

H_2O_2 对城市污泥水热氧化产物的影响分析

胡振坤¹, 张守玉¹, 张一帆¹, 胡 南²

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 长春工程学院 能源动力工程学院, 吉林 长春 130012)

摘 要:为探究城市污泥的有效处理方式,以城市污泥为研究对象,进行了水热和水热氧化(H_2O_2 为氧化剂)的对比实验,探究在150~250℃下 H_2O_2 对城市污泥水热氧化过程中固液产物分布、水热炭含水率、重金属含量及生态毒性、水热液pH值、挥发性脂肪酸(Volatile fatty acid, VFAs)及氨氮(NH_3-N)浓度的影响。结果表明:城市污泥经水热和水热氧化处理后,水热炭的含水率分别降至46.4%和36.6%;相比于污泥原料,水热和水热氧化处理后水热炭中固定的Pb、Cd质量浓度均有所增加,200℃时水热氧化产生的水热炭中Pb、Cd质量浓度分别比水热处理提高了16%和7%,同时水热炭中两种具有潜在毒性的重金属相对含量有所增加;此外,水热氧化处理提高了残液中 NH_3-N 和VFAs质量浓度,在200和230℃时,VFAs和 NH_3-N 质量浓度比水热处理分别提高了35.8%和56%;在230℃时,水热氧化处理能更好的降解污泥中的有机物,是污泥减量化和资源化处理的合适温度。

关 键 词:城市污泥;水热氧化;反应温度;重金属

中图分类号:X703 文献标识码:B DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2021.05.020

[引用本文格式]胡振坤,张守玉,张一帆,等. H_2O_2 对城市污泥水热氧化产物的影响分析[J].热能动力工程,2021,36(5):134-140. HU Zhen-kun, ZHANG Shou-yu, ZHANG Yi-fan, et al. Effects of H_2O_2 on hydrothermal oxidation products of municipal sludge[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2021, 36(5):134-140.

Effects of H_2O_2 on Hydrothermal Oxidation Products of Municipal Sludge

HU Zhen-kun¹, ZHANG Shou-yu¹, ZHANG Yi-fan¹, HU Nan²

(1. College of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai, China, Post Code: 200093;
2. College of Energy and Power Engineering, Changchun Institute of Technology, Changchun, China, Post Code: 130012).

Abstract: To explore the effective treatment of municipal sludge, the comparative experiment of the thermal hydrolysis (HT) process and hydrothermal oxidation (HTO) process using H_2O_2 as the oxidant of municipal sludge treatment was carried out. Under the treatment temperatures from 150℃ to 250℃, the effects of H_2O_2 on the solid and liquid products distribution, hydrochar moisture content, heavy metal content and ecological toxicity, pH of aqueous products, volatile fatty acid (VFAs) and ammonia nitrogen (NH_3-N) contents of aqueous products were investigated. The results showed that the moisture contents of the hydrochar from the HT and HTO processes of the municipal sludge were reduced to 46.4% and 36.6% respectively. Compared with the raw municipal sludge, the mass concentrations of Pb and Cd contained in the HT and HTO hydrochar were both increased. Pb and Cd mass concentrations in HTO prepared at 200℃ were increased by 16% and 7% respectively compared to those of HT hydrochar. Meanwhile, the relative toxicity of heavy metals contained in HTO hydrochar was increased. Moreover, the mass concentrations of NH_3-N and VFAs contained in the resulted aqueous product from HTO process were in-

收稿日期:2020-03-25; 修订日期:2020-08-24

基金项目:上海理工大学科技发展项目(2019KJFZ213);吉林省产业技术研究与开发专项项目(2019C056-3)

Fund-supported Project: Science and Technology Development Project of University of Shanghai for Science and Technology (2019KJFZ213); Jilin Province Industrial Technology Research and Development Project (2019C056-3)

作者简介:胡振坤(1997-),男,浙江永康人,上海理工大学硕士研究生。

通讯作者:张守玉(1971-),男,吉林集安人,上海理工大学教授。

creased by 35.8% and 56% respectively against those from HT process at 200 ℃ and 230 ℃. In general,HTO can better degrade organic matter in sludge at 230 ℃,which is the appropriate temperature for sludge reduction and resource treatment.

Key words: municipal sludge,hydrothermal oxidation,reaction temperature,heavy metal

引 言

随着城市污泥产生量的急剧增加,如何实现污泥减量化、稳定化、无害化、资源化已成为全球环境保护面临的难题^[1-2]。水热处理作为一种有效的污泥处理技术,具有杀灭病菌且不产生有害物质,产物水热炭可作为燃料等优点。按照处理过程是否通入氧化剂,污泥处理可分为水热处理和水热氧化(又称湿氧化)处理^[3]。

国内外学者对水热处理后污泥及固液相产物的性质进行了一系列研究。荀锐等人^[4]对污泥进行 170 ℃水热处理,处理后污泥含水率从 80% 降低至 50%。王治军等人^[5]对城市污泥进行 130 ~ 210 ℃水热处理,发现污泥中固体有机物经历了溶解和水解两个过程,并有挥发性脂肪酸(volatile fatty acid-VFAs)生成,其中乙酸占 VFAs 的 55% 以上。部分学者则关注于污泥水热过程中产生的水热炭燃料特性及重金属含量和形态转化。He 等人^[6]对污泥进行 200 ℃、10 h 的水热处理后得到水热炭含水量为 46.4%,高位发热量约为 15 MJ/kg,与褐煤的热值相当。同时,水热炭中氮和硫含量相比于处理前的污泥减少 60%。另外,水热炭中 Zn、Pb、Cu、Cr 的质量分数则随着水热处理温度的增加而增大,而 Cu、Zn 和 Pb 的可交换态含量减少,促进重金属从可交换态向残渣态转变^[7-8]。

但是,水热处理需要高温高压,反应条件较为苛刻,水热氧化因其氧化剂的加入能更好的降解污泥中的有机污染物、利于污泥脱水等特点而广受关注^[9-10]。José L. Urrea 等人^[11]在水热处理过程中通入氧气,发现污泥中生物聚合物和蛋白质降解能力增强,有利于污泥中细胞的破裂、分解。Luan 等人^[12]研究表明水热氧化对乳化废水、TNT 红水等典型工业废水中难降解的有机污染物有很强的去除能力,废水 COD 及酚类等有毒化合物去除率达到 85% 以上。薛香玉等人^[13]对比了 170 ~ 270 ℃温度时是否通入氧气对水热炭反应过程中重金属的分布

和浸出的影响,结果表明氧气的参与促进了少量重金属向液相转移,但是炭中重金属依然稳定。

目前污泥水热氧化使用的氧化剂以氧气居多,而使用液态 H₂O₂代替气态氧化剂 O₂能节省空气分离设备,避免了气-液传质阻力,加快反应速率,且 H₂O₂具有无毒无害和氧化性强的性质。因此,本文在不同温度下对城市污泥进行水热和水热氧化(以 H₂O₂为氧化剂)两种处理方式的对比实验,较为全面地研究了温度和 H₂O₂对水热炭含水量、重金属浓度及其化学形态,以及水热液 pH 值、VFAs 与 NH₃-N 质量浓度的影响,以期对城市污泥的合理处置起到相应的指导作用。

1 城市污泥水热与水热氧化实验

1.1 实验原料

实验所用活性污泥取自上海市某污水处理厂,该污水处理厂采用常规活性污泥法处理城区生活污水。污泥的重金属含量分析和工业分析、元素分析结果分别如表 1 和表 2 所示。实验所用活性污泥经 105 ℃干燥箱 24 h 干燥后破碎、研磨筛分至粒径小于 100 目备用。

表 1 污泥中重金属含量分析(mg/kg)

Tab.1 Heavy metal contents analysis of the sludge sample(mg/kg)

Pb	Ni	Mn	Zn	Cr	Cu	Cd	As
112.6	68.8	471.3	1840.5	167.7	1260.2	2.3	22.9

表 2 污泥样品的工业分析和元素分析(%)

Tab.2 Proximate and elemental analysis of the sludge sample(%)

M	A	V	FC	C	H	O	N	S
2.3	45.8	45.4	6.3	24.6	3.3	19.8	2.9	1.0

1.2 实验装置

城市污泥水热实验和水热氧化实验(其中 YH 为水热氧化组)均在高压反应釜中进行,高压反应釜示意图见图 1。具体实验步骤如下:将实验原料

(水热实验原料为 12 g 污泥样品和 168 g 去离子水, 水热氧化实验则为 12 g 污泥样品, 163 g 去离子水和 5 g 质量分数为 15% 的 H_2O_2 溶液) 置于高压反应釜中, 用玻璃棒搅拌 5 min 保证两者完全混合, 向反应釜中通入氮气以驱除残余的空气。密封反应釜并加热至设定温度 (150、200、230、250 $^{\circ}\text{C}$) 停留 30 min。待上述步骤完成后, 停止加热, 向冷却盘中通入冷却水使反应釜快速降至室温以终止釜内的反应。制得的悬浊液经真空过滤装置分离得到水热炭和水热液。水热炭在 105 $^{\circ}\text{C}$ 的鼓风干燥箱中干燥 24 h, 研磨并经 80 目筛筛分后放入样品袋中保存备用, 制得的水热液收集于棕色样品瓶中, 标好标签放置在 4 $^{\circ}\text{C}$ 的冷藏室备用。

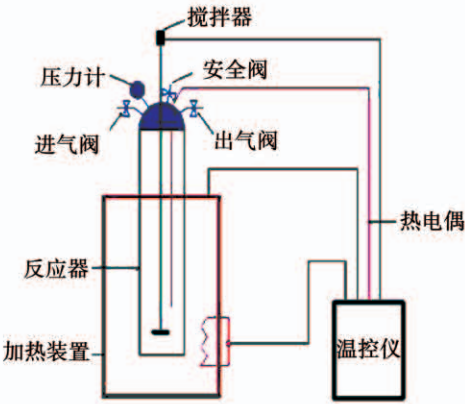


图 1 高压反应釜示意图

Fig. 1 Schematic of high-pressure reactor

1.3 实验方法

1.3.1 水热炭含水率的测定

水热处理产物产率计算步骤如下: 用电子天平称量污泥样品、去离子水及过氧化氢溶液的重量, 分别标记为 W_{ss} 、 $W_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 $W_{\text{H}_2\text{O}_2}$, 称量用来盛放水热炭和水热液的烧杯的质量分别标记为 W_a 和 W_b 。水热氧化处理后的悬浊液真空过滤后得到水热炭和水热液分别收集于烧杯中, 将装有水热炭的烧杯重量标记为 W_1 , 装有水热液的烧杯重量标记为 W_2 。水热炭、水热液及气体的产率通过式 (1) ~ (3) 计算:

$$M_c = \frac{W_1 - W_a}{W_{\text{ss}} + W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{H}_2\text{O}_2}} \tag{1}$$

$$M_L = \frac{W_2 - W_b}{W_{\text{ss}} + W_{\text{H}_2\text{O}} + W_{\text{H}_2\text{O}_2}} \tag{2}$$

$$M_g = 1 - M_c - M_L \tag{3}$$

水热炭含水率测定的实验步骤如下: 将装有水

热炭的烧杯放入干燥箱中, 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下恒温干燥 2 h, 冷却后称重, 反复多次, 直至恒重。记录烧杯和水热炭的总质量。水热炭的含水率 M 为:

$$M = \frac{W_1 - W'_1}{W_1 - W_a} \times 100\% \tag{4}$$

式中: W_1 —烧杯和水热炭的总质量; W'_1 —烧杯和干燥后水热炭的总质量。

1.3.2 水热产物分析

采用优化后的 BCR 三步连续提取方法分析污泥中的重金属含量, 重金属元素的存在形态可分为: 可交换态 (F1)、易还原态 (F2)、可氧化态 (F3) 和残渣态 (F4) [8]。

2 结果与讨论

2.1 产物分布及水热炭含水率

污泥脱水是污泥减量化与资源化处理过程中的重要步骤。污泥脱水困难的原因之一是胞外聚合物 (EPS) 的存在。胞外聚合物主要由微生物生长所代谢的蛋白质、多糖、脂类物质等组成, 同时吸附了污水中的有机物、重金属等物质, 其构成的絮体结构具有很强的亲水性 [14]。

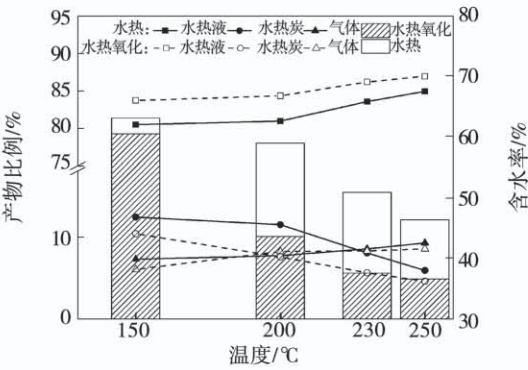


图 2 水热产物分布及水热炭的含水率

Fig. 2 Distribution of the hydrothermal products and moisture content of the hydrochar

城市污泥水热及水热氧化处理后得到固、液、气三相产物的分布情况及水热炭含水率如图 2 所示。在水热氧化的实验中, 随着温度的增加, 水热液的产率由 83.65% 增加至 86.93%, 气体产率低且增加缓慢, 水热炭的产率由 10.34% 下降至 4.57%, 水热炭含水率由 60.57% 降至 36.62%, 在 230 $^{\circ}\text{C}$ 达到相对稳定。与水热处理过程相比, 在相同温度下, 水热氧化处理后固相产率更低, 液相的产率更高, 水热炭含

水率更低。表明 H₂O₂ 的加入促进了污泥固体颗粒的溶解与降解,且降低了处理后水热炭的含水率。

污泥经过水热处理后,微生物絮体结构解散,细胞破裂、有机物发生水解,降低了粘性的污泥固体颗粒对水的束缚作用,大部分束缚水转变为自由水,提高了污泥的脱水性能^[15]。由于 H₂O₂ 的加入,增加了具有较强的氧化能力的羟基自由基,使污泥中的胞外聚合物和细胞进一步破解,减少了污泥处理过程中的固相产率,水热炭的含水率更低^[16-17]。

2.2 水热炭中重金属浓度及其形态转化

2.2.1 水热炭中重金属浓度的变化

污水处理过程中,70% ~ 90% 的重金属元素通过吸附或沉淀的方式转移到污泥中,污泥中重金属含量是选择污泥处置方式的重要影响因素^[18]。因此,有必要对污泥处理后的产物进行重金属的检测。污泥中的胞外聚合物具有比细菌更大的表面积,且表面带有负电荷和具有巨大的吸附能力,污泥通过胞外聚合物中带负电荷的配合基(如多聚糖、蛋白质等的羧基官能团、PO₄³⁻和 SO₄²⁻等离子)与重金属相互作用而吸附重金属离子。此外,微生物的吸收代谢、细胞表面吸附、细胞官能团络合和矿物颗粒表面吸附等对污泥中重金属也起到固定作用^[19]。

表 3 水热炭中重金属质量浓度

Tab. 3 Heavy metal mass concentration in hydrochar

名称	处理温度/℃	Cd 浓度/mg · kg ⁻¹	Pb 浓度/mg · kg ⁻¹
原污泥	-	2.25	112.63
水热	200	3.58	165.94
水热	230	3.49	194.43
水热	250	3.85	183.83
水热氧化	150	4.18	184.63
水热氧化	200	3.82	192.59
水热氧化	230	3.71	198.55

水热炭中 Pb 和 Cd 的浓度变化如表 3 所示。相较于原污泥,水热和水热氧化处理后水热炭中 Pb 和 Cd 质量浓度均有所提高。文献[20-21]实验表明,在水热温度 100 ~ 250 ℃ 时,污泥中重金属向气相中的挥发忽略不计,其只在水热炭和水热液之间重新分布。在 200 ℃ 的温度下,污泥中超过 90% 的 Pb 和 Cd 留在水热炭中。在水热过程中,一方面,污泥中有机化合物溶解,液相中有机配位体增加,有利于重金属与有机配位体形成络合物进入液相,从而

减小固相重金属浓度^[13];另一方面,由于污泥颗粒减小,比表面积增加,为吸附重金属提供了更多官能团。此外,污泥在水热过程中固相水热碳质量减少以及溶液中磷酸根离子对重金属的沉淀效果都增加了水热炭中重金属浓度^[22]。在上述因素的综合作用下,水热炭中 Pb 和 Cd 质量浓度相较于污泥原料有所增加。在水热氧化实验中,水热炭的 Pb 质量浓度随温度的增加幅度不大,Cd 质量浓度随温度的上升而下降,Cd 质量浓度变化可能与不同温度下炭的氧化程度有关。研究表明,H₂O₂ 的添加增加了水热炭的中孔数量,增强水热炭的吸附作用^[23]。相同温度下,污泥水热氧化后水热炭质量更小。因此,与水热反应相比,水热氧化制得的水热炭中重金属的浓度更高。但炭中相应的重金属仍满足标准《城镇污水处理厂污泥处置-混合填埋用泥质》(GB/T23485-2009)以及《城镇污水处理厂污泥处置-园林绿化用泥质》(GB/T23486-2009)的要求。

2.2.2 重金属形态的转化

水热炭中重金属的赋存形式决定了重金属的迁移特性和生态毒性。研究重金属的形态及转化规律有助于了解其对环境的潜在危害性^[24]。在四种形态的重金属中,可交换态(F1)主要与碳酸盐结合;可还原态(F2)主要为铁锰氧化物结合态金属,在还原性条件下易溶解释放,(F1 + F2)属于直接毒性部分;可氧化态(F3)主要以有机物结合态存在,在强氧化环境下会释放至环境中,属于潜在毒性部分;残渣态(F4)一般与硅酸盐等矿物结合,在自然环境下能够长期稳定存在,属于无毒部分。

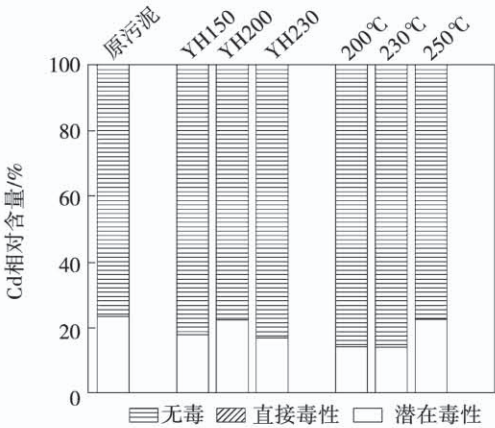


图 3 水热炭中 Cd 毒性分析

Fig. 3 Toxicity analysis of Cd in hydrochar

水热炭中 Cd 和 Pb 的浸出毒性相对含量如图 3 和图 4 所示。由图可知,水热及水热氧化处理均有利于污泥中的 Pb 和 Cd 从潜在毒性形态转变为无毒形态,对重金属在水热炭中的固定有积极作用。在水热氧化实验中,随着温度的增加,水热炭中 Pb 无毒部分(F4)的相对含量减少,直接毒性部分(F1 + F2)的相对含量增加,由 0.2% 增加到 0.32%,但仍低于原污泥(0.43%),Cd 无毒部分(F4)的相对含量先减少后略微增加,在 200 ℃ 达到最小值 77.63%,直接毒性部分(F1 + F2)未检出。

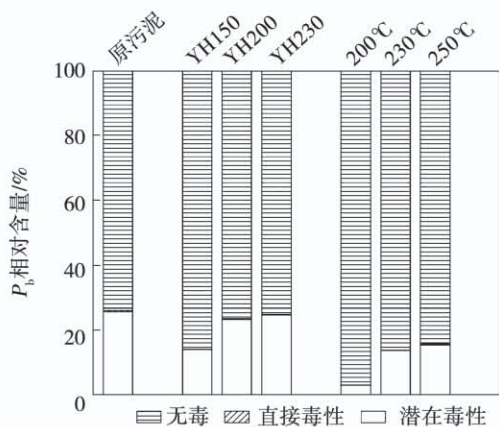


图 4 水热炭中 Pb 毒性分析

Fig. 4 Toxicity analysis of Pb in hydrochar

氧化剂加入的条件下,水热液 pH 值更低。pH 值降低有利于碳酸盐结合态的重金属释放,被其他阴离子或者有机质吸附沉淀下来,减小重金属直接毒性的相对含量。在碱性环境中,重金属则易与 PO_4^{3-} 、 OH^- 和 SO_4^{2-} 等离子结合成稳定的沉淀物^[24-25]。活性污泥经水热处理后,污泥颗粒粒径变小,比表面积增加,颗粒表面提供了更多的金属结合位点,同时在氧化剂参与下的水热炭中 C 质量分数降低而灰分增加,使重金属迁移性增加^[13,22]。因此,相同温度下,相比于水热处理,污泥水热氧化处理后水热炭中重金属的潜在生态毒性更高。

2.3 水热液特性

2.3.1 水热液的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度

水热液中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 在污泥水热过程中主要通过氨基酸的脱氨基作用产生^[26]。如图 5 所示,在水热处理中,随着温度的增加, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 质量浓度由 580 增加至 1 580 mg/L。而水热氧化实验中, $\text{NH}_3 - \text{N}$ 质量浓度先增大后减小,造成这种现象的原因是水热处理对污泥中微生物及胞外聚合物具有破坏作

用,蛋白质和氨基酸的水解程度及水解速率加强。因此,水热液中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 质量浓度增加。

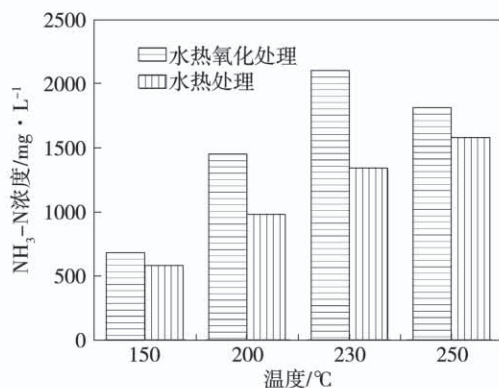


图 5 水热液中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度

Fig. 5 $\text{NH}_3 - \text{N}$ concentration of the aqueous phase

当温度为 150 ℃ 时,由于温度较低,水热和水热氧化处理制得的水热液中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 质量浓度相当,但当温度增加至 230 ℃ 时,水热液中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的质量浓度分别增加至 1 340 和 2 100 mg/L,表明 H_2O_2 的加入可以加速水热处理过程中蛋白质的水解及氨基酸的脱氨基反应。然而,随着温度不断增加,水热氧化过程中 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 的质量浓度开始呈下降趋势,这是由于在较高的温度下虽然更多的有机氮被溶解,但转化为 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 形式的减少了^[27]。

2.3.2 水热液的 VFAs 浓度

水热液中 VFAs 主要来自于不饱和脂肪的分解,还有部分来自于氨基酸的分解^[28]。不同温度下水热液中 VFAs 的质量浓度变化如图 6 所示。在水热与水热氧化处理过程中,乙酸是主要的挥发性脂肪酸,其次是丙酸、异丁酸和丁酸。在水热实验中,随着温度的增加,四种酸的浓度均呈现上升趋势,温度由 200 ℃ 升至 250 ℃,乙酸的质量浓度由 1 954.93 增加至 3 342.01 mg/L,乙酸在 VFAs 中所占比例不断增大。

水热氧化温度由 150 增加至 230 ℃ 时,乙酸的质量浓度从 868.16 增加至 2 923.41 mg/L,与水热处理不同的是,当温度增加至 230 ℃,乙酸的质量浓度开始急剧下降,丙酸、丁酸和异丁酸的质量浓度变化趋势和乙酸相似。研究表明,当水热氧化温度低于 230 ℃ 时, H_2O_2 的加入可能促进污泥中有机物的水解,但随着温度的升高,促进效果慢慢减弱。过高的氧化温度会导致 VFAs 进一步分解^[29]。因此,温度高于 230 ℃ 时反而不利于 VFAs 的生成。

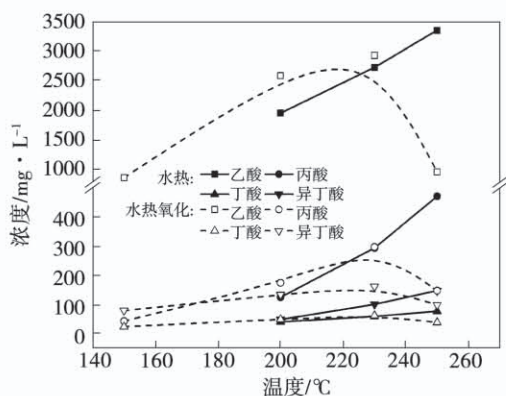


图6 水热液中 VFAs 浓度

Fig. 6 VFAs concentration of the aqueous phase

2.3.3 水热液的 pH 值

不同温度下制得的水热液的 pH 值如图 7 所示。新生成的有机酸和氨氮是决定水热液 pH 值的重要因素。随着温度的增加,水热和水热氧化产生的水热液 pH 值升高,且在相同温度下,水热氧化产生的水热液 pH 值更低。在水热反应前,污泥与去离子水的混合溶液的 pH 值为 6。当水热氧化温度为 150 °C 时,水热液的 pH 值从原污泥的 6.01 降至 4.57,随着温度的增加, pH 值增加至 7.34,变为碱性。污泥在水热处理的初始阶段,污泥细胞内的有机物质由于水解作用被释放,其中脂肪水解为甘油和脂肪酸,蛋白质水解为多肽、二肽和氨基酸,氨基酸进一步水解为低分子有机酸、氨和二氧化碳等^[30]。其中,有机酸等酸性物质的释放使水热液的 pH 值降低。结合图 5 和图 6 可知,随着温度的增加,水热液中氨氮等碱性化合物对水热液 pH 值的增加作用超过新生成的有机酸等酸性化合物对水热液 pH 值的降低作用。

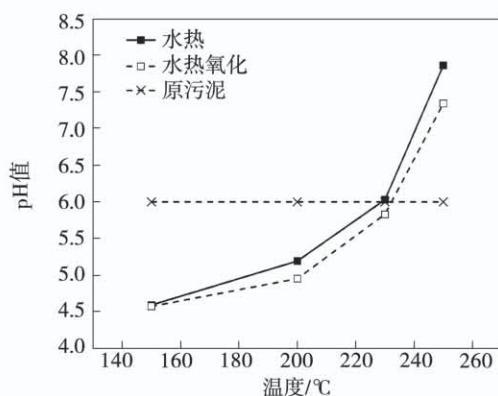


图7 水热液的 pH 值

Fig. 7 pH of the aqueous phase

3 结论

在不同温度下分别对城市污泥进行水热和水热氧化(以 H_2O_2 为氧化剂)处理,研究了温度和 H_2O_2 对水热炭含水量、重金属质量浓度与其化学形态以及水热液 pH 值、VFAs 与 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 质量浓度的影响,得到如下结论:

(1) H_2O_2 的加入可以促进污泥固体颗粒的溶解与降解。相比于水热处理,其水热炭含水率显著减少。

(2) 相比于水热处理,污泥水热氧化处理后水热炭中固定的 Pb、Cd 浓度更高,且随温度的增加,重金属 Pb 的潜在生态毒性比例提高。

(3) 水热氧化可以增加水热液产率,并且提高了水热液中 VFAs 浓度和 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度。但当温度高于 230 °C, H_2O_2 的加入对 VFAs 的产生反而起抑制作用。

参考文献:

- [1] 李素慧. 污水处理厂污泥处理处置现状分析及建议[J]. 能源研究与信息, 2011, 27(4): 188 - 192.
LI Su-hui. Present status analysis and suggestions of sludge disposal on sewage treatment plants[J]. Energy Research and Information, 2011, 27(4): 188 - 192.
- [2] ZHANG Q G. Sludge treatment; current research trends[J]. Biore-source Technology, 2017, 243: 1159 - 1172.
- [3] HIIK, BAROUTIAN S. A review of wet air oxidation and thermal hydrolysis technologies in sludge treatment[J]. Bioresource Technology, 2014, 155: 289 - 299.
- [4] 荀 锐. 水热改性污泥的水分布特征与脱水性能研究[J]. 环境科学, 2009, 30(3): 851 - 856.
XUN Rui. Water distribution and dewatering performance of the hydrothermal conditioned sludge[J]. Chinese Journal of Environmental Science, 2009, 30(3): 851 - 856.
- [5] 王治军. 污泥热解过程中固体有机物的变化规律[J]. 中国给水排水, 2004, 20(7): 1 - 6.
WANG Zhi-jun. Transformation regularity of organic solids in sludge thermal hydrolysis process[J]. China Water & Wastewater, 2004, 20(7): 1 - 6.
- [6] HEC. Conversion of sewage sludge to clean solid fuel using hydro-thermal carbonization; hydrochar fuel characteristics and combustion behavior[J]. Applied Energy, 2013, 111: 257 - 266.
- [7] 王定美. 水热炭化终温对污泥生物碳产量及特性的影响[J]. 生态环境学报, 2012, 21(10): 1775 - 1780.

- WANG Ding-mei. Influence of final hydrothermal carbonization temperatures on the yields and characteristics of sludge biochars [J]. *Ecology and Environment*, 2012, 21 (10) : 1775 – 1780.
- [8] XU X. Treatment of urban sludge by hydrothermal carbonization [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 238 : 182 – 187.
- [9] BERTANZA G. Wet oxidation of sewage sludge from municipal and industrial WWTPs [J]. *Desalination and Water Treatment*, 2014, 57 (2016) : 2422 – 2427.
- [10] ABELLEIRA J. Advanced thermal hydrolysis of secondary sewage sludge: a novel process combining thermal hydrolysis and hydrogen peroxide addition [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012, 59 (2012) : 52 – 57.
- [11] URREA L. Sludge hydrothermal treatments Oxidising atmosphere effects on biopolymers and properties [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, 206 (2018) : 284 – 290.
- [12] LUANM M. Treatment of refractory organic pollutants in industrial wastewater by wet air oxidation [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2017, 10 (2017) : 769 – 776.
- [13] 薛香玉. 基于重金属安全性的污泥水热处理温度选择 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2014, 42 (12) : 1880 – 1896.
- XUE Xiang-yu. Choice of hydrothermal treatment temperature for sewage sludge based on heavy metals safety assessment [J]. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 2014, 42 (12) : 1880 – 1896.
- [14] 麻红磊. 城市污水污泥热水解特性及污泥高效脱水技术研究 [D]. 浙江: 浙江大学, 2012.
- MA Hong-lei. Study on thermal hydrolysis characteristics of sewage sludge and high performance dewatering technology [D]. Zhejiang: Zhejiang University, 2012.
- [15] URREA L. Wet oxidation of the structural sludge fractions [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 168 : 1163 – 1170.
- [16] 李 娟. Fenton 氧化破解剩余污泥中的胞外聚合物 [J]. 环境科学, 2009, 30 (2) : 475 – 479.
- LI Juan. Extracellular polymeric substances disintegration by fenton oxidation of excess sludge [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2009, 30 (2) : 475 – 479.
- [17] 梁秀娟. 微波 – Fenton 对印染污泥氧化破解与脱水性能的影响研究 [D]. 广东: 广东工业大学, 2013.
- LIANG Xiu-juan. Effects of MW-Fenton on textile dyeing sludge disintegration and dewaterability [D]. Guangdong: Guangdong University of Technology, 2013.
- [18] 姚金玲, 王海燕, 等. 城市污水处理厂污泥重金属污染状况及特征 [J]. 环境科学研究, 2010, 23 (6) : 696 – 702.
- YAO Jin-ling, WANG Hai-yan et al. Pollution status and characteristics of heavy metals in sewage sludge from municipal wastewater treatment plants [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2010, 23 (6) : 696 – 702.
- [19] SHENG G P. Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review [J]. *Biotechnology Advances*, 2010, 28 (6) : 882 – 894.
- [20] LIU T, LIU Z. Effect of hydrothermal carbonization on migration and environmental risk of heavy metals in sewage sludge during pyrolysis [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 247 : 282 – 290.
- [21] SHI W, LIU C, SHU Y, et al. Synergistic effect of rice husk addition on hydrothermal treatment of sewage sludge: Fate and environmental risk of heavy metals [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 149 : 496 – 502.
- [22] LAURENT J. Effects of thermal hydrolysis on activated sludge solubilization, surface properties and heavy metals biosorption [J]. *Chemical Engineering Journal* 2011, 166 (3) : 841 – 849.
- [23] JAIN A. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 273 : 622 – 629.
- [24] MCGOWENS L. Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil [J]. *Journal of Environment Quality*, 2001, 30 (2) : 493.
- [25] 刘 清, 王子健. 重金属形态与生物毒性及其生物有效性关系的研究进展 [J]. 环境科学, 1996, 17 (1) : 89 – 92.
- LIU Qing, WANG Zi-jian. Research progress in heavy metal speciation and toxicity and bioavailability of heavy metals [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 1996, 17 (1) : 89 – 92.
- [26] ROGALINSKIT, LIU K, ALBRECHT T, et al. Hydrolysis kinetics of biopolymers in subcritical water [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 46 (3) : 335 – 341.
- [27] BAROUTIANS. Hydrothermal degradation of organic matter in municipal sludge using non-catalytic wet oxidation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 260 (115) : 846 – 854.
- [28] WILSON C. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment [J]. *Water Research*, 2009, 43 (18) : 4489 – 4498.
- [29] JIN F, ZHOU Z. Controlling hydrothermal reaction pathways to improve acetic acid production from carbohydrate biomass [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39 (6) : 1893 – 1902.
- [30] 薛香玉. 污泥水热反应产物特性与水热温度选择 [J]. 中国电机工程学报, 2016, 36 (19) : 5254 – 5262.
- XUE Xiang-yu. Properties of products from sewage sludge hydrothermal processes and product oriented temperature choice [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2016, 36 (19) : 5254 – 5262.

(姜雪梅 编辑)