

污泥活性炭的 制备、表征及应用

■ 刘立恒 林华 李海翔 许立巍 / 主编

WUNI HUOXINGTAN
DE ZHIBEI BIAOZHENG
JI YINGYONG

中国环境出版社

污泥活性炭的制备、表征及应用

刘立恒 林 华 李海翔 许立巍 主编



中国环境出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

污泥活性炭的制备、表征及应用/刘立恒等主编. —北京: 中国环境出版社, 2017.3

ISBN 978-7-5111-3100-3

I. ①污… II. ①刘… III. ①污泥利用—活性炭—
化工生产 IV. ①TQ424.1②X703

中国版本图书馆CIP数据核字(2017)第052039号

出版人 王新程
责任编辑 殷玉婷
责任校对 尹芳
封面设计 岳帅

出版发行 中国环境出版社
(100062 北京市东城区广渠门内大街16号)
网 址: <http://www.cesp.com.cn>
电子邮箱: bjgl@cesp.com.cn
联系电话: 010-67112765 (编辑管理部)
发行热线: 010-67125803, 010-67113405 (传真)

印 刷 北京中科印刷有限公司
经 销 各地新华书店
版 次 2017年3月第1版
印 次 2017年3月第1次印刷
开 本 787×960 1/16
印 张 12.25
字 数 250千字
定 价 39.00元

【版权所有。未经许可, 请勿翻印、转载, 违者必究。】

如有缺页、破损、倒装等印装质量问题, 请寄回本社更换

前言

随着我国社会经济的发展和城市化进程的加快，城镇污水和污泥的产出量急剧增加。由于未处理或处理处置方式不当，污泥造成了严重的二次污染，威胁到了人类的生活环境。针对污泥常规处理处置方式，如污泥填埋、污泥农用、污泥焚烧、弃海处置等，存在的弊端及人们对污泥认识的不断加深，污泥资源化的概念被提出，并被广泛接受。目前，污泥资源化处理处置已成为环境保护领域研究的热点之一。国内外广大学者对此展开了较为全面的研究，并在污泥能源化、污泥堆肥、污泥建材利用等方面取得了丰硕的成果，且有部分成果已经在实际中得到应用，并取得了较好的社会和经济效益。尽管污泥在生产有机肥料、沼气、建材利用等方面取得成功，但由于污泥资源开发利用的认识和技术方面还较为粗浅，污泥总的利用量还不大。因此应重视和加强对污泥进行资源化的开发利用研究，寻求新的应用途径、加工技术，实现大量污泥的资源化利用，将会取得良好的经济效益和环保社会效益。

由于污泥含有丰富的有机质，许多学者认识到污泥具有制备活性炭的潜力，并对此展开了相应的研究，且在污泥活性炭制备和应用方面取得了较大的进展。结合国内外其他学者的研究成果和笔者的相关研究，

编写了《污泥活性炭的制备、表征及应用》。本书全面介绍了污泥的特性、污泥处理处置方式方法、污泥制备活性炭的可行性，污泥活性炭的制备方法、工艺及研究进展，污泥活性炭的常用表征方法，污泥活性炭相关吸附理论和污泥活性炭在水处理方面的应用。本书为有兴趣从事污泥活性炭研究的人员提供一定的技术支持。

本书第1~2章部分内容、第3章和第4章由刘立恒编写，第1章部分内容由林华编写，第2章部分内容由李海翔编写，第5章由许立巍编写。

由于本书涉及众多学科，内容广泛，且编者水平有限，难免存在错误和不足，恳请广大读者给予指正。

目 录

第 1 章 绪 论	1
1.1 污泥的来源及性质	1
1.2 污泥的基本特性	4
1.3 污泥处理处置方法	9
1.4 污泥制备活性炭的可行性	16
参考文献	22
第 2 章 污泥活性炭的制备	24
2.1 污泥活性炭的制备方法	24
2.2 颗粒污泥活性炭的制备	33
2.3 污泥活性炭制备研究进展	42
参考文献	52
第 3 章 污泥活性炭的表征	59
3.1 物理性质的表征	59
3.2 化学性质的表征	67
3.3 表面性质的表征	72
3.4 孔结构的表征	88
3.5 吸附性能的表征	104
3.6 产率的表征	112
参考文献	113
第 4 章 吸附理论	118
4.1 吸附的概念	118

4.2	吸附作用.....	118
4.3	吸附的类型.....	129
4.4	吸附等温线方程.....	130
4.5	吸附动力学.....	135
4.6	吸附热力学.....	141
4.7	污泥活性炭吸附处理染料废水实验研究.....	143
	参考文献.....	159
第 5 章	污泥活性炭的应用.....	163
5.1	污泥活性炭在城市污水处理中的应用.....	163
5.2	污泥活性炭在印染废水处理中的应用.....	166
5.3	污泥活性炭在制药废水处理中的应用.....	171
5.4	污泥活性炭在重金属废水处理中的应用.....	174
5.5	污泥活性炭在焦化废水处理中的应用.....	176
	参考文献.....	180
附录 A.....		182
附录 B.....		187

第1章 绪论

随着我国社会经济的发展和城市化进程的加快，城镇污水和污泥的产出量急剧增加。根据国家统计局公布的《2015年国民经济和社会发展统计公报》可知，截至2015年年末，我国城市污水处理厂日处理能力达到13 784万 m^3 ，生活污水产量为3 500万t，同比增长16%。根据同济大学环境学院院长戴晓虎测算，我国每年产生3 000万~4 000万t含水率在80%左右的市政污泥。随着“十三五”的到来，污泥量还会增加，预计到2020年，我国的市政污泥产量将达到6 000万~9 000万t。污泥产量的逐年上升，原因可以归纳为以下几个主要方面：①污水量的增加；②污水处理率提高；③处理标准提高，处理功能拓展。

污泥是污水处理后的产物，是一种由有机残片、细菌菌体、无机颗粒、胶体等组成的极其复杂的非均质体。以生活污水污泥为例，城市污水污泥中的有机质含量通常为城市污水的10倍，污水厂处理脱水污泥中的致病微生物含量也比城市垃圾高几个数量级，如果不经处理而将其随意排放会造成严重的二次污染。因此，如何将污泥进行科学处理处置，已成为我国乃至全世界环境保护领域广泛关注的课题之一。要实现污泥的科学处理处置，就必须了解污泥的来源、性质，现有的污泥处理处置方式极其不足，并以此为根据探寻新的有效的污泥处理处置方式或方法。

1.1 污泥的来源及性质

1.1.1 污泥的来源

污泥(sewage sludge)一般来自市政给排水处理系统和工业废水处理系统。前者包括给水、雨水、生活污水等收集处理处置过程，所产生的污泥称为市政污泥。后者来自于厂矿企业所产生的污泥称为工业污泥。工业废水本身性质多变，

处理工艺各异，导致工业污泥来源环节和性质复杂，而市政污泥则来源相对确定，通常包括以下几种：

- ①水厂污泥，来自自来水厂水处理工艺；
- ②污水污泥，来自污水处理厂污泥，包括初沉污泥、剩余活性污泥、化学污泥等；
- ③疏浚污泥，来自河道疏浚产生的河道底泥；
- ④通沟污泥，来自城市排水管道通沟污泥；
- ⑤栅渣，来自泵站。

在上述各种污泥中，污水污泥产量最大，对环境的不良影响最大，处理处置的难度最大，目前也是人们最关心的污泥种类。污水污泥处理已经成为当前污水处理的重点、难点和热点问题。在排水或市政行业所说的污泥通常指的是污水污泥，因此，本书描述的主要是污水污泥。

1.1.2 污泥的分类

污泥是废水和净水处理过程中产生的固态、半固态废物，它主要由固态残渣和水构成。污泥的成分、性质主要取决于处理的水的成分、性质和处理工艺，其分类方法多种多样，城市污泥按照不同的分类标准可以分为以下几类。

1.1.2.1 按照污水的来源特征

按照污水的来源特征可以将污泥分为生活污水处理厂污泥、工业废水污泥和净水厂污泥。

1.1.2.2 按照处理方法和分离过程

按照处理方法和分离过程，污泥可分为沉淀污泥（包括物理沉淀污泥、混凝沉淀污泥和化学沉淀污泥）与生物处理污泥（指在城市污水处理厂二级处理过程中产生的污泥，包括活性污泥法产生的剩余污泥和生物滤池及生物膜法产生的腐殖质污泥）。

1.1.2.3 按照化学成分

按照化学成分可以将污泥分为有机质污泥和无机质污泥，按亲水性可以分为亲水污泥和疏水污泥。

①有机质污泥是指以有机物为主的污泥，其主要特性是有机物含量高，容易腐化发臭，颗粒较细，密度较小，含水率高且不易脱水，是呈胶状结构的亲水性物质，便于用管道输送，属于亲水性污泥。一般来说，生活污水污泥和混合污水污泥均属于有机质污泥。

②无机质污泥是指以无机物为主的污泥，又常称为沉渣，其特点是颗粒较粗，密度较大，含水率较低且易于脱水，但流动性较差，不易用管道运输，属于疏水性污泥。给水处理沉沙池以及某些工业废水物理、化学处理过程中的沉淀物均为无机质污泥。

1.1.2.4 按照处理工艺和阶段

按照处理的工艺和不同阶段，可以将污泥分为以下几类：

(1) 浮渣

主要来自除渣池、除油池、初次沉淀池、二次沉淀池、浓缩池、消化池等。这些池中形成的浮渣层，其组分可能包括油脂、植物油、矿物油、动物脂肪、蜡、食物残渣、菜叶、毛发、纸、纺织物、橡胶或者塑料制品。

(2) 生污泥

一般是指从沉淀池（包括初沉池和二沉池）排出来的沉淀物或悬浮物的总称，又称为新鲜污泥，这种污泥含有大量的动植物残体，有机物含量很高，化学性质很不稳定，含水率一般为95%~97%，不易脱水干化。其中，从生化处理二沉淀池产生的沉淀物又称为活性污泥，主要由菌胶团等微生物组成，呈凝聚状态，含水率达99%~99.5%，不易脱水，化学稳定性差。活性污泥中扣除回流到曝气池的那部分污泥后，剩余的部分称为剩余活性污泥。

(3) 活性污泥

指在活性污泥法系统中的污泥。其主要由好氧微生物组成，外观为褐色的絮状物，不含大颗粒物质。如果颜色很深，则污泥可能腐化；如果颜色较淡，则可能曝气不足。当设施运行良好时，活性污泥无特别的异味，但会较快地腐化，含水率一般为99%~99.5%。由二次沉淀池排出至曝气池的活性污泥称为回流污泥，由二次沉淀池（或由曝气池）排出至污泥处理设施的活性污泥称为剩余活性污泥。

(4) 膨胀污泥

在二次沉淀池中产生污泥膨胀是污水生物处理过程中不希望发生的一种现象。污泥膨胀一般是由丝状菌过度繁殖引起的，使本应在二次沉淀池中沉淀的活

性污泥漂浮在水面上。膨胀污泥中的固体物含量较低，但污泥指数很高。

(5) 消化污泥

指污水处理厂中经消化设施消化处理后的污泥。如果是在好氧条件下消化(如在曝气池中)的污泥，称为好氧消化污泥(好氧稳定污泥)，为褐色至深褐色的絮状物，通常有令人讨厌的陈腐污泥的气味，消化好的污泥易于脱水。好氧消化后的污泥含水率一般为 96%~98%。如果是在厌氧条件下消化(如在封闭的厌氧消化池中)的污泥，则称为厌氧消化污泥(厌氧稳定污泥)，为深褐色至黑色，并含有大量的气体。消化良好的污泥气味较轻，否则会有硫化氢和其他一些气体的气味。厌氧消化后的污泥含水率一般为 90%~97%；含水率为 90%~95%的初沉污泥，消化后的含水率典型值为 93%，含水率为 93%~97.5%的初沉污泥和剩余活性污泥的混合污泥，消化后的含水率典型值为 96.5%。

(6) 浓缩污泥

指生污泥经浓缩处理后得到的污泥。污泥浓缩主要是减缩污泥的间隙水，经浓缩后的污泥近似糊状，但仍保持流动性。污泥浓缩是降低污泥含水率、减少污泥体积的有效方法。污泥浓缩的方法有沉降法、气浮法和离心法。

(7) 脱水污泥

指经脱水处理后得到的污泥。污泥脱水是将流态的原生、浓缩或消化污泥脱除水分，转化为半固态或固态泥块的一种污泥处理方法。经过脱水后，污泥含水率可降低到 55%~80%，具体视污泥和沉渣的性质及脱水设备的效能而定。污泥脱水的方法，主要有自然干化法、机械脱水法和造粒法。自然干化法和机械脱水法适用于污水污泥，造粒法适用于混凝沉淀的污泥。

(8) 干化污泥

指经干化处理得到的污泥。将脱水污泥再进一步脱水则称为污泥干化，干化污泥的含水率低于 10%。

1.2 污泥的基本特性

由于污水污泥的来源和形成过程十分复杂，对于不同来源的污泥，其物理、化学和生物学特性存在差异，正确地了解污泥的各种性质是科学地合理处理处置和利用污泥的前提。

1.2.1 物理特性

污泥的物理性质主要包括含水量与含水率、脱水性能及比阻抗、沉降特性、热值和臭味等。

1.2.1.1 含水量与含水率

污泥中所含水分的质量与污泥总质量之比称为污泥含水率(%)。污泥的含水率一般都很大,所以污泥的相对密度一般都接近1。污泥含水率主要取决于污泥中固体的种类及其颗粒的大小。通常,固体颗粒越细小,其所含有机物越多,污泥的含水率越高。

污泥含水率可用如下公式计算:

$$P_w = \frac{W}{W+S} \times 100\% \quad (1-1)$$

式中: P_w ——污泥含水率, %;

W ——污泥中水分质量, g;

S ——污泥中总固体质量, g。

污泥中所含水分,按它的存在形式,可分为间隙水、毛细结合水、表面吸附(黏附)水和内部水等4类(图1-1)。所谓间隙水,是指被大小污泥颗粒包围的水分,约占污泥水分的70%,由于间隙水不直接与固体结合,因而很容易分离;毛细结合水是指在固体颗粒接触面上由毛细压力结合,或充满于固体与固体颗粒之

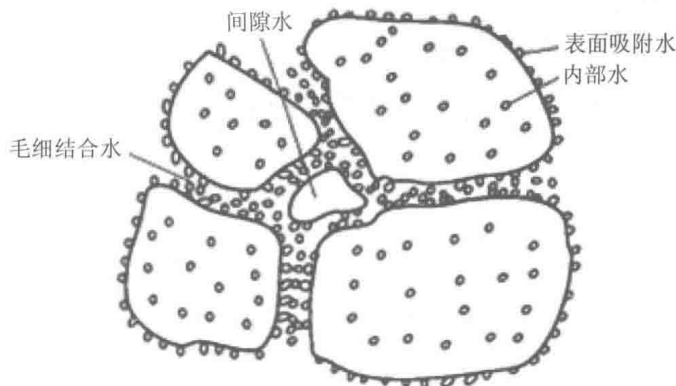


图 1-1 污泥中水分存在形式

注:王罗春,李雄,赵由才,等.污泥干化与焚烧技术[M].北京:冶金工业出版社,2010.

间或充满于固体本身裂隙中的水分，约占污泥水分的 20%；表面吸附水是吸附在污泥小颗粒表面上的水分，占污泥水分的 7%左右；内部水是指微生物细胞内部的液体，大约占污泥水分的 3%。

1.2.1.2 脱水性能及污泥比阻抗

污泥的脱水性能与污泥性质、调理方法及条件等有关，还与脱水机械种类有关。在污泥脱水前进行预处理，改变污泥粒子的物化性质，破坏其胶体结构，减少污泥粒子与水的亲和力，从而改善脱水性能，这一过程称为污泥的调理或调质。

常用污泥过滤比阻抗值 (r) 和污泥毛细管吸水时间 (CST) 两项指标来评价污泥的脱水性能。

比阻抗值 (r) 是指 1 kg 干重滤饼的阻力，其值越大，越难过滤，污泥脱水性能越差。

阻抗公式为：

$$\frac{dV}{dt} = \frac{p \cdot A^2}{\mu(r \cdot C \cdot V + R_m \cdot A)} \quad (1-2)$$

式中： dV/dt ——过滤速度， m^3/s ；

V ——滤出液体积， m^3 ；

t ——过滤时间， S ；

p ——过滤压力， Pa ；

A ——过滤面积， m^2 ；

C —— $1 m^3$ 滤出液所得滤饼干重， kg/m^3 ；

r ——污泥过滤比阻抗， m/kg ；

R_m ——过滤开始时 $1 m^2$ 过滤面积上过滤介质的阻力， m/m^2 ；

μ ——滤出液的动力黏度， $N \cdot s/m^2$ 。

在压力恒定的条件下，将式 (1-2) 对时间积分后，可得

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \cdot r \cdot C}{2p \cdot A^2} V + \frac{\mu \cdot R_m}{p \cdot A} \quad (1-3)$$

由此发现 $t/V-V$ 呈直线关系，令其斜率为 b ，即：

$$b = \frac{\mu \cdot r \cdot C}{2p \cdot A^2} \quad (1-4)$$

由此得出污泥的比阻公式：

$$r = \frac{2b \cdot p \cdot A^2}{\mu \cdot C} \quad (1-5)$$

由式(1-5)可知，污泥比阻与 b 值、过滤压力 P 及过滤面积 A 的平方成正比，而与滤液的动力黏度及固体质量 C 成反比。 b 值和 C 要通过实验测定。不同类型的污泥，其比阻差别较大。污泥的比阻和脱水性能成反比，一般来说，比阻小于 1×10^{11} m/kg 的污泥易于脱水，比阻大于 1×10^{13} m/kg 的污泥难以脱水。

1.2.1.3 沉降特性

污泥沉降特性可用污泥容积指数 (Sludge Volume Index, SVI) 来评价，其值等于在 30 min 内 1 000 mL 水样中所沉淀的污泥容积与混合液浓度之比，具体计算公式如下：

$$SVI = \frac{V}{C_{SS}} \quad (1-6)$$

式中： V ——30 min 沉降后污泥的体积，mL；

C_{SS} ——污泥混合液的浓度，g/L。

1.2.1.4 热值

污泥的热值取决于污泥含水率和元素组成。污泥中主要的可燃元素包括碳、氢和硫，通常硫对污泥热值的贡献可忽略不计。污泥中如含有较多的可燃物（油脂、浮渣等），则其热值较高；如含有较多的不可燃物（沙砾、化学沉淀物等），则其热值较低。污泥中纯挥发性固体的平均热值大概是 23 MJ/kg。

1.2.1.5 臭味

污泥本身有气味，而且是常常发出臭味，也会散发出有害气体。污泥散发出的臭气直接影响到大众的身心健康，因而也是污泥处理中公众关注的问题之一，人们难以忍受恶臭。已经被认定为恶臭污染物的有脂肪酸、氨和胺（氨的有机衍生物）、苯环上带有氮原子的芳香族有机物（如吲哚和臭粪素）、硫化氢、有机硫化物（硫醇）和其他有机化合物。

1.2.2 化学性质

生物污泥以微生物为主体，同时包括混入生活污水的泥沙、纤维、动植物残体等固体颗粒，以及可能吸附的有机物、重金属等物质。污泥的化学特性是考虑如何对其进行资源化利用的重要因素。其中，pH、碱度和有机酸是污泥厌氧消化的重要参数；重金属、有机污染物是污泥农用、填埋、焚烧的重要参数。

1.2.2.1 植物营养元素

污泥中含有植物生长发育所需的氮、磷、钾、维持植物正常生长发育的多种微量元素（钙、镁、铜、锌、铁等）和能改良土壤结构的有机质（一般质量分数为60%~70%），因此能够改良土壤结构，增加土壤肥力，促进作物的生长。我国16个城市里29个污水处理厂污泥中有机质及养分含量的统计数据表明，我国城市污泥的有机质含量最高达696 g/kg，平均值为384 g/kg；氮、磷、钾的平均含量分别为2 711 g/kg、1 413 g/kg、619 g/kg。

1.2.2.2 重金属

城市污水处理厂污泥中的重金属来源多、种类繁、形态复杂，并且许多是环境毒性比较大的元素，如铜、铅、锌、镍、铬、汞、镉等，具有易迁移、易富集、危害大等特点，是限制污泥农业利用的主要因素。

污泥中的重金属主要来自污水，当污水进入污水处理厂时，里面含有各种形态、不同种类的重金属，经过物理、化学、生物等污水处理工艺，大部分重金属会从污水中分离出来，进入污泥。这是一个复杂的过程：如污水经过格栅、沉砂池时，大颗粒的无机盐、矿物颗粒等通过物理沉淀的方式，伴随其中的重金属进入污泥；在化学处理工艺中，大部分以离子、溶液、配合物、胶体等形式存在的重金属元素通过化合物沉淀、化学絮凝、吸附等方式进入污泥；在生物处理阶段，部分重金属可以通过活性污泥中微生物的富集和吸附作用，和剩余活性污泥、生物滤池脱落的生物膜等一起进入污泥。一般来说，来自生活污水污泥中的重金属含量较低，工业废水产生的污泥中重金属含量较高。

1.2.2.3 有机物

污泥中有机污染物主要有多氯二苯并二噁英和多氯二苯并呋喃

(PCDD/PCDF)、多环芳烃、邻苯二甲酸酯类、多氯联苯(PCBs)、氯苯、氯酚等。大量有机颗粒物吸附富集在污泥中,导致许多污泥中有机污染物含量比当地土壤背景值高数倍、数十倍甚至上千倍。

1.2.3 生物学特性

1.2.3.1 生物稳定性

污泥的生物稳定性评价主要有两个指标:降解度和剩余生物活性。

(1) 降解度

污泥降解度可以描述其生物可降解性。一般来说,厌氧消解污泥的降解度是40%~45%,好氧消解污泥的降解度是25%~30%。降解度(P ,%)可通过下式计算:

$$P = \left(1 - \frac{C_{VSS,1}}{C_{VSS,0}} \right) \times 100\% \quad (1-7)$$

式中: $C_{VSS,0}$ ——消解前污泥中的挥发性固体悬浮物浓度, mg/L;

$C_{VSS,1}$ ——消解后污泥中的挥发性固体悬浮物浓度, mg/L。

(2) 剩余生物活性

污泥的剩余生物活性是通过厌氧消解稳定后,生物气体的再次产生量来测定的。当污泥基本达到完全稳定化后,其生物气体的再次产生量可以忽略不计。

1.2.3.2 致病性

污泥中主要的病原体有细菌类、病毒和蠕虫卵,大部分由于被颗粒物吸附而富集到污泥中。在污泥的应用中,病原菌可通过各种途径传播,污染土壤、空气、水源,并通过皮肤接触、呼吸和食物链危及人畜健康,也能在一定程度上加速植物病害的传播。

1.3 污泥处理处置方法

污泥的处理处置必须严格遵循稳定化、无害化和资源化的原则。根据污泥中有利成分是否得到利用,当前的污泥处理处置方法通常可分为常规处理处置和资源

化利用。由于环保政策的日趋严格，人民群众的环保意识越发强烈以及处理处置技术和成本的限制，上述两类污泥处理处置方式的实施均存在一定的限制和不足。

1.3.1 污泥常规处理处置方法

污泥常规处理处置方式主要有污泥填埋、污泥农用、污泥焚烧、弃海处置等方式。

1.3.1.1 污泥填埋

污泥填埋可分为单独填埋和与城市生活垃圾混合填埋，是一种通过填充、推平、压实、覆盖、再压实和封场等工序而使污泥得到最终处置的处理方式。在我国，大部分采用的都是混合填埋。当脱水污泥与城市生活垃圾混合填埋时，污泥的含水率通常都高达 80%，污泥与垃圾混合填埋后，由于污泥的抗剪切强度低，呈现流动态，经常会造成填埋库区碾压困难，甚至引发填埋机械侧翻事故，危及填埋场职工人身安全（图 1-2）。随着我国对环保事业的不断重视，2009 年国家标准要求混合填埋用泥质的含水率低于 60%，这就还需要消耗大量的能量来不断降低污泥的含水率以满足填埋对含水率的要求。另外，污泥填埋过程中会产生渗滤液和气体，如果处理不到位，渗滤液就会进入地下水层，使地下水环境受到污染，而产生的甲烷气体也可能引发爆炸的危险。再加上如今年产污泥量越来越多，而城市填埋用地非常有限，这就使得污泥填埋将不断受到限制。国际上也在不断减少污泥的填埋量，如美国在今后几十年将关闭近 5 000 座填埋场，欧盟各国的填埋处理也从 1992 年的 40%减少到了 2005 年的 17%，且规定填埋的物质仅限于有机物含量小于 50 g/kg。从这些我们不难看出，污泥的土地填埋终究不会是可以长期依赖的方法。



图 1-2 污泥填埋场溃坝及渗漏