

肖本益, 阎鸿, 魏源送. 2009 污泥热处理及其强化污泥厌氧消化的研究进展 [J]. 环境科学学报, 29 (4): 673—682
Xiao B Y, Yan H, Wei Y S. 2009. State of the art of thermal sludge pretreatment and its enhancement for anaerobic sludge digestion [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29 (4): 673—682

污泥热处理及其强化污泥厌氧消化的研究进展

肖 本 益, 阎 鸿, 魏 源 送^{*}

中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085
收稿日期: 2008-11-25 修回日期: 2009-02-16 录用日期: 2009-03-03

摘要: 污水生物处理的广泛应用产生了大量剩余污泥, 剩余污泥的处理与处置已成为污水处理厂面临的一个重大挑战. 厌氧消化是一种常用的污泥处理方法, 传统的污泥厌氧消化处理方式存在许多不足, 而污泥热处理却能使之改善. 本文综述了近几年来污泥热处理的研究进展, 从污泥热处理的机理出发, 总结了热处理对污泥的作用过程及其对污泥特性的影响, 分析了污泥热处理的影响因素. 在阐述热处理对污泥厌氧消化的强化作用及其强化机理的基础上, 深入分析了影响热处理强化污泥厌氧消化的主要因素. 同时, 对污泥热处理及其强化污泥厌氧消化存在的不足及其今后的发展方向作了简要的分析和展望.
关键词: 热处理; 改善; 污泥; 厌氧消化

文章编号: 0253-2468(2009)04-673-10 中图分类号: X703.1 文献标识码: A

State of the art of thermal sludge pretreatment and its enhancement for anaerobic sludge digestion

XIAO Benyi, YAN Hong, WEI Yuansong
Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085
Received 25 November 2008 received in revised form 16 February 2009 accepted 3 March 2009

Abstract: The treatment and disposal of excess sludge is becoming a rising challenge for municipal wastewater treatment plants due to huge amounts of sludge production resulted from wide application of biological wastewater treatment. As a traditional process used for excess treatment sludge, there are some disadvantages of the anaerobic digestion, such as low efficiency and long sludge retention time. However, recent researches clearly showed that thermal sludge pretreatment can enhance anaerobic digestion of excess sludge. In this study, the state of art of thermal sludge pretreatment was thoroughly reviewed, including thermal pretreatment processes of sludge, factors of thermal sludge pretreatment, impacts of sludge thermal pretreatment on sludge anaerobic digestion and its factors. Meanwhile, the prospects and shortages of thermal sludge pretreatment and its enhancement on anaerobic sludge digestion were also discussed.
Keywords: thermal treatment; enhancement; sludge; anaerobic digestion

1 引言 (Introduction)

虽然目前我国城市污水处理率较低, 但污泥产量却非常大. 据统计, 到 2008 年 3 月底, 污泥年产量已达 2.66×10^7 t (含水率 80%); 根据“十一五”规划, 预计 2010 年将达到 2.85×10^7 t (含水率 80%) 以上. 假如我国城镇污水全部得到处理, 污泥产量将会更大, 因此, 解决污泥处理处置问题十分紧迫. 厌氧消化是一种常用的污泥处理方法, 在减少污泥体积和质量的同时, 还可以甲烷的形式回收污泥中

的部分生物质能. 但污泥中的有机物大部分是微生物的细胞物质, 被细胞壁所包裹, 不利于生物降解, 导致污泥厌氧消化存在污泥停留时间长 (SRT 为 20~30 d) 和反应器体积大等缺点 (Weemaes et al., 1998), 因此, 提高污泥厌氧消化效率至关重要.
污泥热处理最初用于改善污泥的脱水性能. 热处理可破坏污泥絮体结构, 使胞内水分从细胞中释放出来. 以往的研究认为胞内其它化合物 (如碳水化合物、蛋白质等) 的同时释放是污泥热处理的一个重大缺点, 但随着污泥处理方式的改进, 人们开

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (No 2007AA06Z347)
Supported by the National Hi-Tech Research and Development Program of China (No 2007AA06Z347)
作者简介: 肖本益 (1976—), 男, 助理研究员 (博士), * 通讯作者 (责任作者), E-mail: yswel@cees.ac.cn
Biography: XIAO Benyi (1976—), male, assistant researcher (Ph.D.), * Corresponding author, E-mail: yswel@cees.ac.cn
©1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

始将污泥热处理作为先于厌氧消化的一种预处理或营养物去除过程中提供碳源的一种方法 (Weemaes et al., 1998)。另外, 污泥经高温 ($>100^{\circ}\text{C}$) 热处理后, 其中的微生物基本被杀灭, 处理后的污泥可直接土地利用 (如作土壤调理剂) (Singh et al., 2008)、填埋 (Fytili et al., 2008) 等。作为污泥预处理的一种手段, 国外已开展了多年的热处理研究, 并已有一些工业方面的应用 (Kopp et al., 2000), 然而, 国内这方面的研究工作却相对较少。因此, 本文较为系统和全面地总结了近年来国内外污泥热处理及其对污泥厌氧消化的影响等方面的研究进展, 以期推动污泥热处理在国内的研究与应用。

2 污泥热处理过程及其对污泥特性的影响 (Thermal treatment of sludge and its impact on sludge characteristics)

污泥热处理的温度通常为 $40\sim180^{\circ}\text{C}$ (Mulle 2000; Wei et al., 2003), 也有采用更高的温度 $150\sim250^{\circ}\text{C}$ (Weemaes et al., 1998), 如王治军等 (2005) 在研究污泥热处理时, 分别采用了 190°C 和 210°C 两个高温。热水解是一种特殊的热处理工艺,

通常所说的污泥热处理只是对污泥进行升温, 破坏污泥的絮体结构, 而不关心细胞是否破碎、细胞物质是否水解。而污泥热水解则更强调升温条件使污泥中的一部分细胞物质水解、从大分子转化为小分子物质。因此, 污泥热水解所要求的热处理条件 (如处理温度、压力和时间) 均比普通的热处理更严格, 例如, 通常热水解的温度范围为 $150\sim200^{\circ}\text{C}$, 压力为 $600\sim2500\text{ kPa}$ (Weemaes et al., 1998; Appels et al., 2008)。

2.1 污泥热处理的作用过程

污泥热处理过程可能包括两个过程 (固体物质的溶解及絮体的破碎过程, 有机物的水解过程) (Brook 1970; Fisher et al., 1971; Haug et al., 1978; Hamer et al., 1994; 王治军等, 2004), 这与热处理温度有关。通常温度较高时, 两个过程同时存在; 而温度较低时, 可能只有固体物质的溶解过程。详细来讲, 污泥的热处理又可以细分为以下 4 个过程: 污泥絮体结构的解体、污泥细胞破碎和有机物的释放、有机物的水解和有机物发生美拉德反应 (图 1)。

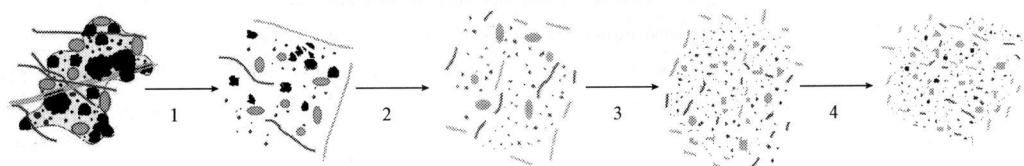


图 1 污泥的热处理过程
Fig 1 Thermal pretreatment of sludge

1) 污泥絮体结构解体。当污泥受热时, 污泥絮体内部及表面的胞外聚合物 (EPS) 在热处理过程中首先溶解, 然后转移到液相中, 同时, 絮体结构中的氢键被破坏, 这导致污泥的絮体结构发生解体 (Brook 1970; Fisher et al., 1971; Haug et al., 1978; 王治军等, 2003; 2004)。污泥絮体结构解体时, 其中的间隙水会被释放出来, 成为游离水。

2) 污泥细胞破碎和有机物释放。随着热处理的进行和温度的升高, 污泥微生物的细胞结构 (包括细胞壁和细胞膜) 受到破坏, 细胞破碎后将胞内的有机化合物释放出来, 并转化为溶解性物质, 这些有机物包括蛋白质、碳水化合物和脂类等。Hamers 等 (1994) 研究认为, 在污泥热处理时, $45\sim65^{\circ}\text{C}$ 时, 细胞膜破裂, RNA 被破坏; $50\sim70^{\circ}\text{C}$ 时, DNA 被破

坏; $65\sim90^{\circ}\text{C}$ 时, 细胞壁破坏; $70\sim95^{\circ}\text{C}$ 时, 蛋白质变性。目前, 还没有关于污泥絮体结构破坏向污泥微生物细胞破碎转变的相关报道。

3) 有机物水解。从污泥絮体中和细胞内溶解出来的有机物, 在热处理过程中发生水解, 生成溶解性中间产物 (如高级脂肪酸和氨基酸等), 并可能进一步转化为分子量更小的其它化合物, 如挥发性脂肪酸 (VFA) (Anderson et al., 2002; Shanableh et al., 2001)。蛋白质可水解成多肽、二肽和氨基酸, 氨基酸进一步水解成低分子有机酸、氨和二氧化碳; 碳水化合物水解成小分子的多糖, 甚至单糖; 脂类水解成甘油和脂肪酸; 核酸发生脱氨、脱嘌呤或降解 (Shanableh et al., 2001; 王治军等, 2005)。

4) 美拉德反应。水解出来还原糖的醛基和氨基

酸中的氨基会发生美拉德反应 (Maillard Reaction, 图 2), 生成一种难降解的褐色多聚氮. 这种反应在污泥的低温处理时也能发生, 但在高温处理下

(200℃以上) 发生最快 (Neyens et al., 2003; 张少辉等, 2004).

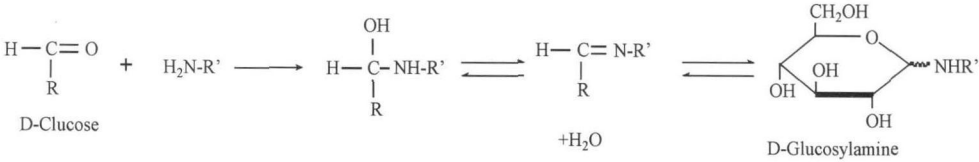


图 2 美拉德反应
Fig 2 Maillard Reaction

通常来说, 污泥絮体结构的解体、污泥细胞破碎和美拉德反应所要求温度较低, 而有机物的水解则要求较高的温度. 污泥热处理过程中可能同时发生这 4 个过程, 也可能只发生其中的几个过程, 这主要取决于热处理温度.

2.2 热处理对污泥特性的影响

热处理会影响污泥的特性, 使之发生变化, 这些影响主要表现在污泥物理特性、化学特性和生物特性 3 方面.

1) 污泥物理特性. 污泥物理特性主要包括絮体结构与形态、固形物含量、粒径、粘性、脱水性能和沉降性能等方面, 热处理会影响污泥的这些物理特性.

①絮体结构与形态 由于絮体表面和内部的胞外聚合物在热处理过程中发生溶解和水解, 絮体结构中的氢键被破坏, 导致由这些胞外聚合物和氢键连接的污泥絮体结构被破坏和解体 (Weemaes et al., 1998; 王治军等, 2004; Neyens et al., 2003), 絮体形态发生变化. 热处理条件 (如热处理温度和时间等) 和污泥性质 (如污泥来源和污泥浓度等) 不一样, 污泥絮体结构破坏和解体的程度会有一定的差异 (Weemaes et al., 1998; Neyens et al., 2003). 朱敬平等 (2001) 研究了煮沸热处理对污泥絮体的影响, 发现煮沸后污泥的分形维数 (D_f) 降低, 并且稀释率越低, 污泥的分形维数越低, 而污泥的分形维数越低, 污泥就越松散 (表 1). 另外, 污泥的絮体结构在温度超过 100℃时, 才会发生较大的变化.

②固形物含量 由于污泥絮体结构的解体的一部分细胞物质从不溶态转化为溶解态, 导致污泥固形物含量 (总固形物和挥发性固形物) 下降, 这在一定程度上实现了污泥减量. 王治军等 (2004) 采用 210℃高温对污泥进行热水解, 水解 75 min 后, 发现污泥的挥发性固形物由原来的 17.58 g L⁻¹ 降低至

5.44 g L⁻¹. 另外, 热处理还会降低污泥中挥发性固形物占总固形物的比例, 这主要是由于污泥热处理过程中, 溶解的有机物比无机物多 (Bougricr et al., 2008).

③脱水性能和沉降性能 热处理会导致污泥絮体结构和部分微生物的细胞结构破碎, 释放絮体内和细胞内的水分. 同时, 热处理还会破坏污泥絮体结构中的氢键, 从而使污泥中的间隙水 (如黏附水、吸附水、毛细虹吸水、氢合水等) 成为游离水, 进而改善污泥的脱水性能 (Smith et al., 1992; Weemaes et al., 1998; Anderson et al., 2002; Neyens et al., 2003). 据文献报道, 污泥经 150℃ (Fish et al., 1971) 或 180℃ (Anderson et al., 2002) 高温热处理后, 其脱水性能得到了改善. Bougricr 等 (2006) 研究发现, 热处理能减小污泥的毛细吸水时间 (CST), 提高污泥的脱水性能. Zheng 等 (1998) 研究发现, 在 220℃、2500 kPa 下热处理污泥 30 后, 其脱水性能明显提高, 在不加任何药剂调理的情况下, 离心脱水泥饼的含固率可以达到 25%, 悬浮固形物回收率可稳定在 95% 左右.

由于热处理能够溶解污泥絮体中的胞外聚合物 (EPS), 而 EPS 是一些结合了大量水的化合物, 这些物质的溶解使原来被结合的水释放出来, 从而提高了污泥的沉降性能 (Neyens et al., 2004). 在污泥热处理过程中, 污泥的体积指数 (SVI) 随着温度的升高而降低. 例如, 未处理污泥的 SVI 约为 140 mL g⁻¹, 经 150℃热处理后, 污泥的 SVI 会降低为 47 mL g⁻¹; 经 175℃热处理后, 其 SVI 会进一步降低到 36 mL g⁻¹ (Bougricr et al., 2008). 在研究煮沸热处理对污泥特性的影响时, 朱敬平等 (2001) 发现污泥的区域沉降速度 (ZSV) 明显增加, 而且污泥浓度会影响热处理污泥的区域沉降速度 (表 1). 这说明热处理能提高污泥的沉降性能.

表 1 热处理对污泥某些物理特性的影响(煮沸 20 min)
Table 1 Effect of thermal treatment on the physical characteristics of sludge

特性		分形维数 / μm	区域沉降 速度 / $(\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	ξ 电位 / mV
热处理前	稀释率 100%	103.0	0	-16.5
热处理后	稀释率 100%	101.9	0.20	-20.2
	稀释率 75%	102.3	0.34	-22.4
	稀释率 50%	93.1	1.82	-19.2
	稀释率 25%	94.6	8.16	-25.4

注:表中数据参照文献(朱敬平等, 2001)

④其它物理特性 由于污泥絮体结构被解体和破坏,有机物(尤其是蛋白质)被水解,因此,热处理会导致污泥粒径发生变化(Wermaes et al., 1998; NeYens et al., 2003),提高了污泥的 ξ 电位(朱敬平等, 2001),影响污泥的粘性(Wermaes et al., 1998; NeYens et al., 2003; Bougrier et al., 2008; Perez-Elvira et al., 2008)和上清液的颜色(Dwyer et al., 2008)等.例如,当热处理温度从 20℃ 升高到 150℃ 时,污泥的粘性会随着温度升高而降低,但 150℃ 以后再升高温度,污泥粘性没有变化(Bougrier et al., 2008).

2) 化学特性. 污泥的化学特性主要包括 pH 值、有机物含量、氮磷含量及其形态转化和碱度等方面,热处理会影响污泥的这些化学特性.

① pH 值 由于溶解性有机物的水解,导致污泥内有机物的组成发生变化,而污泥热处理过程中产生的挥发性有机酸、氨基酸和氨氮等会影响污泥的 pH 值.肖本益等(2009)在研究热处理对剩余污泥 pH 值的影响时发现,污泥在 121℃ 下处理时,在开始阶段污泥的 pH 值随着处理时间的延长(0~5 min)而增加,但随着处理时间的进一步延长,污泥的 pH 值又下降.这可能是由于在开始阶段污泥中蛋白质水解产生氨氮,导致 pH 值上升,而后由于有机物转化为有机酸,中和了氨氮,导致 pH 值下降.而 Bougrie 等(2008)研究不同温度对废弃活性污泥热处理的影响时发现,一种污泥在 130℃ 和 150℃ 下处理 30 min 后,污泥的 pH 值上升,而在 170℃ 处理时,污泥的 pH 值下降.另外, Wang 等(2009)研究发现,对取自污水处理厂重力浓缩池的原污泥 170℃ 处理 30 min 会降低污泥的 pH 值.综上, pH 值的增加可能是由污泥中蛋白质的解吸附作用、酸性物质的挥发和氨氮物质的形成等作用所引起,而 pH 值的下降可能是大分子物质降解为酸性物质而造成.

②有机物释放 由于污泥絮体中胞外聚合物和细胞内物质转化为溶解性物质,溶解性蛋白质、糖类、脂类和挥发性有机酸等增加,从而导致污泥的溶解性化学需氧量(SCOD)增加(Wermaes et al., 1998; NeYens et al., 2003; 王治军等, 2004; Bougrier et al., 2008).肖本益等(2008)采用 121℃ 对剩余污泥热处理 30 min 发现污泥中的溶解性蛋白质从 80.29 mg L⁻¹ 增加到 1067.88 mg L⁻¹ (增加了 13 倍多),还原糖从 48.46 mg L⁻¹ 增加到 291.43 mg L⁻¹ (增加了 6 倍多), SCOD 则从 270.50 mg L⁻¹ 增加到 1636.95 mg L⁻¹ (也增加了 6 倍多).而王治军等(2006)发现,经过 30 min 170℃ 热水解后,污泥中的 VFA 达到了 2581 mg L⁻¹.

③氮磷释放 污泥中氮主要以蛋白质的形式存在.在污泥热处理过程中,由于蛋白质的水解,污泥中氮会发生形态转变,从不溶态转变为溶解态. Barindhau 等(1996)研究了热处理对污泥氮释放的影响,发现氮的释放率可达到 70%~95%,而且氮的释放随着处理温度的升高和处理时间的延长而增加.低温下,由于蛋白质水解程度较低,污泥热处理释放出的总氮主要为有机氮,而随着处理温度的升高,蛋白质进一步水解,产生一些无机氮(如氨氮等). Bougrier 等(2008)发现,污泥的氨氮浓度在一定范围内随处理温度升高而增加,当热处理温度高于一定值后(如 90℃),污泥的氨氮浓度与处理温度无关,保持相对稳定.另外, Xue 等(2007)研究了热处理对剩余污泥氮释放的影响,结果发现,在低温下(50~70℃)处理 1~3 h 污泥的总氮含量明显增加,而氨氮、硝氮和亚硝氮的增加量很少.因此,他们认为增加的总氮应该主要是有机氮.

由于磷是细胞 DNA、RNA 和 ATP 等的构成元素,而热处理会破坏污泥细胞的 DNA 和 RNA,因此,热处理也可以使污泥中一部分磷释放出来. Barindhau 等(1996)发现污泥经热处理后,磷的释放率可达 4%~12%.在热处理过程中,添加酸或通入氧,可以增加磷的释放.另外,薛涛等(2006, 2007)研究剩余污泥热处理过程中磷的释放时,发现释放出来的磷主要为正磷.当温度从 40℃ 升高到 70℃,污泥释放出的磷中正磷的含量会下降;当处理温度为 50℃、处理时间为 1 h 时,磷的释放效果最佳,净释磷浓度可达 81.8 mg L⁻¹.程振敏等(2009)研究了微波加热对剩余污泥磷的释放特性,发现经微波处理后,污泥中的磷被迅速地释放到上清液

中,微波功率为 900W时,仅用时 100 s,污泥上清液中的总磷浓度就从 2.05mg L^{-1} 增加到 31.46mg L^{-1} 。

④其它化学特性 热处理还会影响污泥的其它一些化学特性,如无机盐浓度和碱度等。朱敬平等(2001)研究发现,热处理会使污泥中的钙和镁离子释放,导致其浓度升高。Xue等(2007)也发现,剩余污泥在热处理过程中会释放镁离子和钾离子,但钙离子浓度有一定的下降。ZorPas等(2001)研究了热处理对污水处理厂污泥中重金属(Cr Cu Fe Ni Pb和 Zn)形态的影响,结果发现,热处理可以明显将这些金属转化成更稳定的形态,并且重金属浓度会增加。Wan等(2009)发现热处理能提高污泥的碱度。

另外,热处理还会影响污泥的生物特性。热处理可使污泥细胞破碎,使蛋白质变性,从而导致污泥中微生物(包括病原菌)死亡。温度越高、处理时间越长,污泥微生物死亡的数量也会越多(Yan et al., 2008)。热处理温度不同,抑制和杀死的污泥微生物也不同。目前,已有研究利用合适的热处理温度来抑制或杀死污泥中的嗜氢微生物,从而筛选污泥中的产氢微生物(Xiao et al., 2006; Davila Vazquez et al., 2008)。当加热温度超过 50°C 时,化学异养菌与总肠道菌的存活率开始减少(朱敬平等, 2001)。热处理还会影响污泥的酶活性。例如,污泥经 60°C 热处理 1 h后,污泥上清液的蛋白酶活性会立即增加(Yan et al., 2008)。

3 污泥热处理效果的影响因素 (Factors of thermal sludge treatment)

对污泥热处理而言,影响处理效果的因素主要可以分为两类:其一是热处理条件,如加热方式、热处理温度和热处理时间等;其二是污泥性质,如污泥类别(即污泥来源)、污泥浓度和污泥 pH值等(表 2)。另外,在热处理(如热水解和微波热处理)过程中加入适量的氧气(王治军等, 2003 b)可以氧化处理过程中产生的水解产物,提高可生物降解性。

3.1 热处理条件

1)加热方式。对污泥进行加热有许多方法,包括直接蒸汽注入法(Ahluom et al., 1984)、电阻加热法(Murphy et al., 1991)、微波加热法(Goodwill et al., 1996)和间接热交换法(朱敬平等, 2001)等(表 2)。蒸汽注入法虽然可使污泥颗粒直接与热能

接触,但大量蒸汽冷凝成水后会增加污泥的体积;而电阻加热与微波加热需要许多辅助设备,操作上较复杂;相比之下,利用回收其它设备的废热进行间接加热是较为简单且环保的方法。如果加热温度比污泥沸点还高,就会发生沸腾,需采用高压釜,通过加压来升高温度(朱敬平等, 2001)。Eskicioglu等(2006)比较了微波加热方式和传统加热方式(间接热交换法加热)对污泥的影响,发现加热到 96°C 时,两种加热方式都能破碎污泥的复杂絮体结构、释放胞外和胞内的多聚物到水相中。但两种处理方式对污泥的溶解效果不一样,传统加热方式使污泥 SCOD增加 $361\% \pm 45\%$,而微波加热方式只能使污泥 SCOD增加 $143\% \pm 34\%$ 。另外,溶解的蛋白质、碳水化合物和挥发性有机酸在数量上也存在较大差异,间接热交换加热释放的溶解性糖比微波加热释放的多,而溶解性蛋白质和 VFA则是微波加热释放的多。

2)热处理温度和时间。热处理温度和时间会影响污泥热处理的效果(表 2)。升高热处理温度和延长热处理时间在一定范围内均能促进污泥有机物的溶解并提高可溶性 COD(Valo et al., 2004; Bougrier et al., 2008),而且还会减少污泥的干重,改变污泥的 pH值。但存在一个最佳的处理温度和时间,超过该温度和时间,对上述指标均不会产生影响或影响很小。

升高热处理温度能够增加可溶性 COD。在 150°C 时, COD可增溶约 $15\% \sim 20\%$;在 200°C 时,可达到 30% 。但是当热处理温度在 200°C 以上时,热处理污泥的厌氧消化性能反而会下降,其原因是在高温条件下污泥中有机物(糖类和蛋白质)发生美拉德反应(Maillard Reaction),生成多聚氮类等难生物降解的物质(Neyens et al., 2003; 张少辉等, 2004)。通常认为污泥热处理的最佳温度为 $170 \sim 175^{\circ}\text{C}$ 。Bouguie等(2008)发现热处理温度会影响污泥的 pH对某种废弃活性污泥而言,当温度从 130°C 升高到 160°C 时,热处理污泥的 pH值会从 7.15升高到 7.80 而进一步升高温度到 170°C ,污泥的 pH值则会下降到 7.10。热处理温度还会影响污泥上清液的颜色,当温度从 165°C 降低到 140°C 时,污泥上清液的颜色从 12677mg L^{-1} 降到 3837mg L^{-1} (以 PCO计)(Dwyer et al., 2008)。另外,不同热处理温度使细胞释放的物质也有差异(王治军等, 2004; 朱敬平等, 2001; Bougrier et al., 2008)。

表 2 不同因素对污泥热处理效果的影响
Table 2 Effect of various factors on thermal sludge treatment

热处理方式	污泥 *	温度 /℃	时间 /min	污泥浓度 (TS) / (g L ⁻¹)	SS 去除率	SCOD 增加	优缺点	参考文献
微波热水解	脱水污泥	170	5	75.3	10%	1.93倍	加热时间短、升温快、设备要求高	乔玮等, 2008
		170	5	98.9	18%	2.06倍		
		170	10	98.9	23%	2.11倍		
微波加热	废弃活性污泥	96	10	58.2	—	1.40倍		Eskicioglu et al., 2006
高压釜加热 (蒸汽加热)	回流污泥	170	30	20	48.5%	1.41倍	加热温度高、加热均匀、设备要求高	Bougrier et al., 2006
		190	60	20	49.1%	1.38倍		
平板热交换加热	食品污水处理厂污泥	121	30	8.96	15.8%	21.50倍		肖本益等, 2008
	活性污泥	100	15	5.0	—	13.20倍	升温慢、加热不均、加热温度低、设备要求低	Chu et al., 2002
间接热交换加热 (水浴)	废弃活性污泥	100	15	5.0	—	14.40倍		Eskicioglu et al., 2006

注: *, 未说明的污泥均为城镇污水处理厂污泥。

热处理时间的延长可在一定程度上弥补温度不同所造成的影响. 但热处理时间只对低温下的热处理有影响, 对 200℃及其以上的热处理几乎没有影响 (Weemaes et al., 1998; Neyens et al., 2003). 例如, 采用 160℃热处理时, 当处理时间从 15 min 延长到 50 min 时, COD 的增溶率从 23.8% 提高到 26.0%, 而延长处理时间对温度在 200℃以上的热处理几乎没有影响.

3.2 污泥性质

1) 污泥种类和来源. 污泥种类和来源也是影响污泥热处理的重要因素 (表 2). 不同行业的污泥, 其最佳热处理温度不一样, 相同条件下, 处理效果也不一样. 例如, 对于市政污水处理厂的污泥, 最佳热处理温度为 165 ~ 180℃, 而对于处理工业废水 (如造纸工业) 的剩余活性污泥而言, 最佳温度为 150 ~ 165℃, 引起这些差异的原因可能是后者的生物质比前者单一 (Kepp et al., 2000). 表 2 中的食品污水处理厂污泥与城镇污水处理厂污泥经相同处理后, SCOD 的增加也存在差异. 相同行业、不同污水处理厂污泥的热处理效果也不同. Bougrier 等 (2008) 比较了不同来源的污泥在不同温度下热处理时的 SCOD 变化, 结果表明, 10 个污水处理厂的污泥经过相同的热处理后, 其 SCOD 溶解率存在较大的差异. 研究结果也表明, 不同污水处理厂的污泥经相同热处理后, 蛋白质和碳水化合物的溶解率不一样, 即使同一污水厂处理的不同污泥, 其热处

理效果也存在差异. Brooks (1970) 发现在 170℃下进行热处理时, 废弃活性污泥的有机物溶出率达 40% ~ 60%, 而初沉污泥仅 20% ~ 35%. 另外, 热处理仅能够提高初沉污泥的脱水率, 而不会影响污泥的可生化降解率. Shanablet 等 (2001) 研究热处理对不同污泥 (初沉污泥、二沉污泥和两者的混合物) 的影响时发现, 3 种污泥在相同的热处理条件下均会有挥发性有机酸产生, 但其产生量与污泥的 VSS 含量有关. 初沉污泥的 VFA 最大产生量为 3000 mg L⁻¹ (以 COD 计), 二沉污泥为 4000 mg L⁻¹, 而混合污泥为 3200 mg L⁻¹. 另外, 溶出的 SCOD 也与污泥性质有关, 初沉污泥和混合污泥均为 6500 mg L⁻¹, 而二沉污泥为 7500 mg L⁻¹.

2) 污泥浓度. 污泥浓度同样会影响污泥的热处理效果 (表 2). 乔玮等 (2008) 考察了 3 个污泥浓度下 (固体质量分数分别为 7%、9% 和 13%) 污泥微波加热水解的特性变化, 发现固体质量分数为 13% 的污泥 VSS 和 SS 的溶解率要低于 7% 和 9% 的污泥. Chu 等 (2002) 采用液体煮沸法对污泥进行热处理时发现, 对于所试验的热处理方法而言, 污泥浓度为 5 g L⁻¹ 时增加的 SCOD 最多. 而笔者在考察污泥浓度对污泥热处理的影响时发现, 经 121℃热处理 30 min 后, 污泥的 SCOD 溶解性蛋白质和碳水化合物 (糖类) 等均随着污泥浓度的升高而增加, 但污泥浓度对单位污泥溶出的有机物影响不大.

4 热处理对污泥厌氧消化的改善及其影响因素

(Enhancement of thermal treatment on anaerobic sludge digestion and its factors)

4.1 热处理对污泥厌氧消化的强化作用

由于污泥中大部分有机物为微生物细胞物质,这导致污泥的水解酸化缓慢,因此,水解酸化阶段被认为是污泥厌氧消化的限速阶段.污泥水解酸化缓慢的主要原因是污泥中的有机物大部分为微生物细胞物质,这些物质为细胞壁所包裹,细胞壁中聚多糖束和缩氨酸交联在一起,这种交联结构使污泥微生物的细胞壁在厌氧消化过程中破碎和溶解缓慢 (Weemaes et al., 1998; Müller, 2000; Wei et al., 2003; 张少辉等, 2004). 热处理能够部分破坏污泥微生物的细胞壁,将原来为微生物细胞壁所包裹的有机物释放到胞外的水环境中,使原来的不溶性颗粒有机物转化为溶解性有机物,缩短或减少

污泥厌氧消化过程中的污泥微生物细胞壁水解这一过程,从而加速了污泥的水解酸化,缩短了污泥在厌氧消化反应器中的停留时间,减小了厌氧消化反应器的体积,并可提高厌氧消化过程中污泥的沼气或甲烷产量,强化和改善污泥厌氧消化的效率 (Goodwill et al., 1996; Weemaes et al., 1998; Müller, 2000; 朱敬平等, 2001). 另外,与污泥直接好氧或厌氧消化相比,污泥热处理能提高污泥微生物的降解速率,改善污泥脱水性能,并具有消毒效果.

4.2 热处理强化污泥厌氧消化的影响因素分析

影响热处理强化污泥厌氧消化的因素很多,影响污泥热处理效果的因素对热处理强化污泥厌氧消化效果均有影响,这些因素包括热处理条件 (如温度、时间、处理方式) 和污泥性质 (如污泥浓度、污泥种类) 等 (表 3).

表 3 不同因素对热处理强化污泥厌氧消化的影响
Table 3 Effect of various factors on the enhancement of thermal treatment on anaerobic sludge digestion

热处理条件	污泥	规模	厌氧条件 T/SRT	厌氧强化效果	参考文献
70℃/9 h	二沉池污泥	0.3 L/批量	55℃	沼气产量增加 50%	Clement et al., 2007
80℃/4.5 min (微波加热)	好氧 SBR 污泥	1 L/批量	35℃	甲烷产量增加 16%, VS 去除率为 12%	Kennedy et al., 2007
121℃/30 min	废弃活性污泥	1 L/批量	37℃	沼气产量增加 32.4%	Kim et al., 2003
150℃/30 min		1 L/半连续		甲烷产量增加 64.1%	Bougnier et al., 2006
170℃/30 min				甲烷产量增加 76.6%,	
140℃/30 min	剩余污泥	3 L/半连续	35℃/15 d	沼气产量增加 85.8%, 甲烷产率增加 13.8%	王治军等, 2003
170℃/30 min				沼气产量增加 86.5%, 甲烷产率增加 20.3%	
170℃/30 min	二沉池污泥	— 连续	37℃/12 d	沼气产量增加 40—50%	FdzPolanco et al., 2008
170℃/60 min	废弃活性污泥	1 L/连续	35℃/20 d	沼气产量增加 54%	Vap et al., 2004

不同热处理条件 (温度和时间等) 对污泥性质的影响不一样,造成对热处理污泥厌氧消化的影响也不一样 (表 3). Hiraoka 等 (1985) 在研究低温 (100℃以下) 热处理对污泥厌氧消化的影响时发现,诸如 60℃和 80℃的低温处理能将污泥厌氧消化的产气量提高 30%,但是低温处理要求的处理时间较长. Elbinder 等 (1999) 发现,经 135℃预处理后的污泥,在厌氧消化后,其挥发性固形物的去除效果分别提高了 135% (停留时间为 12 d) 和 235% (停留时间为 15 d). Haug 等 (1978) 研究发现,100℃热处理仅能使污泥甲烷产量提高 14%,而 175℃热处理却能提高 60%~70%,并能减少臭气的产生. L 等 (1992) 研究了热处理对厌氧消化中剩余活性污泥

降解特性的影响,实验所采用温度为 62~175℃,处理时间为 15~120 min 不等. 当在 70℃下处理 30 min 时,污泥的溶解率达 55%. 在开始 30 min 中,污泥的溶解即可达到平衡,处理时间延长到 60 min 时,污泥厌氧消化时甲烷产量却没有明显增加. 挪威公司 Camb 开发了一种以热水解为特征的污泥处理系统. 污泥经 180℃处理 30 min 后,30%~70% 的固体发生溶解. 该公司称该热水解过程能将其后厌氧消化的沼气产量提高 1.5 倍 (与传统工艺相比),且剩余物干燥后的体积也减少 50% 以上 (Kepp et al., 2000).

1) 热处理条件. 热处理方式对污泥厌氧消化也有影响. Pino-Jeleis 等 (2006) 比较了 60~65℃下

微波热处理污泥和传统热处理污泥的厌氧消化性能,发现微波热水解污泥厌氧消化时,VS去除率为53.9%,而传统热处理的VS去除率仅为51.3%,同时,微波热水解的甲烷产率比传统热处理高 $6.3\% \pm 2.5\%$ 。

2) 污泥性质. 污泥性质会影响污泥的热处理效果,从而进一步影响热处理污泥的厌氧消化(表3)。Bougrier等(2008)研究了热处理对5种不同污水处理厂废弃活性污泥厌氧消化的影响,结果发现,不同来源的污泥经不同温度热处理后,其厌氧消化产气的增加量存在较大差异。

由此可知,由于污泥来源不同,造成其性质存在差异。另外,热处理条件和方法也存在差异,这样就带来了不同热处理效果,并最终对厌氧消化产生影响。总体而言,热处理能够明显强化污泥的厌氧消化。

5 结语与展望 (Summary)

尽管污泥热处理有很多优点,如促进污泥中颗粒有机物的水解、减少污泥的体积、提高污泥的脱水性能和促进污泥的厌氧消化等,但污泥热处理仍然存在一些不足:①污泥热处理机理还存在一些盲点,需要进一步探索。例如,污泥热处理过程中由絮体结构破坏向污泥微生物细胞破碎的过程等;②污泥热处理尤其是高温热处理时,会产生难降解的多聚氮,导致污泥的可生物降解性降低,可能会因此降低污泥厌氧消化的效率;③热处理对污泥有机物的释放效果有待进一步提高,如磷的释放较低;④热处理强化污泥厌氧消化效率还有待进一步提高;⑤污泥热处理需要特殊设备,尤其是高温热处理时,并且污泥热处理有一定能耗。在以后的研究中,应该在污泥热处理的机理,减少降解物质的生成和提高有机物的释放效率等方面进一步深入研究。同时,注重研究高效的污泥热处理工艺或热处理与其它处理方式的结合,开发低耗的污泥热处理方法和设备。另外,面对我国日益严峻的污泥处理和处置形势,在热处理强化污泥厌氧消化在国外已有工业应用的成熟工艺(如Cambic工艺(Kapp et al., 2000)和BOTHLYS工艺(Ellöft et al., 2007)等)的前提下,我国必须进一步加强对热处理强化污泥厌氧消化的研究,积累经验并积极推动其在国内的工业应用。



责任作者简介:魏源送(1969—)男,博士,副研究员。主要从事污水生物处理、污泥处理等方面的研究工作,主持和承担多项国家“863”课题、国家水专项、国家自然科学基金及地方科研项目等,已在国内外刊物上发表论文40多篇。Tel 010—62923453 E-mail ysw@cees.ac.cn

参考文献 (References)

- Ahlström B S, Domenic G P, Thomas H H. 1984. Sludge disinfection: a review of the literature [M]. Washington, D C, USA: Subcommittee on sludge disinfection, Disinfection committee WPCF, 248—251
- Anderson N J, Dixon D R, Harbour P J, et al. 2002. Complete characterization of thermally treated sludges [J]. Water Science and Technology, 46(10): 51—54
- Appels L, Baeyens J, Degreve J, et al. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 34(6): 755—781
- Barjondhaug J, de Gaard H. 1996. Thermal hydrolysis for the production of carbon source for denitrification [J]. Water Science and Technology, 34(1-2): 371—378
- Bougrier C, Albasi C, Degeers J P, et al. 2006. Effect of ultrasonic thermal and ozone pre-treatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability [J]. Chemical Engineering and Processing, 45(8): 711—718
- Bougrier C, Degeers J P, Carère H. 2006. Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield [J]. Process Safety and Environmental Protection, 84(4): 280—284
- Bougrier C, Degeers J P, Carère H. 2007. Impact of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. Biochemical Engineering Journal, 34(1): 20—27
- Bougrier C, Degeers J P, Carère H. 2008. Effects of thermal treatment on five different waste activated sludge sample solubilisation, physical properties and anaerobic digestion [J]. Chemical Engineering Journal, 139(2): 236—244
- Brooks R B. 1970. Heat treatment of sewage sludge [J]. Journal of the Water Pollution Control Federation, 69(2): 221—231
- 朱敬平, 李笃中. 2001. 污泥处置(II): 污泥之前处理 [J]. 国立台湾大学工程学报, 82: 49—76
- Chu C P, Lee D J. 2001. Sludge management (II): Sludge pre-treatments [J]. Bulletin of the College of Engineering, N T U, 82: 49—76 (in Chinese)
- Chu C P, Lin W W, Lee D J, et al. 2002. Thermal treatment of waste activated sludge using fluid boiling [J]. Journal of Environmental Engineering, 128(11): 1100—1103

- Clement M, Ferrer J, del Mar Baeza M, et al. 2007. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal* 133(1-3): 335—342.
- Davila Vazquez G, Arriaga S, Alariste Mondrag N F, et al. 2008. Fermentative bihydrogen production: trends and perspectives [J]. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 7(1): 27—45.
- Dwyer J, Starrenburg D, Taft S, et al. 2008. Decreasing activated sludge thermal hydrolysis temperature reduces product colour without decreasing degradability [J]. *Water Research* 42(18): 4699—4709.
- Ebling G, Dinnebeil A. 1999. Thermal cell decomposition with subsequent digestion I. Laboratory tests [J]. *Korrespondenz Abwasser* 46(4): 538—547.
- Elliot A, Mahmood. 2007. Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper byproduct residues. *Water Research* 41: 4273—4286.
- Esikicioglu C, Kennedy K J, Droste R L. 2006. Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment [J]. *Water Research* 40(20): 3725—3736.
- Fdez Polanco F, Velazquez R, Perez Elvira S J, et al. 2008. Continuous thermal hydrolysis and energy integration in sludge anaerobic digestion plants [J]. *Water Science and Technology* 57(8): 1221—1226.
- Fisher R A, Swanwick S J. 1971. High temperature treatment of sewage sludges [J]. *Water Pollution Control* 71(3): 255—370.
- Fytili D, Zahanidou A. 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods [J]. *Renew Sust Energ Rev* 12: 116—140.
- Goodwill E, Schmitt R J, Punta D A. 1996. New developments in microwave treatment of steel mill sludges [J]. *Iron and Steel Engineer* 72(2): 34—42.
- Hamer A, Mason C A, Hamer G. 1994. Death and lysis during aerobic thermophilic sludge treatment: characterization of recalcitrant products [J]. *Water Research* 28(4): 863—869.
- Haug R T, LeBaron T J, McCarthy P J. 1978. Effect of thermal pretreatment on digestibility and dewaterability of organic sludges [J]. *Journal of the Water Pollution Control Federation* 50(1): 73—85.
- Hirooka M, Takeda N, Sakai S, et al. 1985. Highly efficient anaerobic digestion with thermal pre-treatment [J]. *Water Science and Technology* 17(4-5): 529—539.
- Inagaki N, Suzuki S, Takemura K, et al. 1997. Enhancement of anaerobic sludge digestion by thermal alkaline pre-treatment [A]. *Proceedings of the 8th International Conference on Anaerobic Digestion* C. Sendai: 252—255.
- Kennedy K J, Thibault G, Droste R L. 2007. Microwave enhanced digestion of aerobic SBR sludge [J]. *Water SA* 33(2): 261—270.
- Kepp U, Machenbach J, Weisz N, et al. 2000. Enhanced stabilization of sewage sludge through thermal hydrolysis—3 years of experience with full scale plants [J]. *Water Science and Technology* 42(9): 89—96.
- Li Y Y, Noke T. 1992. Upgrading of anaerobic digestion of waste activated sludge by thermal pretreatment [J]. *Water Science and Technology* 26(3-4): 857—866.
- Miller J A. 2000. Pretreatment processes for the recycling and reuse of sewage sludge [J]. *Water Science and Technology* 42(9): 167—174.
- Murphy A B, Powell K J, Morrow R. 1991. Thermal treatment of sewage sludge by ohmic heating [J]. *EE Proceedings A* 138(4): 242—247.
- Neyens E, Baeyens J, Dewill R, et al. 2004. Advanced sludge treatment affects extracellular polymeric substances to improve activated sludge dewatering [J]. *Journal of Hazardous Materials* 106(2-3): 83—92.
- Neyens E, Baeyens J. 2003. A review of thermal sludge pretreatment process to improve dewaterability [J]. *Journal of Hazardous Materials* 98(1-3): 51—67.
- Rez Elvira S J, Fernandez Polanco F, Fernandez Polanco M, et al. 2008. Hydrothermal Multivariable approach Full scale feasibility study [J]. *Electronic Journal of Biotechnology* 11(4): 1—10.
- Pino-Jeleic S A, Honf S M, Park J K. 2006. Enhanced anaerobic biodegradability and inactivation of fecal coliforms and *Salmonella* spp. in wastewater sludge by using microwave [J]. *Water Environment Research* 78(2): 209—216.
- 乔玮, 王伟, 荀锐, 等. 2008. 高固体污泥微波热水解特性变化 [J]. *环境科学*, 29(6): 1611—1615.
- Qiao W, Wang W, Xun R, et al. 2008. Characteristic of high solid content sludge with microwave irradiation [J]. *Environmental Science* 29(6): 1611—1615 (in Chinese).
- Shanabteh A, Jomaa S. 2001. Production and transformation of volatile fatty acids from sludge subjected to hydrothermal treatment [J]. *Water Science and Technology* 44(10): 129—135.
- Shin R P, Agrawal M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge [J]. *Waste Manage* 28: 347—358.
- Smith G, Gäransson J. 1992. Generation of an effective internal carbon source for denitrification through thermal hydrolysis of pre-precipitated sludge [J]. *Water Science and Technology* 25(5-6): 211—218.
- Vajo A, Carère H, Delgès J P. 2004. Thermal chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79(11): 1197—1203.
- Vlyssides A G, Karlis P K. 2004. Thermal alkaline solubilization of waste activated sludge as a pre-treatment stage for anaerobic digestion [J]. *Bioresour Technol* 91(2): 201—206.
- 王治军, 王伟, 李芬芳. 2003a. 污泥热水解技术的发展及应用 [J]. *中国给水排水*, 19(10): 25—27.
- Wang Z J, Wang W, Li F F. 2003a. Development and application of thermal hydrolysis technology for sludge treatment [J]. *China Water and Wastewater* 19(10): 25—27 (in Chinese).
- 王治军, 王伟, 夏州, 等. 2003b. 热水解污泥的厌氧消化试验研究 [J]. *中国给水排水*, 19(9): 1—4.

- Wang Z J, Wang W, Xia Z, et al. 2003. Experimental study on thermal hydrolysis and anaerobic digestion of sewage sludge [J]. *China Water and Wastewater*, 19(9): 1—4 (in Chinese)
- Wang Z J, Wang W, Zhang X H, et al. 2009. Digestion of thermally hydrolyzed sewage sludge by anaerobic sequencing batch reactor [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3): 799—803
- 王治军, 王伟, 张锡辉. 2006. 处理污泥的“热水解-ASBR”组合工艺研究 [J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 42(6): 746—750
- Wang Z J, Wang W, Zhang X H. 2006. Integrated process of thermal hydrolysis and anaerobic sequencing batch reactor for the treatment of sewage sludge [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 42(6): 746—750 (in Chinese)
- 王治军, 王伟. 2004. 污泥热水解过程中固体有机物的变化规律 [J]. *中国给水排水*, 20(7): 1—5
- Wang Z J, Wang W. 2004. Transformation regularity of organic solids in sludge thermal hydrolysis process [J]. *China Water and Wastewater*, 20(7): 1—5 (in Chinese)
- 王治军, 王伟. 2005. 热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能 [J]. *环境科学*, 26(1): 68—71
- Wang Z J, Wang W. 2005. Enhancement of sewage sludge anaerobic digestibility by thermal hydrolysis pretreatment [J]. *Environmental Science*, 26(1): 68—71 (in Chinese)
- Weemaes M P J, Verstraete W H. 1998. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques [J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73(2): 83—92
- Wei Y S, Van Houten R T, Boger A R, et al. 2003. Minimization of excess sludge production for biological wastewater treatment [J]. *Water Research*, 37(18): 4453—4467
- Woodard S E, Wukasz R F. 1994. A hydrolysis/thickening/filtration process for the treatment of waste activated sludge [J]. *Water Science and Technology*, 30(2): 29—30
- Xiao B Y, Liu J X. 2006. Effects of thermally pretreated temperature on biohydrogen production from sewage sludge [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 18(1): 6—12
- 肖本益, 刘俊新. 2008. 不同预处理方法对剩余污泥性质的影响研究 [J]. *环境科学*, 29(2): 327—331
- Xiao B Y, Liu J X. 2008. Impacts of different pretreatments on characteristics of excess sludge [J]. *Environmental Science*, 29(2): 327—331 (in Chinese)
- 肖本益, 刘俊新. 2009. 污水处理厂剩余污泥热处理发酵产氢的影响因素 [J]. *过程工程学报*, 9(1): 47—52
- Xiao B Y, Liu J X. 2009. Influential Factors of Fermentative Hydrogen Production from Thermally Treated Sewage Sludge [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 9(1): 47—52 (in Chinese)
- 薛涛, 黄霞, 郝王娟. 2006. 剩余污泥热处理过程中磷、氮和有机碳的释放特性 [J]. *中国给水排水*, 22(23): 22—25
- Xue T, Huang X, Hao W J. 2006. Characteristics of phosphorus, nitrogen and total organic carbon release in thermal excess sludge treatment process [J]. *China Water and Wastewater*, 22(23): 22—25 (in Chinese)
- Xue T, Huang X. 2007. Releasing characteristics of phosphorus and other substances during thermal treatment of excess sludge [J]. *Journal of Environmental Sciences*, 19(10): 1153—1158
- Yan S, Miyahara K, Xing X H, et al. 2008. Succession of bacterial community and enzymatic activities of activated sludge by heat treatment for reduction of excess sludge. *Biotechnical Engineering Journal*, 39(3): 598—603
- 张少辉, 华玉妹. 2004. 污泥厌氧消化的强化处理技术 [J]. *环境保护科学*, 30: 13—15, 27
- Zhang S H, Huan Y M. 2004. Enhancement for anaerobic digestion technology of sewage sludge [J]. *Environmental Protection Science*, 30: 13—15, 27 (in Chinese)
- Zheng J H, Graff R A, Fillos J, et al. 1998. Incorporation of rapid thermal conditioning into a wastewater treatment plant [J]. *Fuel Processing Technology*, 56(3): 183—200
- Zorpas A A, Vlyssides A G, Zorpas G A, et al. 2006. Impact of thermal treatment on metal in Sewage sludge from the Psitalias Wastewater treatment plant Athens, Greece [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 82(3): 291—298