

不同净水工艺对乙醛的控制效果研究

张春雷^{1,2}, 王丹², 王东升¹, 陈超³, 樊康平²

(1. 中国科学院生态环境研究中心环境水质学国家重点实验室, 北京 100085; 2. 北京市自来水集团水质监测中心, 北京 100192; 3. 清华大学环境科学与工程系, 北京 100084)

摘要:在实验室条件下研究了传统水处理工艺和粉末活性炭吸附、吹脱及臭氧氧化等几种常见应急净水技术对乙醛的处理效果,发现其对水中乙醛的控制效果不佳;活性炭对乙醛吸附效果不佳,导致滤池穿透时间极短,新炭也仅为 10 h 左右,不足以应对乙醛污染.微生物对乙醛降解作用显著,驯化后的生物活性炭滤池(BAC)13 min 内可将水中 1.5 mg/L 的乙醛降低到标准限值 0.05 mg/L 以下.水厂在用活性炭滤池中的微生物菌群实验条件下驯化时间约为 4~30 h,原有菌落成熟且稳定的活性炭需要的驯化、调整时间反而更长.通过抑制颗粒活性炭表面原微生物活性或人工投加驯化菌种可有效地将驯化时间从 30 h 左右缩短至 4 h 以下.

关键词:乙醛;粉末活性炭;颗粒活性炭;应急净水技术;生物降解

中图分类号:X52 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2011)03-0687-05

Abilities of Acetaldehyde Removal in Different Water-Treating Techniques

ZHANG Chun-lei^{1,2}, WANG Dan², WANG Dong-sheng¹, CHEN Chao³, FAN Kang-ping²

(1. State Key Laboratory of Environmental Aquatic Chemistry, Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085, China; 2. Water Quality Monitoring Center of Beijing Waterworks Group, Beijing 100192, China; 3. Department of Environmental Science & Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effect of acetaldehyde removal by several kinds of water-treating technologies is experienced in laboratory and the results reveal that traditional water-treating processes have hardly any useful results and the absorption of GAC does no better either for its efficiency depending on the GAC service time greatly and with a very short leakage time. However, the micro-biological degradation process in the BAC filter can consume more than 95% acetaldehyde in 13 minutes when the biomass has been fully acclimatized. The acclimation process usually lasts 4-30 h under field conditions depending on the stabilization and maturity of the original biomass on the carbon but can be shortened remarkably by means of inhibiting the activity of existing biomass or artificially inoculating acclimatized microbe.

Key words: acetaldehyde; powder activated carbon (PAC); granule activated carbon (GAC); emergent water-treating technology; biodegradation

乙醛是一种工业上广泛应用的化学物质,具有一定的毒性^[1],其产生和残留的废弃物会对环境水体产生污染,并有可能影响到人们的饮用水安全^[2,3].因此地表水环境质量标准(GB 3838-2002)的特定项目中包含了对饮用水源地乙醛的控制标准,规定其最高浓度值不得超过 0.05 mg/L^[4].当前针对乙醛对人体危害及控制技术的研究多集中于空气污染领域^[5,6],与之相应的给水处理领域关于乙醛污染的应对措施和处理技术鲜见报道.

本研究比较了臭氧预氧化、粉末活性炭、曝气吹脱等几种常见应急处理手段,常规处理工艺以及生物活性炭深度处理工艺对水中乙醛的处理效果,并在此基础上对活性炭表面原有微生物菌落活性和构成进行了人工干预,以期能够建立和完善针对乙醛污染有效的水处理技术手段.

1 材料与方法

1.1 化学试剂及设备

乙醛(GR),上海晶纯试剂有限公司.粉末活性炭来自山西新华炭厂,碘值不低于 900 mg/g,亚甲蓝吸附值不低于 180 mg/g,90%通过 200 目方孔筛.新颗粒活性炭 A 来自宁夏太西活性炭厂,碘值不低于 900 mg/g,亚甲蓝吸附值不低于 180 mg/g.

吹脱装置由肯堡玻美(北京)实验器皿有限公司制造,通过砂芯曝气头布气;LZB-3 型气体转子流量计,浙江余姚银环流量计厂生产;试验气源为压缩

收稿日期:2010-03-26;修订日期:2010-05-11

基金项目:国家水体污染控制与治理科技重大专项(2008ZX07420-005,2008ZX07424-003)

作者简介:张春雷(1976~),男,博士研究生,主要研究方向为环境科学.E-mail: cynther@126.com

合成空气.

1.2 试验用水

试验用水为 J 水厂砂滤池出水,与水厂工艺一致. 污染物浓度 $0.8 \sim 1.8 \text{ mg/L}$.

1.3 试验条件

研究涉及臭氧预氧化、粉末活性炭吸附、曝气吹脱等几种常见应急处理手段,以及常规处理工艺和生物活性炭深度处理工艺对水中乙醛的处理效果. 试验条件如下.

(1) 粉末活性炭吸附

粉末活性炭吸附效果为烧杯静态试验结果. 吸附速率试验粉末活性炭投加量为 20 mg/L ,水中乙醛浓度约为 $0.42 \sim 0.43 \text{ mg/L}$. 等温吸附曲线平衡时间为 120 min .

(2) 臭氧预氧化

臭氧预氧化过程水中臭氧浓度为 0.2 mg/L . 接触容器体积 2 L ,高 40 cm . 钛曝气头曝气.

(3) 曝气吹脱

吹脱曝气瓶定做. 容器体积 2 L ,高 40 cm . 钛曝气头曝气. 气量 $1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$.

(4) 常规处理工艺

常规处理工艺包括混凝、沉淀、过滤单元,规模为 250 L/h . 原水及运行参数同 J 水厂,混凝剂为 PAC, Al_2O_3 投加量 1.5 mg/L ,系统稳定后运行 4 d ,每天取样 2 次,结果取平均值.

(5) 生物活性炭深度处理工艺

B 颗粒活性炭取自北方 J 水厂二期 2A8 炭池,宁夏太西活性炭厂生产,投入使用时间为 2007 年 11 月,炭龄 25 个月;C 颗粒活性炭取自 J 水厂 2A4 炭池,宁夏太西活性炭厂生产,投入使用时间为 2009 年 10 月,炭龄 1 个月.

活性炭滤柱直径 60 mm ,玻璃材质. 运行参数参考 J 水厂实际工艺,炭层高 30 cm ,空床接触时间为 13 min . 试验期间活性炭滤柱进水部分水质指标如表 1 所示. 活性炭滤柱分别填装新炭 A,炭龄 25 个月的在用炭 B,炭龄 1 个月的在用炭 C 以及对 B 进行高温灭菌后的 D.

1.4 分析方法

乙醛、臭氧浓度检测均遵循 GB/T 5750-2006.

D 处理条件:采用高压灭菌锅在 121°C 条件下保持 30 min 以达到生物灭菌效果^[7],并认定灭菌后的颗粒活性炭在试验条件下,短时间内生物降解的作用可以忽略.

2 结果与分析

2.1 常规工艺对乙醛的处理效果

如图 1 所示,混凝、沉淀工艺对乙醛污染几乎没有任何去除效果. 砂滤池出水乙醛浓度略有降低,试验条件下去除率约为 $15\% \sim 20\%$.

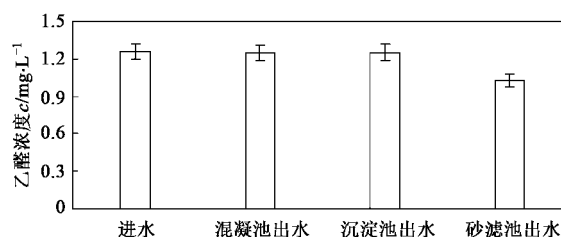


图 1 传统净水工艺对水中乙醛去除效果
Fig. 1 Acetaldehyde removal effect in traditional water treating processes

2.2 几种应急手段对乙醛污染的控制效果

2.2.1 粉末活性炭对水中乙醛的去除效果

活性炭对水中可吸附有机物的典型吸附速率曲线是一种负指数曲线^[8,9],初期吸附速率很大,随着吸附接近饱和,吸附速率逐渐下降,最终趋于 0. 然而由图 2 可以看出,水中乙醛浓度随着吸附时间延长基本不变.

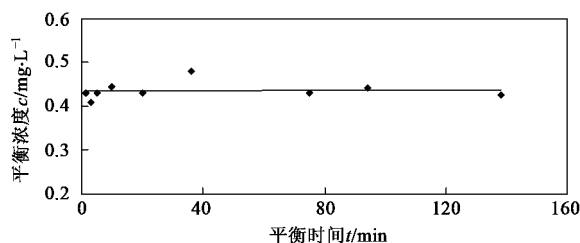


图 2 乙醛浓度-反应时间关系
Fig. 2 Relationship of acetaldehyde concentration in water and adsorption time

表 1 活性炭柱进水水质指标

Table 1 Influent quality of activated carbon filter

项目	TOC/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	高锰酸盐指数/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	浊度/NTU	水温/ $^\circ\text{C}$	$\text{UV}_{254}/\text{cm}^{-1}$
数值	1.6 ~ 2.8	1.5 ~ 3.2	7.4 ~ 8.1	0.1 ~ 0.2	2 ~ 10	0.010 ~ 0.022

同样,图3显示,水中乙醛浓度不受粉末活性炭投加量的影响,基本维持不变。即试验条件下粉末活性炭对水中的乙醛没有去除效果,生产上无法通过投加粉末活性炭的方式应对可能的乙醛对饮用水源的污染。这可能与乙醛较强的极性有关,一般来说,吸附质的极性越强,则被活性炭吸附的性能就越差^[10]。

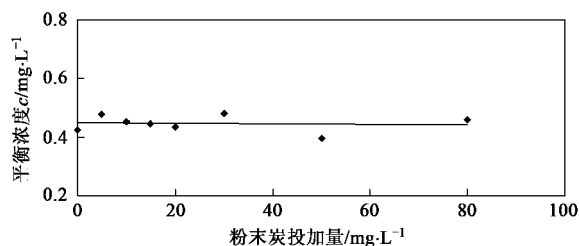


图3 粉末活性炭-乙醛吸附曲线

Fig. 3 Adsorption isotherm of acetaldehyde removal using PAC

2.2.2 曝气吹脱对水中乙醛的去除效果

空气吹脱工艺对挥发性有机物有较理想的去除效果,被EPA列为处理挥发性有机物的最可行技术^[11]。污染物乙醛的沸点只有20.8℃,在空气中极易挥发。因此试验考察了曝气吹脱法对乙醛的去除效果。试验结果显示(图4),曝气吹脱法对乙醛的去除效果很差,且过程无法用双膜理论描述,传质过程

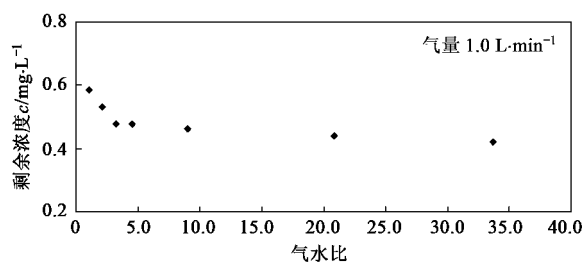


图4 乙醛吹脱试验去除曲线

Fig. 4 Acetaldehyde removal effect by air stripping

也不能用Fick定律表征。在开始阶段乙醛浓度略有减少,随后趋于稳定,浓度基本不变。

2.2.3 臭氧氧化对水中乙醛的去除效果

臭氧预氧化是较常用的预处理方式,对多数有机物有较好的去除效果^[12-14]。在本试验中,臭氧氧化过程对水中乙醛没有明显的去除效果(图5)。0.2 mg/L的臭氧15 min内无法降低水中乙醛的浓度。

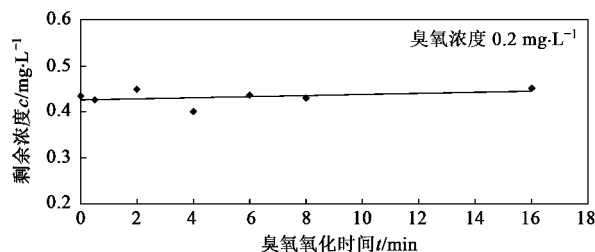


图5 臭氧氧化时间对乙醛的去除效果曲线

Fig. 5 Acetaldehyde removal effect by ozone oxidation

2.3 活性炭滤池对水中乙醛的去除效果

滤池运行30 h后(图6),B、C、D活性炭滤池均可以有效地控制水中乙醛的浓度,进水浓度0.8~1.5 mg/L条件下出水基本控制在0.05 mg/L上下。但在此之前,B、C、D活性炭滤池的表现存在显著差异。

如图6所示,使用时间25个月的活性炭B在开始阶段对乙醛基本没有效果,运行大约25 h后,出水中乙醛浓度开始显著降低,30 h后与其他活性炭滤池基本一致;而使用时间仅1个月的活性炭C在短时间内对乙醛有一定的处理效果,但去除率随着时间的延长而快速下降。运行4 h左右时出水中乙醛浓度最高,之后开始逐渐下降,5~6 h后基本稳定;活性炭D在开始阶段的具有最佳的去除效果,大约4 h后趋于稳定。

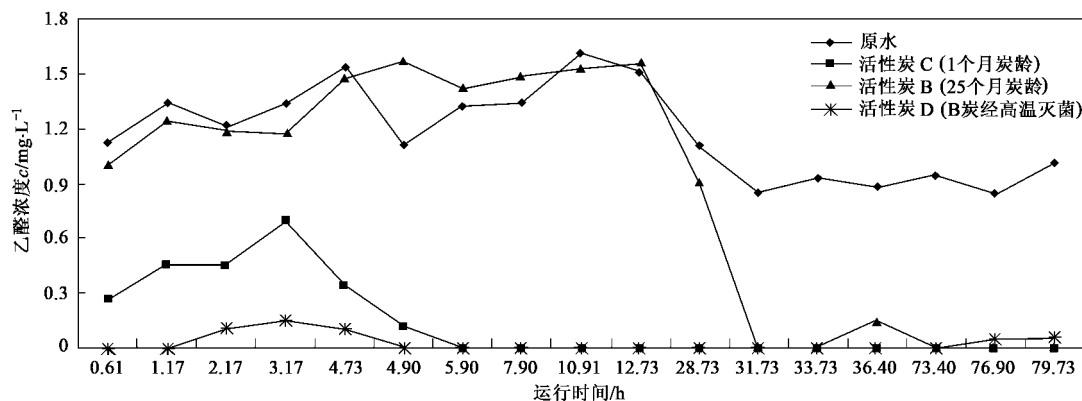


图6 不同颗粒活性炭滤池对乙醛的去除效果

Fig. 6 Effect of acetaldehyde removal by running down different activated carbon filters

图 7 为未使用新炭 A 滤柱处理效果,去除效果变化趋势与 1 个月使用时间的 C 相仿.去除效率在 6~9 h 时最低,约 12 h 后稳定.

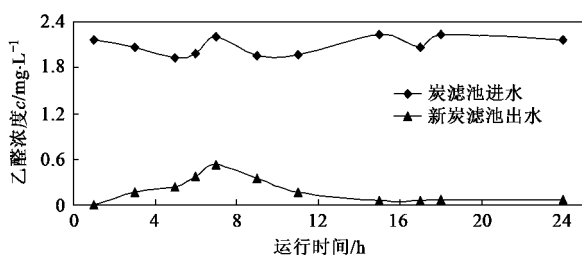


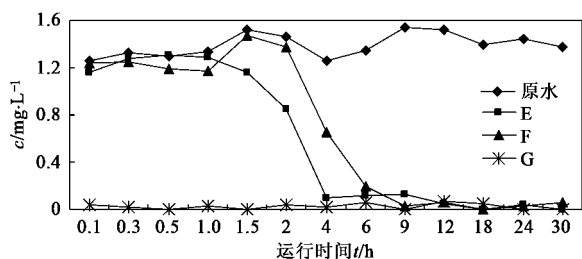
图 7 新炭滤池对水中乙醛去除试验结果

Fig. 7 Effect of acetaldehyde removal by fresh activated carbon filters

2.4 人为抑制炭表面微生物活性对滤池微生物驯化时间的影响

将新取 J 水厂二期 2A8 炭池在用颗粒活性炭 B 分别进行不同方式处理后,填装另立的活性炭滤柱 E、F、G. 其中 E、F 分别采用叠氮化钠^[15]和含 4.0 mg/L 有效氯的自来水反向冲洗、浸泡 2 h 灭菌,运行前充分反洗. G 用叠氮化钠浸泡 2 h 灭菌、充分反洗,用 D 炭柱反洗水过水 5 min,人为引入驯化菌种.

试验结果证明(图 8),3 炭柱中微生物降解作用稳定时间较 B 均有很程度的缩短. E、F、G 滤池稳定时间缩短为 4 h、6 h、<0.1 h.



E: B 炭经叠氮化钠灭菌处理; F: B 炭经含高氯水灭菌处理;
G: B 炭经叠氮化钠灭菌后引入 D 炭柱反冲洗水浸泡 5 min

图 8 人为因素对活性炭滤池处理乙醛效果的影响

Fig. 8 Influence of artificial induction on acetaldehyde removal effects by activated carbon filters

3 讨论

粉末活性炭吸附、臭氧预氧化是较为常见的应对有机物污染的处理手段,但试验结果表明其对乙醛的处理效果不佳.此外曝气吹脱法的效果也很差,这可能与乙醛较强的极性有关.

传统处理工艺中砂滤池对乙醛有一定的处理效

果(图 1).原因是砂滤池中同样有一定数量的微生物存活^[16,17].结合下面活性炭深度处理工艺可知,砂滤池对乙醛的去除作用同样是微生物作用的体现.但由于其数量较少^[18],去除乙醛效果比活性炭滤池差.

图 6、7 结果显示,各炭滤池运行稳定后对乙醛均有较好的去除效果,与采用的活性炭种类、使用时间没有直接关系,去除效果稳定在 90%~97%.试验条件下,进水乙醛浓度维持在 1.0~2.2 mg/L 范围内,而出水浓度基本维持在标准限值 0.05 mg/L 以下.

图 7 显示,新活性炭对进水中的乙醛有一定的控制能力,但去除效率随运行时间快速下降.运行 30 min 内滤柱对乙醛有 100% 的去除能力,8 h (约 40 倍空床体积)后仅剩余 30%~40%.根据进水中乙醛的浓度、过水体积和滤床中炭的质量可知,40 倍过水体积时活性炭对乙醛的吸附容量约为 0.1 mg/g,吸附效果极差,与粉末活性炭吸附试验结果一致.

图 6 中 B 和 C 均为 J 厂在用炭, B 炭龄 25 个月, C 炭龄 1 个月.对比图 6 中 B、C 和图 8 中 A 炭处理效果可知,由于使用时间较长 B 炭的物理吸附性能对乙醛基本无效,同时由于炭层中形成了较为稳定的微生物群落^[19],不同菌落间的竞争一定程度上抑制了可降解乙醛的稳定微生物菌落的形成.滤池自然驯化时间约为 30 h;而 C 炭使用时间仅为 1 个月,其物理吸附作用对乙醛的去除依然有效,运行初期去除率约为新炭的 70%~80%.但去除效果随运行时间下降趋势较 A 更快.约 6 h 后去除效果趋于稳定,即物理吸附性能饱和,其间生物降解作用逐渐显现并占据主导地位.可知, C 炭表面原有微生物菌落较为脆弱,乙醛降解菌群较 B 更容易成为优势菌群.

运行初期(1.5 h 内) D 炭柱对乙醛同样有 100% 的去除能力,可能是高温灭菌过程导致 B 炭部分吸附性能得以恢复. D 炭经过高压生物灭菌(121℃, 30 min)后,炭表面原有微生物菌落被彻底破坏,有利于新的菌落的形成,滤池达到稳定去除效果的时间最短(4 h).

B、C、D 炭结果说明原活性炭表面微生物菌落的稳定性和活性影响着新菌落的形成,表面没有或有较少微生物的活性炭表面更有利于可降解乙醛的微生物菌落的形成. A 新炭生物作用占主导地位需要超过 12 h,可能是新炭表面某些因素不利于微生物的生长^[20,21].

数据显示水厂现有炭滤池在应对乙醛类小分子醛类污染时微生物的降解作用需要几小时甚至几十小时的缓冲时间,难以快速及时地发挥作用,而这将不可避免地正常供水造成影响。因此,能否有效地缩短滤池的反应时间成为该技术方案是否实际可行的关键。

而图 8 中 E、F 以及 G 滤柱试验结果证明,通过抑制颗粒炭表面原微生物菌落活性及人工投加驯化菌种可有效地缩短滤池驯化时间,使得通过微生物的降解作用控制突发性乙醛类水源污染事件成为可能。

E、F 过滤柱中活性炭分别经过叠氮化钠和氯消毒处理,炭表面原有微生物被杀灭或至少生物活性炭受到抑制,从而使得水中可降解乙醛的微生物得以快速地在炭表面附着并迅速形成占据优势地位的稳定菌落。外在表现为炭滤池缓冲时间从 30 h 缩短为 4 h 和 9 h。G 活性炭过滤柱出水中乙醛浓度始终低于标准限值,表明经过杀灭或抑制原有菌群并投加已经驯化成熟菌群的方式联用可使活性炭滤池立即获得能够有效去除水中乙醛的能力。

4 结论

(1)传统水处理工艺及几种常见应急净水技术对水中乙醛的控制效果不佳;颗粒活性炭滤池纯吸附作用去除乙醛的能力受活性炭使用时间的的影响显著,新活性炭滤池的穿透时间也极短,仅为 10 h 左右,不足以应对饮用水水源污染或其他原因造成的水体中乙醛污染事故。

(2)颗粒活性炭表面原有的优势微生物菌落多为适应了极度寡养环境条件的菌种,不能对乙醛产生有效的降解,且对可降解乙醛菌落的形成抑制作用明显。而驯化后的生物活性炭滤池在很大范围内可有效地控制乙醛浓度,试验条件下乙醛可得到 90%~97% 的去除率。

(3)在用颗粒活性炭滤池中的微生物菌群试验条件下驯化时间约为 4~30 h,越是使用时间长、炭表面微生物菌落稳定的活性炭表面可降解乙醛优势菌落形成需要的时间越长,从而导致活性炭滤池可能无法迅速地应对可能的乙醛污染。

(4)通过抑制颗粒活性炭表面原微生物活性及人工投加驯化菌种可以有效地缩短滤池驯化时间,加速可降解乙醛的微生物迅速繁殖并成为优势菌群。而这 2 种方式联用可使活性炭滤池立即获得能够有效去除水中乙醛的能力,单纯的加氯灭菌也可以将缓冲时间由 30 h 缩短为 6 h。从而使得利用活

性炭滤池安全控制水中乙醛污染成为可能。

参考文献:

- [1] 张悦,张晓健,陈超,等.城市供水系统应急净水技术指导手册[M].北京:中国建筑工业出版社,2009.12.
- [2] 方家龙,刘玉瑛.乙醛及其毒性[J].国外医学(卫生学分册),1996,23(2):101-105.
- [3] 王晓英,阎明.肝细胞的体外培养及乙醛对肝细胞的形态影响[J].中国实用医药,2008,3(4):13-15.
- [4] GB 3838-2002,地表水环境质量标准[S].
- [5] Lary D J, Shallcross D E. Central role of carbonyl compounds in atmospheric chemistry [J]. Journal of Geophysical Research, 2000, 105(15):19771-19778.
- [6] Nishijima W, Gerald E, Speite J, et al. Fate of biodegradable dissolved organic carbon produced by ozonation on biological activated carbon [J]. Chemosphere, 2004, 56:113-119.
- [7] 林崇德,姜璐,王德胜,等.中国成人教育百科全书·生物·医学[M].海口:南海出版公司,1994.120-121.
- [8] Kim W H, Nishijima W, Shoto E, et al. Competitive removal of dissolved organic carbon by adsorption and biodegradation on biological activated carbon [J]. Water Science and Technology, 1997, 35(7):147-153.
- [9] Bandosz T J. Activated carbon surface in environmental remediation [M]. New York: Elsevier Ltd. 2006. 345-347.
- [10] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. Activated Carbon [M]. London: Elsevier Ltd. 2006. 425-428.
- [11] 高庆然,路明义.吹脱对含油类污染物地下水处理效果的研究[J].齐鲁石油化工,2001,29(1):17-20.
- [12] 茂庭竹生.净水处理におけるオゾン処理の动向[J].水道协会杂志,1995,64(10):2-6.
- [13] 王晓昌.水の浄化におけるオゾン処理の応用例[R].(日本)YEC 会社技术报告书,1996.
- [14] Coleman W E, Munch J W, Ringhand H P, et al. Ozonation/postchlorination of humic acid: a model for predicting drinking water disinfection by-products [J]. Ozone Science & Engineering, 1992, 14:51-69.
- [15] Frank P. Biofilms in drinking water treatment [M]. Göteborg: Akademisk Avhandling 2005.
- [16] 胡细全,李兆华.生物沸石滤池处理富营养化水体的挂膜实验[J].环境工程学报,2010,4(3):74-78.
- [17] 王健,陆少鸣.BAF+常规工艺中砂滤池净水效果研究[J].环境工程学报,2010,4(3):659-602.
- [18] 卜兆宇,陈卫,夏琼琼.饮用水生物强化过滤工艺生物膜特性研究[J].供水技术,2008,2(1):11-15.
- [19] 张春雷,王东升,樊康平,等.活性炭滤池中微生物物种及其对溶解性有机碳的去除作用[J].环境科学学报,2009,29(11):2267-2273.
- [20] 刘杰,何振坤,王绍堂.碳纤维生物膜的形成机制 I.碳纤维表面特性对微生物固着化的影响[J].新型碳材料,2002,17(3):20-24.
- [21] Furuta T, Makino M, Yamada Y, et al. Adhesion behaviors of bacteria on surface-modified carbon fiber [A]. In: International Symposium of Carbon [C]. 1998. 480-481.