

低温短时热水解对剩余污泥厌氧消化的影响

董 滨^{1,2}, 刘晓光^{1,2}, 戴翎翎^{1,2}, 戴晓虎^{1,2}

(1. 同济大学 城市污染控制国家工程研究中心, 上海 200092; 2. 同济大学 环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要: 研究了 70~120℃, 20 min 热水解预处理对剩余污泥有机物溶出、重金属释放及厌氧消化的影响。试验结果表明, 化学需氧量、碳水化合物、蛋白质、DNA 及氨氮(NH₄-N)等指标的溶出在 110℃ 以下都随着温度增加而增加, 且在 90~100℃ 之间有显著跳跃性增长, 在 120℃ 反而有所下降。污泥中微生物细胞在 100℃ 时破裂。通过研究挥发性固体(VS)去除率和沼气产率来表征低温热水解对厌氧消化的影响, 这 2 项指标均在 110℃ 取得最大值。在上述研究基础上进行了相关性分析及回归分析, 结果表明, 所有的有机物溶出指标及厌氧消化性能均与预处理温度有显著的相关性, 而单位降解 VS 产气与碳水化合物及蛋白质的溶出率呈很好的多元线性关系。

关键词: 低温热水解; 溶出; 剩余污泥; 厌氧消化

中图分类号: X703

文献标志码: A

the soluble phase increase with temperature. But no remarkable increase was observed for heavy metal release. Volatile solid removal and biogas production were investigated to evaluate the effect of thermal pretreatment on efficiency of anaerobic digestion. Both the two indexes reached their peak at 110℃. Correlation and regression analysis were made based on the research. The results show that there are remarkable correlation between pretreatment temperature, solubilisation of the organic matter and behavior of anaerobic digestion. Then the influence of soluble protein and soluble carbohydrates on biogas production per VS is illustrated by the stepwise linear regression equations.

Key words: low temperature thermal pretreatment; solubilisation; waste activated sludge; anaerobic digestion

Effect of Short Time Low Temperature Thermal Pretreatment on Sludge Anaerobic Digestion

DONG Bin^{1,2}, LIU Xiaoguang^{1,2}, DAI Lingling^{1,2}, DAI Xiaohu^{1,2}

(1. National Engineering Research Center for Urban Pollution Control, Shanghai 200092, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: An investigation was made into the effect of thermal pretreatment at the temperature between 70~120℃ for 20 min on sludge organic matter solubilization, heavy metal release and anaerobic digestion. Flocs as well as cells were broken down and the organic matter was released to liquid phase. Solubilisation of properties such as chemical oxygen demand, carbohydrate, protein, deoxyribonucleic acid and ammonia all increased with temperature below 110℃ and experienced a significant jump at the temperature between 90℃ and 100℃. However, solubilisation of major organic compounds decreased at 120℃. Cells of microorganism were broken down at 100℃. The concentrations of heavy metals in

随着人口及城市化的不断增长和发展, 城市污水厂的数量不断增加, 规模不断扩大, 污水处理的副产物——剩余污泥产量日益增加, 剩余污泥的处理处置已经成为广大环境保护工作者研究的热点。在污泥稳定化处理方式中, 厌氧消化过程以其所需能量较低、可回收污泥生物质能、杀灭病原微生物、改善污泥性能等优点逐渐成为剩余污泥资源化利用的主要技术之一, 具有广泛的应用前景。然而, 传统的厌氧消化具有反应缓慢、污泥停留时间长(20~30 d)、池体容积庞大、甲烷产量低和污泥降解程度差(仅能去除质量分数为 30%~40% 的挥发性固体)等缺点, 限制了厌氧消化技术的应用。目前, 解决该问题的主要方法是对剩余污泥进行强化预处理, 击破细胞壁, 从而使胞内有机物质从固相转移到液相, 实现微生物对有机物降解转化。

目前主要的预处理方法有物理法(超声波预处理、微波预处理法、热处理法等)、化学法(臭氧预处理、碱预处理等)^[1]及其他方法组合而成的强化预处理

收稿日期: 2012-04-23

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2011ZX07316-004); 国家自然科学基金(51278358)

第一作者: 董 滨(1979—), 男, 副教授, 工学博士, 主要研究方向为污泥处理与资源化。E-mail: tj_dongbin@163.com

通讯作者: 戴晓虎(1962—), 男, 教授, 主要研究方向为污泥处理与资源化。E-mail: DaiXiaohu@tongji.edu.cn

理方法等.其中,热水解作为近年来发展起来的一种有效的剩余污泥预处理技术,被广泛研究和应用于工程实际.

热处理采用的温度范围较广,为 60~270℃,最常用的热处理温度为 60~180℃,目前绝大部分研究者都将注意力集中于 130℃ 以上的热水解预处理方法.目前,关于热水解温度国际上并无统一的定义,其中, Kim 等^[2]及 Jeong 等^[3]将温度低于 130℃ 的热水解称为低温热水解,而高于 130℃ 的热水解称为高温热水解,也有人如 Climent 等^[4]及 Appels 等^[5]将 100℃ 作为高低温热水解的临界点.王治军等^[6]的研究表明,最适热水解条件为 170℃, 30 min,此时,污泥总化学需氧量(TCOD)去除率从热水解前的 38.11% 提高到 56.78%,污泥单位 TCOD 沼气产率从热水解前的 160 ml 提高到 250 ml. Bougrier 等^[7]研究了热处理对半连续剩余污泥厌氧消化的影响,结果表明,经过 190℃ 的热处理化学需氧量(COD)去除率从 52% 提升到 64%,脂类、碳水化合物、蛋白质的溶出产生量都有不同程度的提升.在 190℃ 热水解条件下,产甲烷体积增加 25%.然而,高温热处理能耗与成本较高,对设备要求也更加严格,限制了其

实际应用.

为了降低对热水解处理设备的制造要求与运行成本,国内外已经有部分研究者致力于污泥的低温热水解提升厌氧消化性能的研究. Climent 等^[4]的研究表明,低温热水解也是一种提升产气及有机物降解的有效方式. Appels 等^[5]进一步研究了温度 70~90℃ 范围内污泥有机物溶出及厌氧消化效果的提升.现有的低温水热处理往往要求 3 h 以上的处理时间以确保破壁效果,造成低温水热反应器体积较大,并缺乏破壁效果与厌氧消化性能的相关性研究.本文重点研究在 70~120℃ 的短时(20 min)低温水热反应条件下细胞的水解破壁效果及其与厌氧消化性能的相关性.

1 试验材料及方法

1.1 污泥泥质

脱水污泥取自上海市曲阳污水处理厂的脱水机房,脱水污泥泥质特性如表 1 所示,表中 VS, TS 分别为挥发性固体和总固体.

表 1 剩余污泥性质

Tab.1 Characteristics of sewage sludge

| pH 值 | 含水率/% | VS 与 TS 质量比/% | TCOD 质量浓度/ (mg · L ⁻¹) | 总碳水化合物质量 浓度(以 COD 计)/(mg · L ⁻¹) | 总蛋白质质量浓度 (以 COD 计)/(mg · L ⁻¹) |
|------|-------|---------------|---------------------------------------|---|---|
| 6.8 | 82 | 55.15 | 135 562 | 15 183 | 79 846 |

1.2 热水解试验

分批取 500 ml 污泥样品置于反应釜中,在不同的条件下进行热水解试验,共设计 6 个温度系列,分别为 70, 80, 90, 100, 110 和 120℃,持续时间均为 20 min. 同时以未经预处理的污泥作为空白对照.

1.3 生物化学甲烷势试验

接种污泥采用在实验室已经培养 3 个月的厌氧消化污泥.取 200 ml 接种污泥加入到 500 ml 锥形瓶中,再加入 200 ml 热水解污泥.同时取 200 ml 种泥作空白样.在连接气路管前,用氮气吹洗锥形瓶 1min 以驱赶锥形瓶中的剩余空气.试验过程中将锥形瓶置于水浴摇床保持恒温(35±1)℃,每隔 0.5 h 振荡 0.5 h.

1.4 分析方法

VS 与 TS 质量比:称重法测定;COD 质量浓度:标准重铬酸钾法测定;Deoxyribonucleic acid:二苯胺法;重金属元素:王水消解后用美国 PerkinElmer Optima 2100 DV 等离子体发射光谱仪测定;pH 值:

Orion868 型 pH 测定仪测定;碱度:ZDJ-4A 型自动电位滴定仪测定;氨氮(NH₄-N):纳氏试剂比色法测定.

碳水化合物的测定使用蒽酮比色法,主要包含以下步骤:①标准曲线的绘制.糖标准贮备液为 100 g 葡萄糖加蒸馏水定容至 100 ml,加入 150 mg 苯甲酸作防腐剂,5℃ 保存;糖标准使用液为将标准贮备液稀释到 1/10,分别取标准使用液 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ml 加入 25 ml 比色管,再补加 2.0, 1.8, 1.6, 1.4, 1.2, 1.0 ml 体积分数为 75% 的硫酸,在冰水浴中加入 5 ml 蒽酮试剂,摇匀,沸水浴中 10 min,同时拿出放入冰水中冷却,冷却后在 625 nm 波长比色.②样品的测定.取适量污泥上清液(体积小于 1 ml,糖质量小于 100 mg),补加体积分数为 75% 的硫酸至 2 ml 摇匀,冰水浴中加入蒽酮试剂 5 ml,沸水浴 10 min,冰水浴中冷却,625 nm 波长比色.

蛋白质的测定采用劳里-福林法,具体步骤如下:①标准曲线的绘制.蛋白质标准使用液为 25 mg

牛血清蛋白溶于蒸馏水,定容至 100 ml,取标准使用液 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 ml 于 10 ml 试管,加蒸馏水补至 1 ml,加入试剂甲 5 ml,混合,放置 10 min,加入试剂乙 0.5 ml 迅速混合放置 30 min,在 650 nm 波长比色。②样品的测定。取适量污泥上清液(体积小于 1 ml,蛋白质质量小于 250 mg),加蒸馏水补至 1 ml,加入试剂甲 5 ml,混合,放置 10 min,加入试剂乙 0.5 ml 迅速混合放置 30 min,在 650 nm 波长比色。

2 结果

2.1 污泥中有机物的溶出

一般来说,污泥的固体有机物在热水解过程中经历溶解和水解 2 个过程^[2]。首先是微生物絮体的离散和解体,细胞内的有机物质被释放出来不断溶解。其次是溶解性有机物不断水解:碳水化合物水解成小分子的多糖,甚至单糖;蛋白质水解成多肽、二肽、氨基酸,氨基酸进一步水解成低分子有机酸、氨及二氧化碳^[2]。然而,有研究表明^[5],碳水化合物和蛋白质在较低温度下无法被化学降解,因此,在本试验中碳水化合物和蛋白质总量大致视为恒定。热水解后污泥中有机物的溶出结果见图 1。

由图 1 可知,在 70~110℃ 范围内,污泥中有机物不断溶出,可溶性化学需氧量(SCOD)、上清液中碳水化合物和蛋白质质量浓度均随着热水解温度的升高不断增大,分别从热水解前的 4 125.69, 1 109.85 及 1 319.57 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 逐步增大到 110℃ 下的 39 895.16, 3 267.18 及 4 116.89 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, SCOD 与 TCOD 的质量浓度比及上清液碳水化合物和蛋白质占总碳水化合物和蛋白质的质量分数分别从 1.20%, 1.38% 和 0.81% 提高到 110℃ 下的

27.59%, 14.33% 和 7.81%。同时,可以观察到 SCOD、上清液中碳水化合物和蛋白质质量浓度在 100℃ 时均有了显著变化。Bougrier 等^[8]的研究表明,碳水化合物主要存在于胞外聚合物中,而蛋白质主要存在于细胞内部。在本文中污泥中蛋白质和碳水化合物均有了显著溶出,这表明在热水解过程中发生了微生物絮体的离散和解体及细胞的破裂。然而在 100℃ 以下污泥中有机物的溶出基本没有变化,而在 100℃ 时有了显著增长,表明两者并不同步发生。试验结果表明,在预处理时间为 20 min 时,在 100℃ 以下仅仅发生微生物絮体的离散和解体及少量的细胞破裂,从而使附着于细胞膜上的胞外聚合物(EPS)、多糖、蛋白质、腐殖质等有机质脱离细胞膜的束缚,进入液相,而在 100℃ 发生了污泥细胞的破裂和胞内有机物的释放,使得上清液有机物含量大幅增长。在 120℃ 时,上清液有机物反而有所降低,这可能是由于 120℃ 是部分有机物如蛋白质和碳水化合物的水解温度,有机物如蛋白质水解成多肽、二肽、氨基酸,氨基酸进一步水解成低分子有机酸、氨及二氧化碳,造成了上清液有机物的降低。污泥的 pH 值随着热水解温度的升高而逐渐降低,在 120℃ 时 pH 值达到最低值 6.26,这主要是由于热处理过程中酸性成分的形成。事实上有研究表明,热处理使脂质降解并生成挥发性脂肪酸(VFA)^[7-9]。氨氮的质量浓度规律与 SCOD、碳水化合物和蛋白质的相似,而碱度随预处理温度增大,氨氮质量浓度和碱度的变化范围分别为 296~829 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 1 093~1 983 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 上清液 DNA 的溶出

由有机物的溶出规律可以看出 SCOD、碳水化合物和蛋白质的溶出都在 100℃ 时有了显著的跳跃

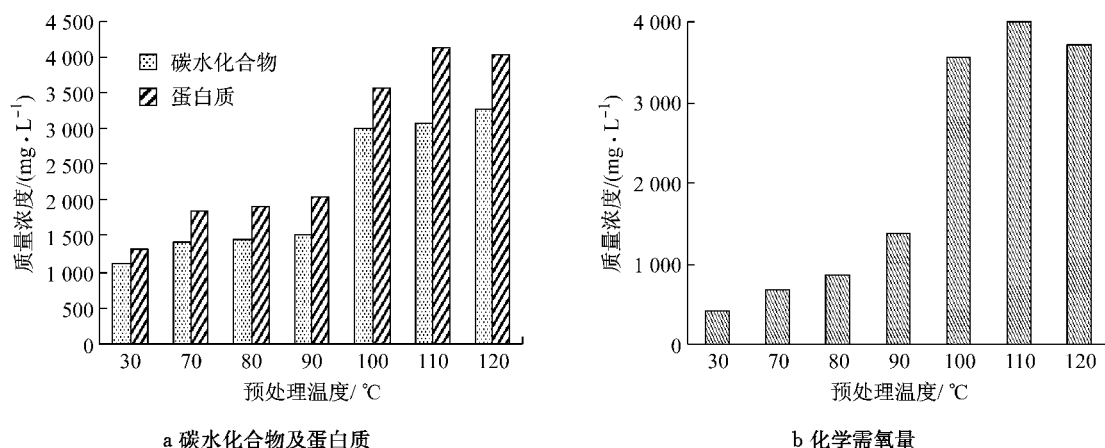


图1 有机物的溶出

Fig.1 Solubilisation of organic matter

性增长,而这可能是由于在 100℃发生了污泥细胞的破裂和胞内有机物的释放,为了证实这个猜测,通过测定污泥上清液中 DNA 质量浓度研究了 DNA 的溶出规律,如图 2 所示。

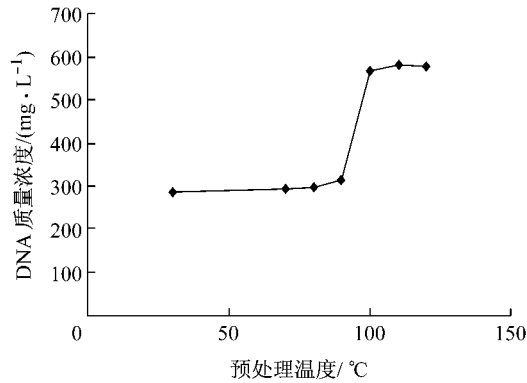


图2 预处理温度对 DNA 溶出的影响

Fig.2 Effect of pretreatment temperature on DNA solubilisation

由图 2 可以看出,上清液 DNA 质量浓度在 30~70℃几乎没有变化,在 80~90℃有了较缓慢的增长,而在 100℃有了一个非常显著的跳跃,之后在 110~120℃基本保持不变. Appels 等^[5]的研究推测,在 80℃和 90℃便发生了细胞的破裂,但是只有在预处理时间达到 30 min 后细胞破裂量大大提升,且随预处理时间递增. 本试验中预处理时间为 20 min,在 80℃和 90℃上清液 DNA 质量浓度有细微增长,这印证了 Appels 等^[5]的猜测,同时证实 100℃发生了污泥细胞的破裂和胞内有机物的释放。

2.3 重金属的溶出

国内外大量研究表明,污泥热预处理可以很好地促进污泥有机物的溶出,进而强化污泥厌氧消化性能. 然而,在有机物溶出的同时,重金属的溶出因提升污泥生物毒性影响土地利用,得到了广泛关注. 因此,本文重点考察了污泥中 Zn, Cu, Cr, Cd 和 Ni 的溶出,热处理前后污泥上清液中重金属的质量浓度见图 3. 总体上看,重金属的溶出基本随着温度的升高而增大,不同重金属的变化规律不同. 在 70~90℃各种重金属的变化规律与 Appel 等^[5]的研究基本一致,与原泥相比,经过热水解的污泥上清液重金属质量浓度有较大提升,但随着温度升高其变化不明显. 这主要是由于大部分重金属存在于污泥细胞外的 EPS 中,而不是细胞内,故而 100℃细胞的破裂并不能引起液相重金属质量浓度的重大改变^[5].

经 120℃热处理后,上清液 Cd 的质量浓度基本不变, Cr 的质量浓度也变化不大, Cu, Zn, Ni 的质量

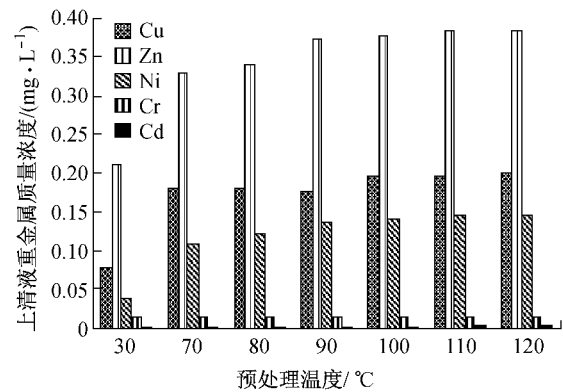


图3 重金属的溶出

Fig.3 Solubilization of heavy metals

浓度分别增长为原污泥的 2.2 倍、1.5 倍及 3.0 倍,这主要是因为污泥中各种重金属的存在形态不同^[5],但是与有机物的溶出幅度相比很不明显,这表明低温热处理利大于弊,可以放心地应用于污泥预处理。

2.4 低温热水解对厌氧消化的影响

本试验共持续 24 d,到第 24 d 时停止产气,生物化学甲烷势(BMP)试验结果见表 2。

表 2 热水解污泥的生物化学甲烷势试验结果

Tab.2 BMP experiment results of thermo-hydrolyzed sewage sludge

| 温度/℃ | 产甲烷总体积/ml | VS 去除率/% | 每克降解 VS 产沼气体积/ml | 每克投加 VS 产沼气体积/ml |
|---------|-----------|----------|------------------|------------------|
| 30(原污泥) | 2 522 | 27 | 816.5 | 224.9 |
| 70 | 2 906 | 30 | 830.4 | 259.2 |
| 80 | 3 056 | 33 | 839.7 | 272.6 |
| 90 | 3 307 | 34 | 881.9 | 295.0 |
| 100 | 3 684 | 36 | 927.9 | 328.6 |
| 110 | 4 027 | 38 | 960.8 | 359.2 |
| 120 | 3 745 | 36 | 943.2 | 334.0 |

由表 2 可以看出,污泥在经过 20 min 的 70, 80, 90, 100, 110, 120℃热水解后厌氧消化每克降解 VS 产沼气体积相比原污泥分别提升了 1.6%, 2.8%, 8.0%, 13.6%, 17.7% 和 15.5%。每克降解 VS 产沼气体积的变化主要是由于污泥经热水解预处理后部分 VS 降解为可溶于水的小分子有机物,导致表观 VS 质量浓度降低,进而使表观每克降解 VS 产沼气体积升高。

目前,评估污泥产气性能的主要标准是每克投加 VS 产沼气体积^[10],由表 2 可知,每克投加 VS 产沼气体积在 70~110℃随预处理温度升高而升高,在 120℃下降,相对于原泥,110℃热水解污泥每克投加 VS 产沼气体积提升了约 59.67%。

污泥经过热水解预处理后,有机物的去除率也得到较大幅度的提高.经过 110℃,20 min 的热水解后污泥的有机物去除率达到最大值,VS 去除率达到 38%,提高了约 40%.

2.5 相关性分析

利用 SPSS 软件统计分析了污泥有机物溶出与厌氧消化性能之间的相关关系,同时进行回归分析,结果见表 3.

表 3 相关性分析
Tab.3 Correlation analysis

| 指标 | 相关性分析 | SCOD | 溶解性碳水化合物 | 溶解性蛋白质 | VS 去除率 | 单位 VS 产气 |
|----------|-------------|---------|----------|---------|---------|----------|
| SCOD | Pearson 相关性 | 1 | 0.994** | 0.991** | 0.861* | 0.877** |
| | 显著性(双侧) | | 0 | 0 | 0.013 | 0.010 |
| | N | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 溶解性碳水化合物 | Pearson 相关性 | 0.994** | 1 | 0.991** | 0.861* | 0.848* |
| | 显著性(双侧) | 0 | | 0 | 0.013 | 0.016 |
| | N | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 溶解性蛋白质 | Pearson 相关性 | 0.991** | 0.991** | 1 | 0.884** | 0.830* |
| | 显著性(双侧) | 0 | 0 | | 0.008 | 0.021 |
| | N | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| VS 去除率 | Pearson 相关性 | 0.861* | 0.861* | 0.884** | 1 | 0.835* |
| | 显著性(双侧) | 0.013 | 0.013 | 0.008 | | 0.019 |
| | N | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |
| 单位 VS 产气 | Pearson 相关性 | 0.877** | 0.848* | 0.830* | 0.835* | 1 |
| | 显著性(双侧) | 0.010 | 0.016 | 0.021 | 0.019 | |
| | N | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 |

注:表中*,**分别指显著性指数 $p<0.05$ 及 $p<0.01$.

相关性分析结果表明,厌氧消化性能指标与溶解性有机物表现出显著的相关性.国内外大量研究表明^[11-13],污泥经热水解后产气效率的提升主要是由于热水解后碳水化合物及蛋白质的溶出引起的,且在大多数研究中认为三者之间呈多元线性关系.对每克投加 VS 产沼气体积和溶解性蛋白质和碳水化合物进行多元线性回归分析,见式(1),其 F 值大于 F 临界值,可以认为此式有效.

$$G = 229.284 - 3.591C + 22.423P \quad (1)$$

式中: G 为每克投加 VS 产沼气体积,ml; C, P 分别为溶解性碳水化合物和溶解性蛋白质质量分数,%.

3 讨 论

目前,国内外已经有一些研究报道了热水解预处理对污泥厌氧消化的影响,其研究结果如表 4.

表 4 热水解预处理研究一览
Tab.4 Overview of some thermal-pretreatment studies

| 研究者 | 处理方法 | 效果 |
|--------------------------------|-------------------------|---------------------------------|
| Kim 等 ^[2] | 121℃,30 min | VS 去除率提高 30% |
| Valo 等 ^[14] | 170℃,15 min | 产沼气体积提高 92% |
| Ferrer 等 ^[15] | 70℃,9~72 h | 70℃,9 h 产沼气体积提高 30% |
| Climent 等 ^[4] | 70~134℃,90 min~9 h | 70℃,9 h 产沼气体积提高 50% |
| Bougrier 等 ^[7] | 135~190℃ | 190℃产沼气体积提高 25% |
| Jeong 等 ^[3] | 120℃,30 min | 产沼气体积提高 25% |
| Nges 和 Liu ^[16] | 24,50,70℃,48 h | 50℃时产沼气体积提高 11% |
| Appels 等 ^[5] | 70,80,90℃,15~60 min | 90℃,60 min 产沼气体积提高 20% |
| Perez-Elvira 等 ^[17] | 170℃,30 min | 产沼气体积提高 50% |
| 王治军等 ^[18] | 110,140,170,200℃,30 min | 170℃,30 min 产沼气体积增加 79.2%~99.6% |

由表 4 可知,不同研究者采用的预处理温度及时间并不一致,预处理温度在 25~200℃ 范围变化,预处理时间在 15 min~72 h 范围变化,一般来说温度越低所需预处理时间越长,在 100℃ 以下预处理时间一般需数小时方可达到 100℃ 以上如 120℃ 预处理 30 min 的效果,从 100~170℃ 产气体积有提升,

但是处理成本明显增大.本研究发现,污泥有机物溶出及沼气产量均在 100℃ 发生突跃,之后在 110℃ 达到最大值,这与表 4 中 Appels 等^[5]、Climent 等^[4] 的研究规律基本一致.考虑到成本,由于 110℃ 时 VS 去除率与 100℃ 相比仅提升 5%,而 100℃ 的反应条件更加温和,在常压下即可进行,在实际工程应用中

推荐使用 100℃ 作为最佳热水解温度。

4 结论

(1) 低温短时热水解对污泥的有机物溶出造成了显著影响,SCOD、碳水化合物和蛋白质的溶出规律基本一致,均在 70~110℃ 范围随着热水解温度的升高不断增大,在 120℃ 有所下降,在 110℃ 时有机物的溶出达到最大值。同时,在 100℃ 时各种有机物的溶出均观测到了显著增长,进一步研究表明这是由于 100℃ 污泥细胞破裂,胞内有机物释放所致。120℃ 时有机物浓度降低,可能是由于在此温度下部分有机物分解所致。

(2) 低温热水解提升了污泥厌氧消化的产甲烷率和有机物降解率,这 2 项指标均在 110℃ 时达到最大值,相比原始污泥分布提升了 17.7% 和 31.0%。

(3) 所有的有机物溶出指标及厌氧消化性能均与预处理温度有显著的相关性,而每克投加 VS 产沼气体积与碳水化合物及蛋白质的溶出率呈很好的多元线性关系。

参考文献:

- [1] Weemaes, Marjolaine P J, Verstraete W H. Evaluation of current wet sludge disintegration techniques[J]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998, 73(2): 83.
- [2] Kim J, Park C, Kim T, et al. Effects of various pretreatments for enhanced anaerobic digestion with waste activated sludge[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2003, 95(3): 271.
- [3] Jeong T Y, Cha G C, Choi S S, et al. Evaluation of methane production by the thermal pretreatment of waste activated sludge in an anaerobic digester[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2007, 13(2): 856.
- [4] Climent M, Ferrer I, Baeza M D, et al. Effects of thermal and mechanical pretreatments of secondary sludge on biogas production under thermophilic conditions [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2007, 133(1/3): 335.
- [5] Appels L, Degreve J, Van der Bruggen B, et al. Influence of low temperature thermal pretreatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 5743.
- [6] 王治军, 王伟. 热水解预处理改善污泥的厌氧消化性能[J]. *环境科学*, 2005, 26(1): 68.
WANG Zhijun, WANG Wei. Enhancement of sewage sludge anaerobic digestibility by thermal hydrolysis pretreatment. *Environmental Science*, 2005, 26(1): 68.
- [7] Bougrier C, Delgenes J P, Carrere H. Impacts of thermal pretreatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*[J]. 2007, 34(1): 20.
- [8] Bougrier C, Delgenès J P, Carrère H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 139(2): 236.
- [9] Bougrier C, Albasi C, Delgenès J P, et al. Effect of ultrasonic, thermal and ozone pretreatments on waste activated sludge solubilisation and anaerobic biodegradability [J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2006, 45(4): 711.
- [10] DUAN Nina, DONG Bin, WU Bing, et al. High-solid anaerobic digestion of sewage sludge under mesophilic conditions: Feasibility study[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 104(1): 150.
- [11] Dewil R, Baeyens J, Appels L. Enhancing the use of waste activated sludge as biofuel through selectively reducing its heavy metal content[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(3): 703.
- [12] Eskicioglu C, Kennedy J K, Droste L R. Characterization of soluble organic matter of waste activated sludge before and after thermal pretreatment [J]. *Water Research*, 2006, 40(20): 3725.
- [13] Wilson A C, Novak T J. Hydrolysis of macromolecular components of primary and secondary wastewater sludge by thermal hydrolytic pretreatment[J]. *Water Research*, 2009, 43(18): 4489.
- [14] Valo A, Carrère H, Delgenès J. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2004, 79(11): 1197.
- [15] Ferrer I, Ponsá S, Vázquez F, et al. Increasing biogas production by thermal (70℃) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2008, 42(2): 186.
- [16] Nges I A, Liu J. Effects of anaerobic pretreatment on the degradation of dewatered sludge [J]. *Renewable Energy*, 2009, 34(7): 1795.
- [17] Perez-Elvira S I, Fernandez-Polanco F, Fernandez-Polanco M, et al. Hydrothermal multivariable approach. Full-scale feasibility study [J]. *Electronic Journal of Biotechnology*, 2008, 11(4): 14.
- [18] 王治军, 王伟, 夏州, 等. 热水解污泥的厌氧消化试验研究[J]. *中国给水排水*, 2003, 19(9): 1.
WANG Zhijun, WANG Wei, XIAO Zhou, et al. Experimental study on thermal hydrolysis and anaerobic digestion of sewage sludge[J]. *China Water & Waste Water*, 2003, 19(9): 1.