素分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [8] 王昊宇. 臭氧氧化工艺对饮用水中溴代消毒副产物生成的影响[D]. 北京: 清华大学, 2013.
- [9] MORENO-CASTILLA C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials [J]. *Carbon*, 2004, 42(1): 83–94. DOI: 10.1016/j.carbon.2003.09.022.
- [10] MOONA N, MURPHY K R, BONDELIND M, et al. Partial renewal of granular activated carbon biofilters for improved drinking water treatment [J]. *Environmental Science: Water Research and Technology*, 2018, 4(4): 529–538. DOI: 10.1039/C7EW00413C.
- [11] 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. DOI: 10.1016/j.watres.2010.08.039.
- [12] 张易峰, 陈洪斌, 李坤. 净水厂生物活性炭滤池生物泄漏的调控技术述评[J]. *水处理技术*, 2021, 47(1): 1–6.
- [13] 江苏省市场监督管理局. 城镇供水厂生物活性炭失效判别和更换标准: DB 32/T 4245—2022[S]. 北京: 中国标准出版社, 2022.
- [14] 上海市市场监督管理局. 净水厂用煤质颗粒活性炭选择、使用及更换技术规范: DB 31/T 451—2021[S]. 北京: 中国标准出版社, 2021.
- [15] 张雪, 蒋福春, 林涛. 南方某水厂活性炭滤池滤料更换评价及管理应用[J]. *净水技术*, 2019, 38(7): 89–95, 120.
- [16] 马仁杰, 倪佳豪, 王盛, 等. 青草沙水源水厂生物活性炭滤池滤料更换的思考[J]. *净水技术*, 2021, 40(s1): 57–59, 264.
- [17] STEDMON C A, BRO R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: A tutorial; Fluorescence-PARAFAC analysis of DOM [J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(11): 572–579. DOI: 10.4319/lom.2008.6.572.
- [18] COBLE P G. Marine optical biogeochemistry: The chemistry of ocean color [J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 402–418. DOI: 10.1021/cr050350+.
- [19] 王姝, 秦纪洪, 谢冰心, 等. 川西高寒土壤 DOM 荧光特征研究[J]. *四川农业大学学报*, 2020, 38(3): 280–289, 298.
- [20] 高连敬, 杜尔登, 崔旭峰, 等. 三维荧光结合荧光区域积分法评估净水厂有机物去除效果[J]. *给水排水*, 2012, 48(10): 51–56.
- [21] KOROTTA-GAMAGE S M, SATHASIVAN A. Potential of a biologically activated carbon treatment to remove organic carbon from surface waters [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2017, 124: 82–90. DOI: 10.1016/j.ibiod.2017.05.025.
- [22] ZHANG W, LI L, WANG D, et al. Characterizing dissolved organic matter in aquatic environments by size exclusion chromatography coupled with multiple detectors [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1191: 339358. DOI: 10.1016/j.aca.2021.339358.
- [23] 郭建宁, 陈磊, 张锡辉, 等. 臭氧/陶瓷膜对生物活性炭工艺性能和微生物群落结构影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(3): 697–704.
- [24] GERRITY D, ARNOLD M, DICKENSON E, et al. Microbial community characterization of ozone-biofiltration systems in drinking water and potable reuse applications [J]. *Water Research*, 2018, 135: 207–219. DOI: 10.1016/j.watres.2018.02.023.
- [25] 黄汗青, 吴婉华, 吴声达, 等. 水厂生物活性炭滤池炭滤料长期运行的性能变化及更换周期探讨[J]. *给水排水*, 2018, 54(5): 39–41.
- [26] 戚聿秒. 生物活性炭更换试验研究[D]. 济南: 山东建筑大学, 2017.
- [27] 陶辉, 厉彦辉, 周伟青, 等. 针对低温期有机物去除率低的生物活性炭更换探究[J]. *中国给水排水*, 2022, 38(9): 33–38.
- [28] VERA G A D, LAUDERDALE C, ALITO C L, et al. Using upstream oxidants to minimize surface biofouling and improve hydraulic performance in GAC biofilters [J]. *Water Research*, 2019, 148: 526–534. DOI: 10.1016/j.watres.2018.10.085.
- [29] 刘世婷. 消毒剂反冲洗对活性炭滤池有机物降解及微生物影响[D]. 北京: 清华大学, 2019.