

自来水厂活性炭再生技术与成本分析

杜尔登¹, 张玉先¹, 沈亚辉²

(1. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092; 2. 常州市武进供水总公司, 江苏常州 213161)

摘要 活性炭工艺在自来水厂应用广泛, 活性炭再生日益受到关注。该文对活性炭再生工艺、再生性能指标、累积无机离子对再生的影响、再生周期、再生成本等技术、运行管理方面的问题进行了讨论, 为自来水厂、活性炭再生单位提供有益的参考。

关键词 自来水厂 活性炭 再生

中图分类号: TU991.2 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2008)06-0054-04

Methods and Cost Analysis of Regenerating Activated Carbon in Waterworks

DU Er-deng¹, ZHANG Yu-xian¹, SHEN Ya-hui²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;

2. Wujin Water-Supply General Company, Changzhou 213161, China)

Abstract There is an increasing concern about regeneration of activated carbon due to its comprehensive application in waterworks. Several aspects are discussed, including methods of regenerating activated carbon, indicator of regenerating activated carbon, effect of inorganic material, regeneration cycle, regeneration cost, etc. the discussion may contribute to waterworks and regeneration factory.

Key words waterworks activated carbon regeneration

由于水源水受污染, 许多自来水厂纷纷采用臭氧-活性炭工艺, 其主要目的是去除水中的有机污染物, 其中包括臭味物质、藻毒素、合成有机物、内分泌干扰物、药物性合成物以及消毒副产物前驱物等^[1]。根据目前现状, 活性炭的使用将趋于广泛^[2]。

活性炭吸附污染物饱和后, 面临的问题是要么置换新的活性炭, 对饱和炭废弃、焚烧, 要么对饱和的活性炭进行再生, 重新使用^[1,3]。活性炭再生成本较低, 通常是用新炭置换饱和炭成本的 40%~60%^[4], 曼切斯特水厂活性炭再生单位成本为 0.48 \$/kg, 而补充新炭的单位成本为 1.35 \$/kg^[5]。活性炭再生一般不污染环境, 因此得到越来越广泛的应用。

目前关于颗粒活性炭再生的经验很少, 本文就国内外自来水厂活性炭再生的技术、运行管理等方面进行讨论, 以期对自来水厂、活性炭委托再生单位提供有益的参考。

1 活性炭再生技术

1.1 再生技术的选择

活性炭再生的方法很多, 针对不同应用条件, 国

内外研究人员提出了不同的活性炭再生方法, 如: 加热再生法、湿式氧化法、生物再生法、电化学再生法、微波辐射再生法、超临界流体再生法、等离子体再生等, 但是目前只有热再生法在工业上得到较为广泛的应用^[6-12]。

活性炭热再生通常包含: 100℃左右干燥; 300~700℃在惰性条件下炭化, 所吸附有机物挥发、热解; 800~1000℃下通入弱氧化性气体(水蒸气或二氧化碳)活化去除炭化残留物, 恢复活性炭的初始吸附性能^[13,14]。

与化学再生法等再生方法相比, 热再生由于能够分解多种多样的吸附质而具有通用性, 从而成为主要再生方法。目前常见的热再生装置有: 多层炉、流动层炉、回转炉等。

自来水厂所吸附的物质通常包含臭味物质、腐殖质、三卤甲烷、内分泌干扰物等, 污染物复杂多样, 因此采用热再生是恢复自来水厂活性炭吸附性能的有效方法。

目前国内采用的臭氧-活性炭工艺多为生物活性炭。活性炭表面生长微生物, 分解活性炭所吸附的有机物, 从而延长了活性炭的吸附周期。尽管生物活性炭上的微生物可以延长活性炭的使用期限, 但是难以恢复吸附难分解物质的活性炭的吸附性能, 因

[收稿日期] 2008-04-11

[作者简介] 杜尔登(1978-), 男, 博士研究生, 研究方向为水处理理论与技术。电话: 13641749625, E-mail: duerdeng@126.com

此通常还是需要进行加热再生。

1.2 活性炭再生性能指标

再生吸附性能、再生质量损失和颗粒强度是活性炭再生评价体系中的主要指标。活性炭通过再生恢复其吸附性能和强度与再生得率之间,一般是处于对立的关系,两者难以同时兼顾。

从使用的角度来看,吸附性能最好能恢复到与新炭一样。但是为了完全恢复活性炭吸附性能,就必须强化再生条件,结果往往导致活性炭强度和粒径的下降,再生质量损失上升,需要补充的新炭数量增加,用于热再生损失的补充新炭,一般为总炭质量的 10 %~20 %,通常占活性炭再生总成本的 20 %~40 %^[2]。若只考虑再生炉进行设计的话,吸附性能 100 % 的恢复是可以实现的,但是当考虑到作为吸附、再生系统在水厂中使用时,再生目标应该是控制吸附性能恢复率在一定范围之内,注意强度与颗粒的变化,使得整个系统的经济性处于最佳平衡状态。

再生效果随活性炭性质、水厂水加工工艺、所使用的化学药剂、所吸附的污染物种类和数量的变化而有所不同,因此活性炭大规模再生前,应当对同一种活性炭,进行多次吸附、再生试验,根据吸附性能、质量损失、强度和粒径变化,做出综合的评价。

活性炭常见吸附性能指标有碘吸附值、亚甲基蓝吸附值等。AWWA(美国水工业协会)采用多种测试方法来表征特定条件下的活性炭性能。如,碘吸附值、丙酮肟吸附值、单宁酸吸附值等。碘吸附值表征活性炭总表面积;丙酮肟吸附值表征活性炭去除 VOC 等小分子有机物的能力;单宁酸吸附值表征去除消毒副产物前驱物等大分子有机物的能力。测试活性炭以评估其再生性能时,还应当包括评估对某特定污染物的去除效果,如二甲苯醇、二甲基异冰片等,因为这能反应活性炭的实际吸附性能^[1]。

1.3 无机离子对热再生的不利影响

用在给水处理饱和和活性炭的再生质量损失(通常在 10 %~20 %),明显高于废水处理饱和炭的再生质量损失(通常为 2 %~10 %^[15])。

给水处理用的活性炭再生质量损失比较高的主要原因在于金属离子在活性炭表面和孔隙中的积累,在高温再生活化条件下,金属离子对活化反应起催化作用,加速活化进程,从而导致活性炭过度活化,增大了再生质量损失。另外,金属离子生成的无机盐类还会在再生炉中熔融,损坏再生炉的耐火材料和耐热钢。

在活性炭吸附有机物的过程中,金属离子会在活性炭上累积。金属离子累积的数量和类型随着原水特征、水加工工艺、所使用的水处理药剂而变化。San Miguel^[14]对 7 种运行 2~6 年的活性炭分析发现,老旧炭的灰分为 10 %~14 %,明显高于新炭的灰分(4.8 %)。果园桥水厂对运行 3 年以上的活性炭进行再生,再生炭的平均灰分为 14.9 %,比原新炭灰分增大了 91.5 %。欧洲及北美众多自来水厂活性炭金属离子的累积情况分析见表 1^[14]。

活性炭上累积的金属离子中最常见的是钙离子,其他离子如:铝、铁、锰、镁等也有所累积。

金属离子对活性炭活化反应的催化作用主要表现为:首先,金属离子的存在增强了碳的活性,降低活化反应所需温度,减少了活化反应时间。其次,金属离子通过“氧传输机理”,吸附水分子将氧传输给碳,促使其离子周围的碳局部过度活化,形成较大孔隙,影响活性炭孔隙发展,降低了活性炭产率^[16]。

自来水厂活性炭再生前实施酸洗可以去除累积的金属离子,提高活性炭再生产率,减少灰分。

酸洗过程通常包括酸洗活性炭、清水漂洗两个步骤。首先用盐酸(5 %盐酸, pH<2.5)酸洗活性炭 3 到 30 min,实际酸洗时间随着活性炭和所吸附物质不同而变化,然后用清水漂洗活性炭至 pH 值大于 5

表 1 欧洲、北美自来水厂灰分、无机离子在活性炭上累积状况

Tab.1 Ash content and inorganic composition of field-spent GAC from several water treatment plants in Europe and the United States

活性炭类型	灰分/wt%	金属离子含量/wt%						
		Ca	Al	Fe	Na	K	Mg	Mn
新炭 F400	4.8	0.089	0.618	0.467	0.026	0.069	0.02	0.002
HEIGH	12.6	4.045	0.480	0.543	0.029	0.061	0.062	0.006
BECK1	10.4	3.066	0.506	0.492	0.023	0.061	0.038	0.002
BECK2	12.3	4.207	0.546	0.482	0.017	0.051	0.046	0.002
THORPE	14.0	4.228	0.652	0.609	0.041	0.071	0.143	0.006
ETTON	10.0	2.290	0.636	0.819	0.058	0.067	0.112	0.031
SF1	10.7	2.846	0.630	0.567	0.032	0.064	0.045	0.026
SF2	13.9	4.559	0.609	0.769	0.030	0.068	0.050	0.084

说明:1.灰分和离子含量皆为干炭质量百分比

以上^[15]。在酸性过程中金属离子与酸反应,生成可溶性盐而得到去除。实际应用表明,活性炭再生前通过酸洗,再生炭得率和孔隙分布有明显改善^[3]。

还应指出的是,再生活性炭重新使用的初期,可能会发生 pH 值上升的情况。如果持续通水,pH 值会降低到原来状态,并保持稳定。pH 上升的原因是活性炭灰分中含有一定的碱金属离子,进入水中导致 pH 值上升。因此,为了控制 pH 值,再生前进行酸洗是有效的方法。一般情况下,没有经过酸洗的活性炭,要流过活性炭量 200~300 倍的水后,水的 pH 值才能恢复正常。

1.4 臭氧对活性炭热再生效果的影响

在以年为单位长期使用的臭氧—活性炭中,观察到由于与臭氧反应而造成表面氧化物的生成或者产生气体,从而导致强度下降、挥发份增加,降低了活性炭再生得率等问题。

FUKUHARA^[17]用一定浓度的臭氧(0.26 mg/L,相当于水厂运行 6~24 个月的残留臭氧浓度)与生物活性炭反应,结果发现活性炭强度下降,在活性炭热再生阶段,再生炭的产率和强度下降,再生炭的孔隙尺寸增加,对腐殖酸的吸附能力增强。

对于水厂运行 4 年的活性炭颗粒,活性炭颗粒强度从最初的 96 %~97 %降低至 76 %~82 %,因此强度也是决定活性炭使用期限的一个不可忽略的因素^[18]。

由于流入活性炭床中的残留臭氧浓度受水处理工艺所规定,因此不能一概而论对臭氧浓度进行控制,但是在活性炭热再生过程中,必须考虑到其对活性炭再生的影响。

2 再生成本分析

2.1 再生成本、委托再生和自己再生

果园桥水厂再生每 m³ 活性炭成本为 1 700 元,比更换新炭可节省费用 50 % 以上^[19]。国外经验表明,再生成本通常为更换新炭成本的 40 %~60 %。

再生可分为委托再生和自己再生两种。由于在水厂中建造再生炉,基建费用较高,利用率低,在经济上不合算,因此活性炭由制造厂出租给水厂使用,保险租用期为 3 年,到期由活性炭制造厂回收再生。而日本采用颗粒活性炭滤池的自来水厂,一般设有再生炉,就地再生^[3]。

自建再生炉再生的成本包括设备费、动力及燃料费、补充活性炭费、设备折旧费、运转管理等;委托再生的成本包括运输费、补充活性炭费、人工成本

等。活性炭再生量越大,则平均成本越低,而最终采用委托再生还是自己再生,受活性炭使用规模、水厂位置、运输成本等因素的影响。

Robert Clark 在综合各种影响因素的基础上,建立活性炭再生成本计算模型^[4]。通过对不同活性炭再生规模的成本分析,结果如表 2 所示。

表 2 活性炭再生成本分析
Tab.2 Unit cost analysis of regeneration

类型	活性炭再生规模/(t·a ⁻¹)					
	75.9	227.5	379.3	758.5	1894.7	3164.2
	单位成本/(¢·lb ⁻¹)					
委托再生	37.31	35.65	34.92	33.96	32.77	25.61
自己再生	—	64.27	53.55	44.20	33.50	27.30
新炭置换饱和碳	118.38	109.98	106.28	101.46	95.42	86.96

说明:1 磅=0.454 kg,委托再生平均单程运输距离 121km;

有人提出,活性炭再生量低于 150 kg/d 时,委托再生更为经济;当平均再生量达到 500 kg/d 时,可以考虑自己再生;平均再生量达到 1 000 kg/d 以上时,应自己再生^[18]。

2.2 再生周期

活性炭再生周期随着水厂处理工艺、原水水质、吸附有机物类型和浓度等而各有不同,尚无统一的再生基准。

研究表明,采用前加氯—混凝沉淀砂滤—活性炭过滤工艺,三卤甲烷 20 d 就会从颗粒活性炭滤床中穿透,不挥发可溶性有机碳(NVDOC)50 d 后开始穿透,因此,用颗粒活性炭吸附氯处理水的场合,需频繁地进行再生,建议每年再生 1~4 次^[18]。

臭氧—生物活性炭是使用较为广泛的饮用水深度处理工艺。臭氧将大分子有机物分解成小分子物质,微生物降解活性炭上吸附的有机物,大大延长了活性炭的再生周期。实际运行表明,生物活性炭经过大约 6 年连续运行,仍能够稳定地去除原水中三卤甲烷前驱物质的 60 %~80 %^[18]。可以认为,即使活性炭的吸附能力已经降低,在生物活性炭处理中,通过微生物的作用,活性炭也能长期有效地使用。据报导,生物活性炭在去除农药类、致畸致突变有机物方面具有长期连续的去除效果^[18]。目前臭氧—生物活性炭 3~4 年再生一次的场合比较多,成为一个大致的标准。

判断使用中的活性炭何时进行再生,具体采用什么样的指标,目前还未有统一的规定,通常需要从水厂出水水质、活性炭的剩余吸附能力两个方面考虑。

活性炭滤池通常处于水厂水处理工艺的末端,根据《城市供水水质标准 CJ/T 206—2005》的要求,

水厂出水水质检验项目(如浊度、色度、臭和味等)的单项水质指标的合格率要 $\geq 95\%$,如果出厂水主要水质指标(如浊度、色度等)的合格率达不到规定要求,应查明原因,调整水处理工艺参数,考虑活性炭再生。

另外,新活性炭的碘吸附值一般大于 $800\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,净水用活性炭碘吸附值更高,在 $900\sim 1\,100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右。根据国内的使用经验,当活性炭碘吸附值 $\leq 600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,表明活性炭的吸附性能很差,已经基本吸附饱和,可考虑进行活性炭再生。张捷根据果园桥水厂生物活性炭运行实践,指出由于微生物延长活性炭的使用周期,活性炭需要再生时可以参考吸附指标中的碘吸附值为 $500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右,亚甲基蓝吸附值为 $100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右^[20]。

2.3 委托再生

目前承担委托再生的企业或者活性炭制造厂,一般不太注意自来水厂使用活性炭的具体状况,而活性炭由于其原料产地、制造方法不同,有许多种类,性质各异,所吸附的污染物和吸附容量也不同,若按照同样的再生工艺参数,可能会产生活性炭过度活化、炭质量损失过大等问题,当活性炭再生完毕后投入使用,需要补充的新炭比预期的要多,或者一旦通水后很快出现活性炭破碎之类的事情^[18]。

活性炭用于饮用水的处理,其安全级别和管理严格程度要高于其他场合(废水处理等)。再生企业在活性炭运输、再生过程中如果操作不规范,比如与其他场合的活性炭混在一起再生,可能会引入污染物,影响出水水质。另外,再生企业也不愿意再生含有很多氯、无机盐类吸附物质的活性炭,以免损坏再生炉。

因此,对于自来水厂和承担委托再生的企业来说,需要对老化炭、再生炭以及再生过程进行必要的约定。

目前国内还没有制定关于活性炭再生方面的标准,AWWA(美国水工业协会)2007年对《颗粒活性炭再生标准》重新进行了修订(ANSI/AWWA B605-07)^[1],对饱和炭特征、活性炭运输、再生设备、再生炭测试指标、再生炭接收等做了相关说明和规范,明确委托单位和承担再生单位的责任和权利。

3 结语

臭氧—活性炭工艺在国内使用日益广泛,活性炭再生因其技术可行、经济适用、环境友好,将得到越来越多的关注。对活性炭再生技术及其管理有待

于进一步研究和总结。建议有关部门从实际出发,结合国外使用经验,制定《活性炭再生标准》,对自来水厂活性炭再生进行规范和指导。

参考文献

- [1] American W W, American N S. Reactivation of granular activated carbon[S]. ANSI/AWWA B605-07. United States, 2007
- [2] Lambert S D, San M G, Graham N J. Deleterious effects of inorganic compounds during thermal regeneration of GAC: a review[J]. Journal AWWA, 2002, 94(12): 109-119.
- [3] 兰淑澄. 活性炭水处理技术[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991:40,82
- [4] Clark R M, Lykins B W. Granular activated carbon: design, operation, and cost[M]. Chelsea, Mich.: Lewis Publishers, 1989:332-338.
- [5] Koffskey W E, Lykins B W, Risk R E. Granular activated carbon adsorption with on-site infrared furnace reactivation project summary[R]. U.S. Environmental Protection Agency, 1989.
- [6] 李延吉, 张微, 龙振坤. 黄金用活性炭再生技术现状及发展趋势[J]. 黄金, 2007, 28(10): 32-37.
- [7] 唐志红, 朱文魁, 马蓉. 活性炭再生技术[J]. 煤化工, 2004(01): 43-46.
- [8] 刘守新, 王岩, 郑文超. 活性炭再生技术研究进展[J]. 东北林业大学学报, 2001(03): 61-63.
- [9] 张颖, 李光明, 陈玲. 活性炭再生技术的发展[J]. 化学世界, 2001(08): 441-444.
- [10] 李惠民, 邓兵杰, 李晨曦. 几种活性炭再生方法的特点[J]. 化工技术与开发, 2006(11): 21-24.
- [11] 秦玉春, 王海涛, 朱海哲. 活性炭的再生方法[J]. 炭素技术, 2001(06): 30-31.
- [12] 吴奕. 活性炭的再生方法[J]. 化工生产与技术, 2005(01): 20-23.
- [13] Sabio E, Gonzalez E, Gonzalez J F, et al. Thermal regeneration of activated carbon saturated with p-nitrophenol[J]. Carbon, 2004, 42(11): 2285-2293.
- [14] San M G, Lambert S D, Graham N J. The regeneration of field-spent granular-activated carbons[J]. Water Research, 2001, 35(11): 2740-2748.
- [15] Lonsinger J J, Lonsinger D A. Method of reducing carbon loss in regeneration process[P]. United States: 5013698, 1991.
- [16] Cannon F S, Snoeyink V L, Lee R G, et al. Reaction mechanism of calcium-catalyzed thermal regeneration of spent granular activated carbon[J]. Carbon, 1994, 32(7): 1285-1301.
- [17] Fukuhara Tomoko N S. The effect of preozonation on the properties of biological activated carbon and its regeneration[J]. Journal of Japan Water Works Association, 2000, 69(2): 2-11.
- [18] 立本英机, 安部郁夫. 活性炭应用技术[M]. 南京: 东南大学出版社, 2002: 350-358.
- [19] 张捷, 沈利清, 朱慧. 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.
- [20] 张捷, 朱慧, 翁利丰. 根据水质处理效果和吸附指标判断活性炭的更新周期[J]. 中国给水排水, 2007(8): 95-98.