

生物活性炭的热再生效能及在水厂中的应用

高志鹏¹, 刘 成^{1,2}, 陶 辉², 徐 峰¹, 陈 卫², 孙哲豪²

(1. 河海大学 浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098; 2. 河海大学 环境学院, 江苏 南京 210098)

摘 要: 考察了实际应用中热再生对太湖流域某水厂所用生物活性炭的再生效能, 重点分析了再生次数、再生方式对活性炭性能恢复程度的影响, 并利用中试考察了再生活性炭在后续使用中浊度、颗粒物、有机物以及消毒副产物的控制效果。结果表明, 热再生可以显著恢复活性炭的吸附性能指标, 碘值、亚甲基蓝值的恢复率分别可达到 90%、99% 左右, 但恢复率会随着再生周期、再生次数的增加而下降; 热再生会导致活性炭强度的持续下降, 第 2 次再生会导致其机械强度低于 80%, 无法满足水厂用活性炭的基本性能要求; 热再生活性炭的灰分含量随使用年限呈增加趋势, 导致部分微孔结构在热再生过程中不能完全恢复; 热再生在恢复活性炭孔隙结构的同时, 不会显著改变活性炭对微生物的吸附能力, 一般 100 d 左右可实现生物膜的成熟; 通过热再生可以显著提升活性炭对水中有机物以及消毒副产物的控制效果。因此, 在生物活性炭进行热再生时, 应特别注意活性炭强度的变化以及多次再生所导致的负面影响。

关键词: 生物活性炭; 热再生; 饮用水; 深度处理; 机械强度

中图分类号: TU991 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2019)15-0048-06

Thermal Regeneration Effect of Biological Activated Carbon and Its Application in Waterworks

GAO Zhi-peng¹, LIU Cheng^{1,2}, TAO Hui², XU Feng¹, CHEN Wei²,
SUN Zhe-hao²

(1. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes <Ministry of Education>, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: The effect of thermal regeneration on the spent biological activated carbon (BAC) used in a waterworks in Taihu Basin was determined, and the effects of regeneration time and regeneration mode on the recovery degree of activated carbon performance were analyzed. In addition, pilot test were used to study the control effects of the regenerated BAC on turbidity, particulate, organic matter and disinfection by-products (DBPs). The results showed that thermal regeneration could significantly recover the adsorption performance of BAC and the recovery rates of the iodine value and methylene blue value were about 90% and 99%, respectively. However, the recovery rate decreased with the increase of regeneration cycle and regeneration time. Thermal regeneration would lead to continuous decline of

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2012ZX074003-001); 江苏高校品牌专业建设工程资助项目 (PPZY2015A051)

activated carbon strength, and the mechanical strength decreased to below 80% after two regeneration cycles, which could not meet the requirement of the activated carbon used in the waterworks. Ash content of thermal regenerated activated carbon increased with the service life, which resulted in partial microporous structure could not be completely recovered during the regeneration process. While restoring the pore structure of activated carbon, thermal regeneration did not significantly change the adsorption capacity of activated carbon to microorganisms, and the biofilm generally matured in about 100 days. Reuse tests showed that thermal regeneration could enhance the removal performance of BAC to organic matter and DBPs. In all, the thermal regeneration can be a choice for the spent BAC. However, the decrease of mechanical strength should be paid more attention, especially after multiple regeneration.

Key words: biological activated carbon; thermal regeneration; drinking water; advanced treatment; mechanical strength

臭氧/生物活性炭(O_3 /BAC)作为典型的饮用水深度处理工艺在国内水厂中大量应用,而生物活性炭的处理效能达不到水厂处理需求时需要更换或再生。相较于活性炭的更换,生物活性炭的再生具有费用低(一般为更换新活性炭费用的50%)、避免废弃物的产生等优点^[1-2]。目前针对失效生物活性炭的再生方法主要有热再生、超声再生、电化学再生、溶剂再生、湿式氧化再生等等^[3-9]。虽然具有再生成本较高、操作复杂、损耗大等缺陷,热再生法仍是目前在实际工程中应用最多的方法,国内也有部分利用热再生法对生物活性炭再生利用的实际案例,并取得了较好的处理效能^[10]。

研究表明,热再生可以显著恢复活性炭的碘值、亚甲基蓝值等吸附性指标,但也会导致活性炭机械强度降低和灰分含量增加^[11]。然而前期的研究多是针对生物活性炭进行单次再生的研究,2次或多次再生以及活性炭的使用年限对热再生效能的影响则没有确定的结论。因此,笔者主要针对水厂实际应用中的活性炭,以活性炭物化性能恢复及长期效能验证为评价标准,考察首次热再生和2次热再生对活性炭性能恢复的影响,并探讨生物活性炭的使用年限对热再生效果的影响。

1 材料与方法

1.1 试验仪器及设备

超声反应装置(40 kHz)、精密分析天平(M124Ai)、数显水浴恒温振荡器(SHY-2型)、活性炭破碎机(FW80型)、浊度仪(哈希2100P)、总有机碳分析仪(Multi2100)、颗粒计数仪(M141955)。

1.2 生物活性炭的来源及标识

失效的生物活性炭取自太湖流域某水厂生物活

性炭池,分别选取使用3年和5年的生物活性炭(标记为3年炭和5年炭)进行再生对比研究,热再生后标记为3年再生炭和5年再生炭,并进一步考察了5年使用周期内分别在第3年和第5年进行2次再生的活性炭(标记为2次再生炭)。

1.3 试验方法

1.3.1 生物活性炭再生方法

生物活性炭的再生均委托活性炭生产厂家来实施,其热再生过程参照常用的再生方法分为3个阶段,即干燥、炭化和活化。第1阶段为干燥,加热炉温到100~150℃,使活性炭中水分和低沸点污染物蒸发;第2阶段为炭化,随着温度上升到近700℃时,活性炭吸附的有机物大多以挥发、分解和炭化的形式得以去除;第3阶段为活化,当温度继续上升到800℃左右时,同氧化性气体进行活化反应,生成的CO、H₂等从活性炭表面脱附。

1.3.2 热再生活性炭处理效能验证

对热再生后的活性炭均采用直径为200 mm的有机玻璃柱进行同步动态对比试验,进水均为水厂臭氧化单元出水,运行参数完全按照水厂实际运行参数考虑,对比在相同进水水质下各种热再生活性炭的处理效能及其自身性状的变化规律,旨在为生物活性炭的热再生方式评估提供基础数据。同步考察了水厂实际生产条件下的运行数据作为补充。

1.4 检测指标及方法

碘值、亚甲基蓝值、强度、灰分、堆积密度的测定参照《煤质颗粒活性炭试验方法》(GB/T 7702—2008)进行;活性炭的比表面积利用日本BEL-Sorp-II型比表面积及孔容分析仪进行测定;生物量即活性炭上附着的生物体细胞的数量采用脂磷法测

定^[12];生物活性采用测定脱氢酶活性的方法来表征^[13];DOC:水样经过 0.45 μm 滤膜过滤后用 TOC 分析仪测定;浊度:浊度仪;颗粒数:颗粒计数仪。

2 结果与讨论

2.1 热再生对活性炭理化性质的恢复情况

2.1.1 碘值和亚甲基蓝值

碘值和亚甲基蓝值是表征活性炭基本吸附性能的最常用参数,不同情况的生物活性炭再生后的碘值和亚甲基蓝值见图 1。

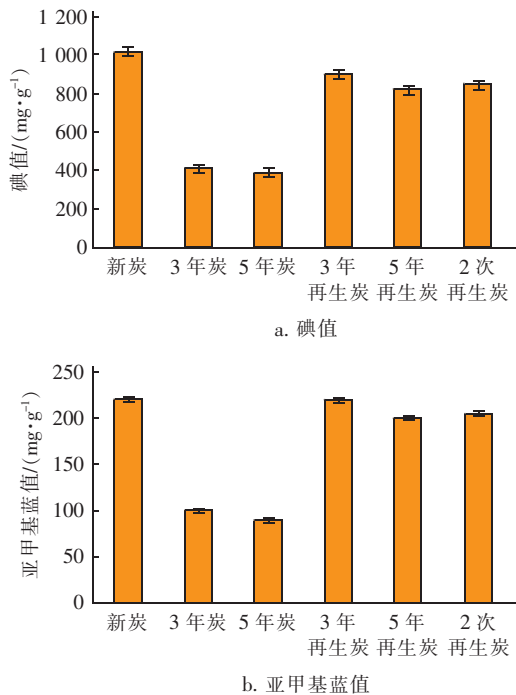


图 1 不同生物活性炭热再生后吸附性能恢复情况

Fig.1 Recovery of adsorption properties of BAC after thermal regeneration

表 1 不同生物活性炭热再生后的物理性质

Tab.1 Physical index of BAC before and after thermal regeneration

项 目	强度/%	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔体积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔体积/ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm	灰分/%	堆积密度/ ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)
新活性炭	97.3	925.71	0.564	0.362	2.195	7.5	358.9
3 年炭	93.9	704.18	0.378	0.285	2.170	13.1	432.8
3 年再生炭	90.8	808.32	0.463	0.316	2.145	8.3	385.2
5 年炭	89.5	536.24	0.331	0.212	2.490	15.3	470.8
5 年再生炭	87.9	756.39	0.418	0.242	2.420	9.5	413.6
2 次再生炭	78.9	766.03	0.479	0.269	2.450	8.42	389.8
《生活饮用水净水厂用煤质活性炭》 (CJ/T 345—2010)	≥ 90	≥ 950	≥ 0.65	—	—	—	≥ 380

进一步分析活性炭的总孔体积和微孔体积可以

由图 1 可以看出,热再生对活性炭的吸附性能有明显的恢复效果,且恢复程度与活性炭的使用年限及再生次数有较大的关联:①较长的使用年限不利于活性炭吸附性能的恢复,尤其是碘值。使用时间为 3 年和 5 年的生物活性炭的亚甲基蓝值的恢复率分别为 99% 和 93%,而碘值恢复率则分别只有 90% 和 80% 左右。这主要是因为,碘值表示的是接近于微孔大小的孔隙分布情况,而亚甲基蓝值则更多地表示中孔及以上的孔隙分布情况。活性炭在使用过程中不仅会吸附有机成分,水中部分无机离子以及细微颗粒也会进入到活性炭微孔中,这部分物质在活性炭再生过程中无法有效去除,表现为活性炭中没有吸附能力的灰分含量的增加。②相同使用年限时,中间进行 1 次再生会更有利于第 2 次再生时活性炭吸附性能的恢复,但差异并不十分明显。同样为 5 年的使用时间,2 次再生炭的吸附性能恢复情况略好于 1 次再生炭(5 年再生炭)的再生效果,碘值和亚甲基蓝值的恢复率分别为 82%、79% 和 94%、93%。主要原因在于,热再生过程不能将吸附于活性炭微孔内的无机成分有效去除,造成在孔隙内的积累;2 次再生炭的吸附性能恢复率略高,也主要是因为连续运行 5 年的旧炭微孔中积累了更多的无机成分。

2.1.2 孔隙结构及强度

不同生物活性炭进行热再生后的孔隙结构及强度见表 1。可以看出,热再生可以较好地恢复活性炭的比表面积,几种生物活性炭的恢复率均在 80% 以上,但也存在和碘值恢复率相似的规律,原因同样在于无机成分在活性炭孔隙内的积累。

看到,使用 3 年的生物活性炭的总孔和微孔体积恢

复率约为82%和87%,而使用5年的生物活性炭的总孔和微孔体积恢复率则分别仅为74%和67%,说明活性炭的使用年限对其孔容,尤其是微孔体积的恢复具有较明显的影响。这与比表面积、碘值的恢复规律一致,也进一步佐证了比表面积、碘值的恢复规律。另一方面,再生后活性炭的总孔体积较微孔体积恢复效果更好,说明热再生更有利于活性炭的中孔和大孔的恢复。

热再生过程相当于对活性炭的孔隙结构进行重造过程,从而会使活性炭吸附的有机物以及少量金属离子和无机成分从活性炭上分离,造成活性炭堆积密度降低,这也可能是影响活性炭强度的重要原因。由表1可以明显看出,热再生会造成活性炭强度显著下降,单次再生会使活性炭的强度降至90%左右,基本处于《生活饮用水净水厂用煤质活性炭》(CJ/T 345—2010)对强度要求的临界值;而2次再生则会进一步降低活性炭的强度至80%以下,满足不了饮用水处理用活性炭的使用标准,这在实际应用中需要引起足够的重视。

2.2 再生活性炭的微生物附着能力

图2为热再生活性炭在再次使用过程中的生物量和生物活性的变化情况。

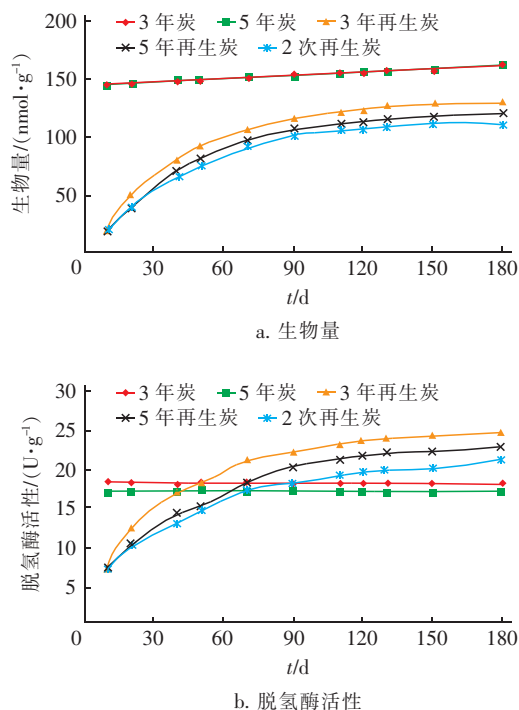


图2 各种再生活性炭在使用过程中的生物膜生长情况

Fig. 2 Growth of biofilm for various regenerated activated carbons

从图2可以看出,几种再生活性炭均随着时间呈现生物膜的附着和增长,且基本在100 d左右达到成熟状态,表现为生物量和生物活性的数值趋于相对稳定。这表明各种再生活性炭获得稳定生物量和生物活性的时间基本相同,说明热再生并没有显著改变活性炭的微生物附着能力。而就3种再生活性炭而言,使用3年时间进行再生获得的微生物量和生物活性均最高,主要原因在于其孔隙率较其他两种再生活性炭要高。

需要特别注意的是,3种再生活性炭在生物膜成熟后所附着的生物量均小于未再生的生物活性炭,而表现出的生物活性则高于未再生的生物活性炭。主要原因在于:生物量是表示的活性炭附着的全部微生物的含量,其中包含了部分已经死亡或者失去生物活性的微生物,长期使用的生物活性炭随着使用时间的延长,微生物不断累积、增加,因此生物量测定值较大,但真正表现出生物活性的则主要是表层或接近表层能够进行生物降解的部分微生物,因此可以认为脱氢酶活性能更好地反映生物活性炭对水中物质的降解能力,并进而影响活性炭的净水效果。

2.3 再生活性炭的净化效能

2.3.1 浊度和颗粒数

试验结果表明,生物活性炭工艺对浊度、颗粒数均有一定的控制作用。在使用过程中生物活性炭通过直接截留、生物膜表面吸附等作用截留进水中残留的颗粒物,同时微生物颗粒、破碎的微小炭粒也会进入到出水中,表现为出水浊度增大。因此,活性炭炭层出水浊度是上述两方面因素综合作用的结果。

由于活性炭再生后强度下降,运行前期3种再生活性炭柱出水浊度均较高,可达到0.3 NTU以上;而随着运行时间的增加,活性炭表面附着增长的生物膜通过生物截留及黏附作用使出水浊度逐步下降,不同炭柱出水浊度差异相应减小。但是特定时间段由于活性炭强度所导致的活性炭破裂同样会使出水浊度和颗粒数呈增加趋势,尤其微细炭粒对后续消毒工艺的影响应值得注意。炭层底部设置的石英砂垫层可在一定程度上降低活性炭强度对出水浊度和颗粒物的影响,但考虑到生物活性炭工艺的反冲洗周期较长(一般在7 d以上),石英砂垫层的截留能力能否有效保障一个运行周期内浊度和颗粒物的控制要求需多加关注。

2.3.2 再生活性炭对 DOC 的去除

各种再生活性炭对 DOC 的去除效果如图 3 所示。由于吸附能力得到恢复,3 种再生活性炭运行初期均对 DOC 有较高的去除率,且 3 年再生炭的去除效果要略高于另外两种再生炭,原因主要还是在于其孔隙,尤其是微孔恢复较好,从而对水中有机物具有较明显的吸附能力;随着运行时间的增加,再生活性炭的吸附能力下降,而生物降解能力增强,活性炭柱对 DOC 的去除能力整体呈逐步降低趋势,但是降低幅度逐步减小。当再生活性炭挂膜结束后(第 90~100 天),3 种再生活性炭对 DOC 的去除效果趋于相对稳定,平均去除率基本维持在 20%、18%、17.5% 左右,同样是 3 年再生炭具有最高的去除率,原因同前述;而运行时间超过 5 年的生物活性炭对 DOC 的去除率则仅为 8% 左右,无法满足部分对生物活性炭去除有机物有较高需求的水厂,需要考虑更换或再生生物活性炭。

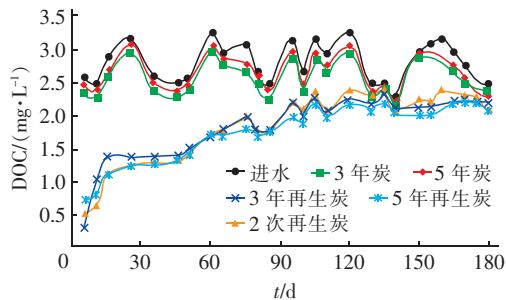


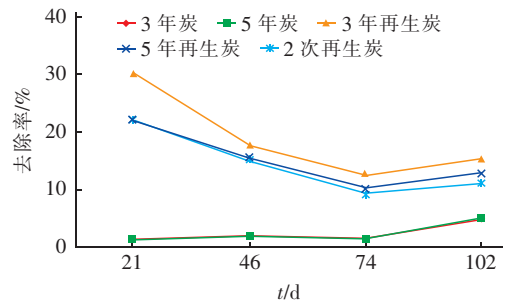
图 3 各种再生活性炭对 DOC 的去除效果

Fig. 3 Removal effect of DOC by various regenerated activated carbons

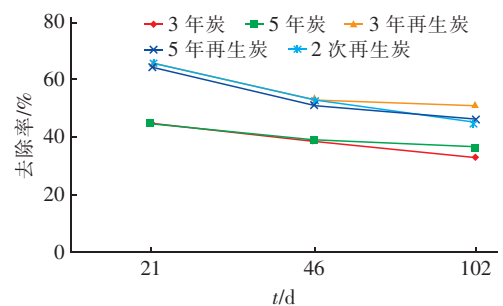
2.3.3 再生活性炭对消毒副产物生成势的去除

生物活性炭对消毒副产物前体物的去除是其重要的基本功能,因此以三卤甲烷和卤乙酸的生成势为评价指标,考察了 3 种再生活性炭在不同使用时间内对典型消毒副产物的控制情况,结果见图 4。可以看出,在活性炭柱运行前期,3 种再生炭依靠吸附作用均可实现对三卤甲烷前体物的有效控制,而生物膜成熟后对三卤甲烷前体物的去除却呈下降趋势,3 种再生炭与未再生炭的去除效果趋于稳定。生物活性炭对卤乙酸前体物的去除效果较好,生物膜成熟的生物活性炭柱对卤乙酸生成势的去除率分别为 58%、57.5% 和 57%,未再生活性炭的去除率则维持在 40% 左右。可以看出,活性炭再生可强化对三卤甲烷、卤乙酸的去除,即便在生物膜成熟后也

能保持对消毒副产物的有效控制,而较短的再生周期更有利于对消毒副产物的控制。



a. 对三卤甲烷生成势的去除效果



b. 对卤乙酸生成势的去除效果

图 4 不同再生活性炭对消毒副产物生成势的去除效果

Fig. 4 Removal effect of disinfection by-products potential by various regenerated activated carbons

3 结论

① 热再生可以明显恢复生物活性炭的吸附性能指标,3 年再生炭的碘值、亚甲基蓝值、比表面积以及微孔的恢复率分别为 90%、99%、87% 和 87%,再生效率会随着使用时间的延长呈下降趋势,这与热再生活性炭灰分含量的增加有关。

② 热再生会导致活性炭的强度有不同程度的下降,且再生次数增加会导致机械强度显著降低。

③ 热再生在恢复活性炭孔隙结构的同时,不会显著改变活性炭对微生物的吸附能力。

④ 通过热再生可以显著改善其对水中有机物以及消毒副产物的控制效果。

⑤ 热再生作为一种常用的活性炭再生方法,在实际应用中应特别注意活性炭强度的变化以及多次再生所带来的负面影响。

参考文献:

- [1] 周云. 周家渡水厂臭氧活性炭组合工艺的运行[J]. 给水排水, 2006, 32(5): 19-22.
Zhou Yun. Operation of ozone and BAC process in

- Zhoujiadu Waterworks [J]. Water & Wastewater Engineering, 2006, 32(5): 19–22 (in Chinese).
- [2] 杜尔登, 张玉先, 沈亚辉. 自来水厂活性炭再生技术与成本分析[J]. 净水技术, 2008, 27(6): 54–57.
Du Erdeng, Zhang Yuxian, Shen Yahui. Methods and cost analysis of regenerating activated carbon in waterworks[J]. Water Purification Technology, 2008, 27(6): 54–57 (in Chinese).
- [3] Ania C O, Menéndez J A, Parra J B, *et al.* Microwave induced regeneration of activated carbons polluted with phenol. A comparison with conventional thermal regeneration[J]. Carbon, 2004, 42(7): 1383–1387.
- [4] Sabio E, González E, González J F, *et al.* Thermal regeneration of activated carbon saturated with *p*-nitrophenol[J]. Carbon, 2004, 42(11): 2285–2293.
- [5] Weng C H, Hsu M C. Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process [J]. Sep Purif Technol, 2008, 64(2): 227–236.
- [6] Cooney D O, Nagerl A, Hines A L. Solvent regeneration of activated carbon[J]. Water Res, 1983, 17(4): 403–410.
- [7] Salvador F, Sánchez J C. Effect of regeneration treatment with liquid water at high pressure and temperature on the characteristics of three commercial activated carbons [J]. Carbon, 1999, 37(4): 577–583.
- [8] Shende R V, Mahajani V V. Wet oxidative regeneration of activated carbon loaded with reactive dye[J]. Waste Manage, 2002, 22(1): 73–83.
- [9] Liu C, Sun Y K, Wang D Y, *et al.* Performance and mechanism of low-frequency ultrasound to regenerate the biological activated carbon [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2017, 34: 142–153.
- [10] 张捷, 沈利清, 朱慧, 等. 再生颗粒活性炭在果园桥水厂的应用实践[J]. 给水排水, 2008, 34(1): 50–53.
Zhang Jie, Shen Liqing, Zhu Hui, *et al.* Practical application of reactivated granule activated carbon in Guoyuanqiao Waterworks [J]. Water & Wastewater Engineering, 2008, 34(1): 50–53 (in Chinese).
- [11] 蒋福春, 董坚, 华伟, 等. 再生活性炭在太湖流域某水厂中的应用实践[J]. 中国给水排水, 2016, 32(9): 35–38.
Jiang Fuchun, Dong Jian, Hua Wei, *et al.* Application of regenerated activated carbon in a waterworks in Taihu Basin[J]. China Water & Wastewater, 2016, 32(9): 35–38 (in Chinese).
- [12] 于鑫, 张晓健, 王占生. 饮用水生物处理中生物量的脂磷法测定[J]. 给水排水, 2002, 28(5): 1–5.
Yu Xin, Zhang Xiaojian, Wang Zhansheng. Biomass examination by lipid-P method for drinking water biotreatment[J]. Water & Wastewater Engineering, 2002, 28(5): 1–5 (in Chinese).
- [13] Lazarova V, Manem J. Biofilm characterization and activity analysis in water and wastewater treatment [J]. Water Res, 1995, 29(10): 2227–2245.



作者简介:高志鹏(1997–),男,江苏盐城人,博士研究生,主要研究方向为水处理技术及应用。

E-mail: gzp3695@foxmail.com

收稿日期:2018–12–13

坚持节约资源和保护环境的基本国策