



微波法处理处置污泥研究进展

董 誉, 汤 兵, 许奕春, 周子游

广东工业大学环境科学与工程学院, 广州 510006

摘要 城市污水处理厂产生的剩余污泥中含有大量未稳定的致病微生物和一些有毒有害物质,污泥的处理处置问题已经得到广泛关注。微波具有高效加热的特点,将其应用到污泥处理处置技术上,一方面可以使污泥高效加热、水解,脱水性能和厌氧消化性能得到改善;另一方面,微波处理技术不需要投加任何化学药剂,不会向污泥中带入新的污染或对微生物有毒的物质,使后续处理效率更高。结合当前国内外污泥处理处置的概况,本文介绍了当前国内外微波处理污泥技术的一些代表性研究成果,包括直接利用微波在隔绝空气条件下热解污泥,获取气态、液态燃料产品,利用微波的高效加热作用破解污泥胞外物质和细胞壁,改善污泥可生化性能促进污泥厌氧消化、将微波与其他物理、化学方法联合运用处理污泥;并对微波法处理污泥的发展前景当前提出了自己的见解。

关键词 微波法;城市污泥;污泥热解;微波双氧水高级氧化法

中图分类号 X703.1

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)03-0112-04

Research Progress of Sludge Treatment and Disposal with Microwave

DONG Yu, TANG Bing, XU Yichun, ZHOU Ziyu

Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

Abstract The sewage sludge produced by municipal wastewater treatment plants contains a large number of unstabilized pathogenic microbes and other toxic and harmful substances. The sludge treatment and disposal is a widely concerned problem. This paper reviews the current state of the treatment and disposal for sewage sludge both at home and abroad. The technology of sludge treatment using microwave is discussed. Microwave is a high-efficiency heating technique, its use for sludge treatment and disposal can make quick sludge heating and hydrolysis, that will improve the sludge dewatering and anaerobic digestion capability. On the other hand, the microwave treatment technology does not involve any chemical agents and will not introduce any new pollutants or toxic substances into the sludge, therefore, will make the subsequent processing more efficient. Some representative sludge treatment technologies with microwave are analyzed, including the pyrolysis of sewage sludge by direct microwave heating to keep out of the air and to obtain gas, liquid fuel products; the disruption of sludge cell wall and extracellular substance using microwave heating to improve the biodegradability of sludge for anaerobic digestion; and the treatment of sludge by microwave together with other physical or chemical methods. The principles of these technologies are focused, and some proposals for the future research and development of the sewage sludge treatment using microwave are suggested.

Keywords microwave technology; sewage sludge; the pyrolysis of sludge; hydrogen peroxide/microwave advanced oxidation process

城市污水处理厂在净化污水的同时产生了大量的剩余污泥,这些由活性污泥法产生的剩余污泥通常含有大量有毒有害物质及未稳定化的有机物,其脱水性能和可生化性能较差,同时数量大,占地面积大(中国每年的干污泥产量约有129万t,如果城市污水全部处理,每年的干污泥产量将超过840万t)^[1],所以当前难以找到一种经济而有效的处理方法。国内外已有许

多关于城市污水污泥处理技术的研究,其中关于利用微波处理处置污泥的研究,已经引起人们的广泛关注。

本文主要结合国内外城市污水污泥处理处置的研究进展,从微波热解污泥,破解污泥细胞壁,改善污泥脱水和消化性能,联合其他化学、物理方法处理污泥等方面简单地介绍了污泥的微波法处理技术。

收稿日期: 2009-10-27

作者简介: 董誉,硕士研究生,研究方向为污泥减量化,电子信箱: batidy356@yahoo.com.cn; 汤兵(通信作者,中国科协所属全国学会个人会员登记号: S291003410M),教授,研究方向为水处理技术,电子信箱: renytang@163.com



1 污泥处理处置技术动向

1.1 国外污泥处理现状及其趋势

为避免污水处理厂污泥对环境的二次污染,各国政府和研究机构对污泥的最终处置问题十分重视,并根据各国的国情制定出污泥处置的法规和具体方案。表 1 是世界各国污泥的最终处置情况^[1]。

表 1 世界各国污泥的最终处置情况
Table 1 Dispositions of sludge in the world

国家	土地利用/%	陆地填埋/%	焚烧/%	海洋倾倒/%
奥地利	13	56	31	0
比利时	31	56	9	4
丹麦	37	33	28	2
法国	50	50	0	0
德国	25	63	12	0
希腊	3	97	0	0
爱尔兰	28	18	0	54
意大利	34	55	11	0
卢森堡	81	18	0	1
荷兰	44	53	3	0
葡萄牙	80	13	0	7
西班牙	10	50	10	30
瑞典	45	55	0	0
瑞士	50	30	20	0
英国	55	8	7	30
美国	41	17	22	20
日本	9	35	55	1

由表 1 可以看出,大部分欧洲国家的污泥以填埋为主;美国 and 英国的污泥以农用于主;日本的污泥则以焚烧为主。总之,污泥农用于和陆地填埋是大多数国家污泥处置的两种最主要方法,方案的选择很大程度上取决于各国政府有关的法律法规和污染控制状况;同时也与国家的大小和农业发展情况有关。近年来,随着污泥农用于标准(如合成有机物和重金属含量)日益严格的趋势,许多国家,如德国、意大利、丹麦等污泥农用于的比例不断降低,而污泥填埋的比例又有增加的趋势。但也有一些国家,如美国、英国和日本等污泥农用于的比例呈增加趋势,填埋呈减少趋势。

1.2 国内的污泥处理现状

余杰等^[2]对国内污水处理厂污泥的处置情况进行调查,见表 2。可以看出,目前多数城市污水处理厂对于污泥的主要处置方法是土地填埋,其次是土地利用。但是由于填埋场大多为露天,经过雨水淋滤后,没有稳定化和无害化的污泥很快恢复原形,对填埋场地的安全构成了潜在危害。处理不到位的污泥还造成填埋场渗滤系统堵塞,严重污染附近的地下水。

1.3 当前污泥处理处置的新技术

近 10 年来,世界各国学者开发了许多新的污泥处理技术,例如日本和新加坡都在研究污泥焚烧后残渣经 1300℃的

表 2 污水处理厂污泥处置方法调查统计
Table 2 Statistics about sludge treatments in
sewage treatment plants

污泥处置工艺	污水厂数	所占比例/%
填埋	70	63.06
外运	16	14.42
自然干化综合利用	6	5.41
堆肥农用于	15	13.51
露天堆放	2	1.8
焚烧	2	1.8

高温熔融成块石堆砌的处置方法;美国新泽西州尝试用污泥压制成粒销售给农业和化肥工业;国内也有用污水处理厂脱水污泥制备含炭吸附剂的研究^[4]。

微波法处理污泥是近年来研究的热点,在国内外有很多相关研究,例如在碱性条件下微波热水解污泥^[5];硫化钠及磷酸钠协同微波作用稳定污泥^[6];利用微波辅助作用从未经处理的城市污泥中连续提取重金属^[7];微波高温热解干的或湿的污泥产生含 CO₂ 和 CH₄ 浓度低的生物合成气^[8],以及对微波的非热效应提高污泥稳定性的研究^[9]等。

2 微波作用机制

微波是指频率为 3×10²~3×10⁵MHz 的电磁波,即波长在 1mm~1m 的电磁波,波段位于电磁波谱的红外辐射和无线电波之间。频率比一般的无线电波频率高,也称为“超高频电磁波”,通常用于电视、广播、通信技术中。而近代把微波作为一种能源,又拓展了一个分支技术,用于加热、干燥物体和激发等离子体等方面。

微波加热是通过改变介质离子的迁移和偶极子的转动情况,使介质分子热运动加剧,相邻分子间产生摩擦作用,从而使分子获得能量,达到使受热物体升温的效果。

微波加热有 3 个特点:① 瞬时性。加热均匀,热量从物质内部产生,不需要从表面传递到内部,热效率高,加热时间短,只需传统加热 1/100~1/10 的时间即可完成。② 选择性。不同物料由于其介电性质不同,在微波场中的受热特性差别很大。③ 穿透性。电磁波能够穿透介质内部,因此微波具有穿透能力强的特点。

3 微波法处理污泥的新技术

3.1 微波热解污泥技术

污水、污泥与大部分有机废物相同,含有大量易挥发性有机物^[10]。污泥热解的原理是使污泥中有机物大分子在隔绝空气的条件下,借助高温的能量发生断裂,产生小分子气体、热解溶液和碳渣^[11]。

传统的污泥热解是利用高温加热使有机大分子断裂,但它存在不足:在 700℃条件下通过固定床及流化床热解污泥,油类中的多环芳烃(PAHs)含量显著增加^[12],油产品的应用受

到很大限制。因此,为减少油产品中 PAHs 的含量,研究者们开始采用新的加热手段热解污泥。

J. T. Bohlmann 等^[13]在压力为 8~20MPa、温度为 250~300℃ 的微波容器中成功将污泥转化成气体、水汽、油和固体残留物质,避免了在高温条件下反应,从而减少了 PAHs 的产生。

在采用微波热解污泥的基础上,J. A. Menéndez 等^[14]通过向污泥中添加微波能吸收物质,使污泥在微波场中快速升至 900℃ 的高温,促进了污泥微波高温热解,为微波法热解污泥提供了新思路。

在国内,方琳等^[15]结合国外微波热解污泥的研究经验,将 SiC 作为吸能物质,并且把污泥本身的热解固体残留物分别添加到污泥中,实现污泥在微波场中的快速升温及高温热解,并对其液、气、固三态产物的特性及再利用价值加以分析。实验表明:添加 SiC 和固体残留物的污泥微波高温热解液态产物的热值可以达到 37MJ/kg 以上,PAHs 含量低于 5.37%;气态产物中 H₂ 和 CO 的体积分数在 54% 以上,热值达到 9420kJ/m³;这些产物的特性为其用作燃料提供可能。

微波热解污泥除具有以上优点外,A. Domínguez 等^[8]还发现,与传统热解相比,微波热解污泥过程中挥发作用产生的 CO₂ 可以促进热解碳渣发生自挥发反应,从而使其产品中 CO₂ 浓度降低。

3.2 微波破解污泥细胞壁技术

污泥热水解是作为一种强化的预处理手段改善污泥的脱水性能和生物降解性能,从而提高污泥后续处理的整体效率,这一直是污泥处理领域的研究热点^[16-17]。与超声、机械破碎和化学预处理等手段相比,热水解可实现细胞破碎、释放胞内有机物的同时将大分子有机物水解,同步改善污泥脱水性能和厌氧消化性能,因而得到了广泛的研究和应用。

传统的污泥热水解工艺存在热效率低、停留时间长的不足^[18],有学者开始用热效更高的微波热水解污泥。乔玮等^[19]进行了污泥微波热水解的研究,在 80~170℃ 进行 1~30min 的城市污水污泥微波热水解,微波频率 2450MHz,最大输出功率 1kW。结果表明,微波加热使污泥有机物水解反应快速发生,水解过程受温度影响显著。在最佳反应条件下,污泥经过 170℃ 下微波水解 10min 后,可以通过扫描电镜观察到污泥菌体细胞壁发生破裂,离心脱水后污泥的含水率降低到 65.5%,极大地改善了污泥的生物降解性能和脱水性能。

国内外有一些关于污泥厌氧发酵产氢的研究,但都遇到水解效率低的问题。因为微生物细胞的水解速率限制了污泥厌氧消化的速率,导致水力停留时间增加,厌氧效率降低^[20]。为了达到提高污泥厌氧消化速率的目的,就必须破碎污泥微生物细胞,进而提高消化效率。

L. Guo 等^[21]对经过微波、超声波和高温杀菌这 3 种方法预处理的污泥进行假单胞细菌发酵污泥产氢的研究。该项研究表明,与超声波预处理相比,高温杀菌和微波法预处理可以极大提高污泥的产氢量,分别达到总 COD 15.02 和 11.04mL/g,停滞时间分别为 15 和 10h。

3.3 微波与其他处理技术联合运用处理污泥

应用微波加双氧水高级氧化技术促进城市污水污泥中磷的释放,是英属哥伦比亚大学开发的新方法。研究的重点是使污泥中的正磷酸盐溶解,然后采取矿石结晶法形成磷酸镁铵。

W. T. Wong 等^[22]主要研究了微波加双氧水高级氧化法处理二沉池污泥的效率,结果表明,在 80℃ 甚至更高温度下,微波加双氧水高级氧化法处理的污泥,COD 完全溶解,污泥中的营养物质(氮、磷、和金属元素)也同时被溶解,然后可以用类似矿石结晶法的手段将这些营养物质提取出来,加以利用,与此同时还可以起到了对污泥杀菌和灭活的作用。

G. Yin 等^[23]在微波加双氧水高级氧化技术的基础上,进一步研究了微波结合臭氧双氧水强化高级氧化法在营养物质的溶解和固体溶解方面的效果。臭氧作为强氧化剂,溶于水会产生羟基离子,而羟基离子具有非常强的氧化作用,甚至比臭氧本身的氧化能力还要强。臭氧同时可以促进双氧水分解成羟基离子,因此臭氧的加入可以起到强化微波高级氧化反应的作用。结果表明,超过 30% 的总磷和 20% 的总凯氏氮被溶解,同时大约有 37% 的总 COD 从污泥中溶解出来。

除以上微波强氧化法外,还有很多研究是微波在碱性条件下作用于污泥,如 W. Qiao 等^[24]发现,微波与碱联合作用可以促进污泥快速、有效地分解,原污泥中大多数有机固体都可以在 5min 内溶解,NaOH 的加入能够增加 20% 的挥发性固体物质和 10% 的悬浮固体物质的溶解,为后续处理,如厌氧消化和有用物质回收提供了条件。

除利用微波联合处理改善污泥的性质外,巴基斯坦的学者 M. K. Jamali 等^[25]还将微波结合到分离工艺中,改进了传统的三步提取法连续提取工艺,从污水污泥中提取 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 等重金属,将提取操作时间从 16h 缩短到了 120s。

4 微波法处理污泥技术发展探讨

尽管在污泥的微波热解方面已有许多重要的研究,要真正将研究成果转化为应用技术还有很多工作需要做。上面介绍的各种新技术也都有其应用限制性。

4.1 能耗和反应器的限制

用微波热解污泥制气态和液态的产品,由于污泥热解需要大量的热能,如果采用微波热解,其电耗在实际生产中是不可忽略的,而且其热解产品由于技术等因素的限制,还不能转化为经济效益,其经济可行性较低。同时,它所需要的大尺寸,当前不具备能连续运行的微波反应器。因此,微波热解污泥技术不宜应用于处置产量较大的城市污泥,只能用于处理含难降解有机物较多的工业污水污泥。

4.2 厌氧的停留时间问题

微波水解的目的是为了改善污泥的脱水及可生物降解性能,经过预处理的污泥要通过厌氧消化而达到稳定化和减量化目标。研究表明,经过微波等预处理的污泥消化性能得到提高,产气量更大,消化更完全,而且也可以缩短厌氧停留时间,但还不能在本质上改变污泥停留时间长的问题。无论



国内还是国外都面临着城市用地紧张的难题,由于厌氧停留时间长、反应构筑面积大,大多数污水处理厂不得不放弃剩余污泥厌氧消化技术。

4.3 经济可行性的限制

微波加双氧水高级氧化法及臭氧强化高级氧化法可以对污泥进行深度处理,使其营养物质矿质化,真正达到无害化和资源化的目的。但是,以每 30mL 污泥加入 2mL 的双氧水计,对产量较大的城市污水污泥来说,采用这种方法在当前是不实际的。

5 结语

微波处理处置污泥,是一项新的污泥处理技术,还需要不断地深入研究。当前有关微波处理污泥研究的报道基本上是在静态条件下,有关微波动态(污泥处于连续流动态)作用污泥的研究尚未见报道。由于当前的微波反应设备不能满足污泥的动态处理,使微波法处理污泥技术很难实际应用于污泥的处理中,要推进该项技术的工业化应用,应该在以下方面的研究中予以考虑。

1) 微波处理污泥设备的设计、开发和生产,包括设计满足各种化学反应条件(高温、高压、耐腐蚀),可连续运行的大容量微波反应设备,以有效促进微波在污泥处理处置中的推广应用。

2) 微波动态处理污泥技术的理论和应用的研究。研究在动态条件下,污泥在微波场中的反应和变化规律,以及微波对污泥结构和性质的影响,形成成熟的微波处理污泥的理论体系,为微波处理污泥的工业化应用提供理论基础。

3) 充分利用微波的高效加热和瞬时受热的特性,在微波作用效率和节能降耗上进行深入的研究,使微波法处理污泥在经济和技术上都切实可行。

参考文献 (References)

- [1] 朱向宏, 刘兴仕, 王宗亮, 等. 水生态环境保护实践 [J]. 节水灌溉, 2006, 31(1): 45-47.
Zhu Xianghong, Liu Xingshi, Wang Zongliang, et al. Water Saving Irrigation, 2006, 31(1): 45-47.
- [2] Chen G H, An K J, Saby S. Possible mechanism of excess sludge reduction in OSA process[C]//The Fourth Japan-Netherlands Workshop on Integrated Water Quality Management. Hokkaido, Japan, 2000.
- [3] 余杰, 田宁宁, 王凯军, 等. 中国城市污水处理厂污泥处理、处置问题探讨分析[J]. 环境工程学报, 2007, 1(1): 82-86.
Yu Jie, Tian Ningning, Wang Kaijun, et al. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2007, 1(1): 82-86.
- [4] 方平, 岑超平, 陈定盛, 等. 用污水处理厂脱水污泥制备含炭吸附剂[J]. 化工环保, 2008, 28(3): 278-281.
Fang Ping, Cen Chaoping, Chen Dingsheng, et al. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008, 28(3): 278-281.
- [5] 刘佳, 孙德栋, 薛文平, 等. 微波辐照与碱联合处理污泥的试验研究[J]. 环境污染与防治, 2008, 30(12): 63-66.
Liu Jia, Sun Dedong, Xue Wenping, et al. Environmental Pollution and Control, 2008, 30(12): 63-66.
- [6] Chen C-L, Lo S-L, Chiu P-T, et al. The assistance of microwave process in sludge stabilization with sodium sulfide and sodium phosphate

- [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 147: 930-937.
- [7] Jamali M K, Kazi T G, Arain M B. Speciation of heavy metals in untreated sewage sludge by using microwave assisted sequential extraction procedure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 163: 1157-1164.
- [8] Domínguez A, Fernández Y, Fidalgo B, et al. Bio-syngas production with low concentrations of CO₂ and CH₄ from microwave-induced pyrolysis of wet and dried sewage sludge[J]. Chemosphere, 2008, 70: 397-403.
- [9] Eskicioglu C, Terzian N, Kennedy K J, et al. Athermal microwave effects for enhancing digestibility of waste activated sludge [J]. Water Research, 2007, 41: 2457-2466.
- [10] 刘文铁, 王淑彦, 陆慧林, 等. 污泥的热解动力学及机理研究[J]. 热能动力工程, 2006, 21(5): 529-531.
Liu Wentie, Wang Shuyan, Lu Huilin, et al. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2006, 21(5): 529-531.
- [11] 陈江, 杨金福, 蔡溉林, 等. 污泥的热解特性实验研究[J]. 浙江工业大学学报, 2005, 33(3): 315-318.
Chen Jiang, Yang Jinfu, Cai Honglin, et al. Journal of Zhejiang University of Technology, 2005, 33(3): 315-318.
- [12] Inguanzo M, Menéndez J A, Fuente E, et al. Reactivity of pyrolyzed sewage sludge in air and CO₂[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001, 59(4): 943-954.
- [13] Bohlmann J T, Lorth C M, Drews A, et al. Microwave high pressure thermochemical conversion of sewage sludge as an alternative to incineration[J]. Chemical Engineering Technology, 1999, 21(5): 404-410.
- [14] Menéndez J A, Inguanzo M, Pis J J. Microwave-induced pyrolysis of sewage sludge[J]. Water Research, 2002, 36(13): 3261-3264.
- [15] 方琳, 田禹, 武伟男, 等. 微波高温热解污水污泥各态产物特性分析 [J]. 安全与环境学报, 2008, 8(1): 29-33.
Fang Lin, Tian Yu, Wu Weinan, et al. Journal of Safety and Environment, 2008, 8(1): 29-33.
- [16] Neyens E, Baeyens J. A review of thermal sludge pretreatment processes to improve dewaterability [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 98 (3): 51-67.
- [17] Keep U, Machenbach L, Welsz N, et al. Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis—three years of experience with full scale plant[J]. Water Science and Technology, 2000, 42(9): 89-96.
- [18] 田禹, 方琳, 黄君礼. 微波辐射预处理对污泥结构及脱水性能的影响 [J]. 中国环境科学, 2006, 26(4): 459-463.
Tian Yu, Fang Lin, Huang Junli. China Environmental Science, 2006, 26(4): 459-463.
- [19] 乔玮, 王伟, 黎攀, 等. 城市污水污泥微波热水解特性研究[J]. 环境科学, 2008, 29(1): 152-157.
Qiao Wei, Wang Wei, Li Pan, et al. Environmental Science, 2008, 29 (1): 152-157.
- [20] Neis U, Nickel K, Tiehm A. Enhancement of anaerobic sludge digestion by ultrasonic disintegration[J]. Water Science and Technology, 2000, 42 (9): 73-80.
- [21] Guo L, Li X, Bo X, et al. Impacts of sterilization microwave and ultrasonication pretreatment on hydrogen producing using waste sludge [J]. Bioresource Technology, 2008, 99: 3651-3658.
- [22] Wong W T, Chan W I, Liao P H, et al. A hydrogen peroxide/microwave advanced oxidation process for sewage sludge treatment [J]. Journal of Environmental Science and Health, Part A, 2006, 41:2623-2633.
- [23] Yin G, Liao P, Lo K V. An ozone/hydrogen peroxide/microwave - enhanced advanced oxidation process for sewage sludge treatment [J]. Journal of Environmental Science and Health, 2007, Part A, 42:1177-1181.
- [24] Qiao Wei, Wang Wei, Xun Rui, et al. Sewage sludge hydrothermal treatment by microwave irradiation combined with alkali addition [J]. J Mater Sci, 2008, 43: 2431-2436.

(责任编辑 岳臣)

