

污泥厌氧消化的热预处理研究进展

王少坡^{1,2,*} 郑莎莎^{1,2} 王亚东^{1,2} 吉 茸^{1,2} 孙力平^{1,2}

(1. 天津城建大学环境与市政工程学院, 天津 300384; 2. 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384)

摘 要 热预处理能够提高后续厌氧消化效率, 改善污泥脱水性能。对国内外污泥热预处理的研究进行了归纳, 包括热与碱、超声波和氧化法的联合预处理, 重点介绍了热预处理对污泥溶解作用、厌氧消化、脱水性和流变性的影响, 分析了热处理与厌氧消化整体的能量平衡。最后提出了热预处理研究中存在的问题, 并展望了今后的发展趋势。

关键词 热预处理; 溶解作用; 厌氧消化; 联合预处理; 能量平衡

中图分类号 X703 文献标识码 A 文章编号 1673-9108(2016)10-5337-10 DOI 10.12030/j.cjee.201505095

Progress research on thermal pretreatment to enhance efficiency of sludge anaerobic digestion

WANG Shaopo^{1,2,*} ZHENG Shasha^{1,2} WANG Yadong^{1,2} JI Rong^{1,2} SUN Liping^{1,2}

(1. School of Environmental and Municipal Engineering Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China;

2. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, Tianjin 300384, China)

Abstract Thermal pretreatment can improve subsequent sludge anaerobic digestion efficiency and performance of sludge dewaterability. This paper summarizes domestic and foreign studies of sludge thermal pretreatment, including thermal-alkaline, thermal-ultrasound, and thermal-oxidation, highlighting the effect of thermal pretreatment on sludge solubilization, anaerobic digestion, dewaterability, and rheological behavior. The overall energy balances of thermal pretreatment and anaerobic digestion were analyzed. Finally, the problems with the thermal pretreatment studies were discussed, and the development tendencies were presented.

Key words thermal pretreatment; solubilization; anaerobic digestion; combined pretreatment; energy balance

污泥厌氧消化(anaerobic digestion, AD)通过微生物把污泥内有机物转变成甲烷(CH_4)和二氧化碳(CO_2),是一种污泥资源化的有效方式^[1-2]。但是剩余活性污泥(waste activated sludge, WAS)中胞外聚合物(extracellular polymeric substances, EPS)和二价阳离子把微生物细胞聚合成网状物, EPS和微生物分别以物理、化学阻挡层的方式,限制了污泥水解的速率和程度^[3],导致AD中细菌降解污泥效率低(20%~50%)、甲烷产量低、水力停留时间(hydraulic retention time, HRT)长(20~50 d)、消化池体积大^[3-4];因此,需要对污泥进行预处理,来提高AD效率。常见的污泥预处理方法有物理法(热处理、超声波、微波、机械法等)、化学法(碱、 H_2O_2 、臭氧等)、生物法(生物酶、生物强化)及其组合而成的联合预

处理方法等^[5]。

热预处理(thermal pretreatment, TP)是一种通过提高污泥温度,以改善污泥脱水性和AD效率的方法^[1],始于20世纪60—70年代,并成功用于实践^[6-7],它能够提高75%的沼气产量^[8],减少一半的HRT,挥发性固体(volatilic solid, VS)去除率达64%^[9],消化后污泥可直接土地利用^[1]。本文对污泥热及联合(热-碱、热-氧化、热-超声波)预处理的方法进行了总结,介绍了热预处理对污泥溶解作用、厌氧消化、脱水性和流变性的影响,并分析了热处理和厌氧消化整体的能量平衡。

1 污泥热预处理的机理

热预处理温度在60~270℃范围,常用温度为

基金项目:天津市科技计划项目(14ZCDGSF00032)

收稿日期:2015-05-14; 修订日期:2015-06-23

作者简介:王少坡(1975—),男,博士,教授,研究方向:污水生物处理及污泥减量化。E-mail:wspr@sina.com

* 通讯联系人

60 ~ 180 ℃ ,分为低温热处理 (< 100 ℃) 和高温热处理 (> 100 ℃)^[6],低温热处理一般需时较长,由热的溶解作用和酶的水解作用来降解污泥^[10];而高温热处理需要足够的压力 (600 ~ 2 500 kPa),此时水处于气液混合态,反应活性高,由水解作用来破坏污泥中有机物间的化学键^[11]。热处理通过对污泥加热,释放了间隙水和胞内水,破坏了污泥絮体结构和细胞壁、细胞膜上的化学键,减小了絮体尺寸,使胞内外有机物 (蛋白质、碳水化合物和脂类) 释放到液相中并进一步水解为低分子有机物,为 AD 中微生物提供了可利用基质,进而提高了污泥脱水性和 AD 效率^[1,12]。也有研究表明在污泥加热过程中,会同时发生 2 个平行的化学反应:第 1 个反应与污泥固体溶解到液相有关,而第 2 个反应产生了新的固相,会进一步分解成为 CO₂^[13]。

2 污泥热预处理的效果及影响因素

2.1 污泥溶解作用

热预处理能有效破坏污泥结构,增加溶解性有机物 (用溶解性化学需氧量 (soluble chemical oxygen demand, SCOD) 表示) 的含量,热处理对污泥溶解作用的影响如表 1 所示。COD 溶解率的增加与时间和温度成正比,低温时,加热时间起主导作用;高温时,则温度起主导作用。XUE 等^[14]研究发现, WAS (含固率为 16.7%) 中 SCOD 含量随热处理温度升高的而增加,其中 60 ~ 90 ℃ 处理后, SCOD 含量在

前 24 h 增长较快, COD 溶解率增加了 25.2% ~ 36.6% ,但不同温度下的 COD 溶解率差值不大;对于高温热处理,经 90 ~ 120 min 的升温达 120 ~ 180 ℃ 后, SCOD 含量增长缓慢, 180 min 时 COD 溶解率增加了 26.2% ~ 48.9% 。而 DONOSO-BRAVO 等^[15]对 WAS 进行了 170 ℃ 热水解,发现时间 (0 ~ 30 min) 对 COD 溶解率的影响不大,在实验室规模下,总固体 (total solids, TS) 浓度为 99.8 g · L⁻¹ 的污泥热水解后, COD 溶解率增加了 36.0% ~ 45.4% ;在中试规模下, TS = 76.8 g · L⁻¹ 的污泥热水解后 COD 溶解率增加了 27.6% ~ 39.2% 。此外,污泥的溶解作用与污泥含固率和污泥类型有关。RUFFINO 等^[16]对不同含固率污泥进行了低温热处理 (90 ℃ , 3 h), 观察到含固率从 2% 增加到 4% 时 COD 溶解程度增加了 17% , 含固率从 4% 增加到 9% 时, COD 溶解程度增加了 15% ;生物降解性较差的二沉池污泥比易生物降解的初沉池污泥 (primary sludge, PS), 更容易受热处理的影响^[17-18]。但是,污泥溶解作用与加热方式无关, MOTTET 等^[19]利用电阻和蒸汽对污泥进行了热处理 (165 ℃ , 30 min) 后,发现 COD 溶解率分别为 18.0% 和 17.8% 。

在热处理过程中,蛋白质转换为一系列饱和与非饱和酸、氨基酸和二氧化碳,碳水化合物转换为低分子多糖甚至单糖,脂类转换为软质酸、硬脂酸和油酸^[29]。溶解性蛋白质的含量随着温度的升高而增加;碳水化合物的含量随温度升高而先升高后下降,

表 1 热预处理对污泥溶解作用的影响
Table 1 Effect of thermal pretreatment on sludge solubilisation

处理条件	TS 浓度/ (g · L ⁻¹)	TS 含固率/ %	COD 溶解率/%			参考文献
			处理前	处理后	增加量	
170 ℃ , 30 min	3.75	—	0.45	46.56	46.1	[20]
170 ℃ , 30 min	—	7	21	42	21	[21]
170 ℃ , 30 min	—	9	16	40	24	[21]
170 ℃ , 30 min	—	13	—	36	—	[21]
160 ℃ , 30 min	23.3	—	2.35	56.0	53.6	[22]
134 ℃ , 20 min	20.8	—	—	14	14	[23]
120 ℃ , 1 h	—	—	—	—	53	[24]
100 ℃ , 30 min	97.9	—	0.95	13.17	12.22	[25]
90 ℃ , 15 min	—	5.3	1.10	16.13	15.13	[26]
90 ℃ , 15 h	—	4	—	—	30	[16]
70 ℃ , 9 h	—	3	—	—	26.65	[27]
60 ℃ , 6 h	13.25	—	1.56	23.91	22.35	[28]

降解速率符合一级动力学方程^[30];脂类有很强的疏水性,其降解程度用挥发性脂肪酸(volatile fatty acids, VFAs)的含量表示,随着温度的升高而增加。APPELS 等^[31]研究表明, WAS 在 70、80 和 90 °C, 60 min 低温热处理后,蛋白质浓度从初始值 125 mg · L⁻¹(以 BSA 计)(BSA = 牛血清蛋白)分别增加到 1 155、2 736 和 3 162 mg · L⁻¹,碳水化合物浓度从初始值 136 mg · L⁻¹(以 Glu 计)(Glu = 葡萄糖)分别增加到 144、721 和 1 094 mg · L⁻¹,总 VFAs 浓度从 75 mg · L⁻¹分别增加到 1 071、1 277 和 2 744 mg · L⁻¹。PARK 等^[24]对混合污泥(PS: WAS = 2:3)进行了 120 °C、1 h 的热处理,发现蛋白质浓度从 1.16 g · L⁻¹增加到 2.08 g · L⁻¹,碳水化合物从 0.9 g · L⁻¹增加到 2.02 g · L⁻¹。BOUGRIER 等^[32]在 90 ~ 210 °C 对污泥进行了 25 ~ 60 min 的热处理,发现蛋白质浓度从 0.31 g · L⁻¹增加到 170 °C 的 5.9 g · L⁻¹,碳水化合物浓度从 0.13 g · L⁻¹增加到 130 °C 的 1.04 g · L⁻¹,但温度增加到 170 °C 时,碳水化合物浓度反而下降到 0.78 g · L⁻¹,总脂肪随着温度升高在增加, VFAs 浓度从 0.2 g · L⁻¹增加到 170 °C 的 2.4 g · L⁻¹。蛋白质浓度的增加主要通过蛋白质溶解到液相获得^[15],而碳水化合物浓度的下降,与分光光度法定量测定羰基团的方法有关,随着温度的升高,释放的碳水化合物与其他碳水化合物发生“焦糖”反应形成糖胺,或与蛋白质发生美拉德反应形成类黑精,使羰基团消失不能被定量测出^[32]; VFAs 浓度的增加,主要通过脂类的水解获得,也包含蛋白质水解的一部分,在厌氧消化中 VFAs 最大浓度与 COD 最大值有关^[33]。

2.2 厌氧消化效率的改变

热预处理的目的是提高污泥的生物降解性,在 AD 中尽可能以最短的停留时间增加甲烷产量。评估 AD 效果的指标主要有产气量、甲烷含量、COD 和 VS 去除率等。关于热预处理对 AD 效率的影响见表 2。

AD 效率随着预处理温度和时间的增加而提高,但是低温需要较长的处理时间,而过高的温度下生物降解性会降低,但仍比未处理效果好^[1]。ZHANG 等^[34]发现,130 °C 热处理后的 WAS(TS = 15%)经 37 °C 厌氧发酵,产气量增加了 3%,140 ~ 170 °C 的产气量增加了 14% ~ 38.7%,而 190 °C 的产气量比 155 °C 低但高于 130 °C,因为高温下生成了难降解的糖胺和类黑精混合物。FERRER 等^[10]

对污泥进行了 70 °C、9 ~ 72 h 的热处理,经 55 °C、37 d 批量厌氧消化,发现处理 9 h 累计沼气产量最高,比未处理污泥增加了 30%,之后他们采用 CSTR 进行了 55 °C、HRT = 10 d 的中试半连续厌氧消化,观察到沼气产量增加了 30% ~ 40%,甲烷含量增加了 5%,TS 和 VS 去除率分别增加了 5% 和 3%,而 72 h 的沼气产量低可能是由于预处理后累积 VFA 浓度过高对厌氧消化产生了抑制作用。此外, GIANICO 等^[23]在 134 °C、20 min 条件下热预处理 TS = 20.8 g · L⁻¹、41 g · L⁻¹的 WAS 后,分别进行了 55 °C、HRT = 15 d、8 d 的 AD,结果表明, COD 去除率均大于 55%,沼气产量增加了 47% 和 8%,因此高含固率污泥更适合较长 HRT 下运行。

综上,污泥热预处理可提高厌氧消化效率,沼气的量可增加 30% ~ 52%,甲烷含量为 60% ~ 69%,VS 和 COD 去除率分别为 50% ~ 64%^[9,36]和 51% ~ 63%^[8,17],且缩短了 HRT。高温预处理时间在 1 h 之内,而低温预处理需要持续数小时。热处理通过改变污泥性质提高了 AD 效率,此外,AD 处理效果还与运行条件(有机负荷率、pH 值、HRT 和消化温度等)有关^[12]。

2.3 污泥脱水性

污泥脱水是污泥处理中的重要步骤,可减少污泥的体积和处置运输费用。EPS 含有高达 98% 的水,与细胞壁或悬浮成分有关,影响着污泥的脱水性^[41]。高温热处理通过破坏污泥絮体和微生物细胞,能释放污泥中的间隙水和胞内水,提高脱水性。DONOSO-BRAVO 等^[15]在 170 °C、0 ~ 30 min 条件下热水解污泥,发现加热 30 min 时过滤常数和毛细吸水时间(capillary suction time, CST)分别达到了最大值(增加了约 9.6 倍)和最小值(缩短了 84% 左右)。MA 等^[42]研究指出,180 °C 是最佳脱水温度,经离心脱水后干固体(dry solids, DS)含量由 85% 下降到 59%。FENG 等^[43]发现经 170 °C、60 min 热水解后,污泥的 DS 含量下降了 73%。但是热处理温度低于 150 °C 时,不能改善污泥的脱水性能。BRAGUGLIA 等^[44]在 135 °C、20 min 条件下热处理污泥(TS = 19 g · L⁻¹),观察到污泥 CST 值由 13 s 增加到 1 300 s。GUAN 等^[45]研究表明,3% DS 的污泥在 60 °C 和 80 °C 热处理后 120 min 后, CST 值分别增加了 1.8 倍和 3 倍。

因此,热处理温度低于 150 °C 不利于污泥脱水,

表 2 热处理对厌氧消化效率的影响

Table 2 Effect of thermal pretreatment on sludge anaerobic digestion

预处理条件	AD 条件	处理效果	参考文献
200 ℃、30 min	半规模两阶段 UASB， 35 ℃、3.8 d	沼气产量增加了 52.6%	[35]
		甲烷产量提高了 14.7%	
		COD 去除率为 53.2% (增加了 24.6%)	
170 ℃、30 min， TS = 34.9 g · L ⁻¹	中温、HRT = 12 d	HRT 减少了 29.5 d	[36]
		沼气产量增加了 40%	
		VS 去除率达 50% (增加了 14%)	
175 ℃、1 h， TS = 15.74%	批量 35 ℃、15 d	HRT 减少了 8 d	[37]
		表观黏度减少了 70%	
		甲烷产量增加了 34.8%	
170 ~ 180 ℃、1.9 ~ 2.1 MPa、 1 h, TS = 52.5 g · L ⁻¹	CSTR、37 ℃、HRT = 14 d	最大产气速率增加了 2 倍	[8]
		VS 去除率为 51.6% (增加了 5%)	
		沼气产量增加了 75%	
170 ℃、150 ℃、30 min	35 ℃、80 ~ 100 d、HRT = 20 d	COD 去除率为 51% (增加了 18%)	[9]
		甲烷产量增加了 76% 和 64%	
		VS 去除率为 64% 和 56%	
134 ℃、20 min， TS = 20.8 g · L ⁻¹	55 ℃、103 d、HRT = 15 d	甲烷产率增加了 47%	[38]
		甲烷含量大于 60%	
		VS 去除率增加了 7%	
120 ℃、0.5 ~ 1 h， TS = 4.5%	批量 35 ℃、20 d	SCOD 的去除率增加了 55%	[39]
		累计甲烷产量增加了 2.4 ~ 3.0 倍	
		VS 去除率增加了 4.5%	
120 ℃、100 ℃、80 ℃、1 h	批量 37 ℃、30 d	累计甲烷产量和 TCOD 去除率:120 ℃增加了 71%、16%	[40]
		100 ℃增加了 42%、13%	
		80 ℃增加了 15%、5%	
100 ℃、30 min	批量 35 ℃、20 d	甲烷产量增加了 6 倍	[25]
		较高的 120 ℃作用不大	
		90 ℃沼气产量为 377.56 mL · g ⁻¹ ODS	
70 ~ 90 ℃、1 h	批量 20 d	70 ℃为 35.32 mL · g ⁻¹ ODS	[31]
		甲烷含量均为 63%	
		70 ℃发酵程度为 33.63%	
70 ℃、4.5 h， 50 ℃、6 h	37 ℃、8 d	50 ℃发酵程度为 30.67%	[33]
		COD 去除率均为 56%	

注:ODS 为干有机固体(organic dry solids)。

是因为污泥固体的溶解作用产生了小颗粒;而较高的热处理较高有利于提高污泥的脱水性,原因是当溶解反应结束时(约 150 ℃),继续加热会减小颗粒尺寸,更有利于污泥絮凝,导致固体更加密实^[22]。

2.4 污泥流变性

污泥流变性影响着厌氧消化的传质、传热、搅拌和输送,是重要的设计参数^[46]。黏度和屈服应力是表示流变性的重要参数,黏度和屈服应力的减少意味着污泥流动性的改善^[37,47],污泥属于非牛顿流

体,其剪切应力与剪切速率成非线性关系,常用 Ostwald de Vaele 模型、Herscher-Bulkly 模型和 Bingham 模型来描述^[48]。

流变性依赖于污泥中固体含量,与热处理温度和时间有关,且温度对污泥流变性的影响不可逆^[47]。BAUDEZ 等^[47]对不同含固率(1.85% ~ 4.89%)污泥进行了 10 ~ 60 ℃的热处理,发现随着温度的升高,污泥表观黏度和屈服应力均呈下降趋势,且固体含量越低屈服应力和表观黏度越低。

RUFFINO 等^[16]发现,含固率为 4% 和 9% 的污泥在 90 ℃ 处理 3 h 后,分别相当于含固率为 2% 和 4% 未处理污泥的黏度。RUIZ-HERNANDO 等^[49]对浓缩污泥(TS = (56.7 ± 0.7) g · L⁻¹)进行了 60 ~ 100 ℃、30 min 的热水解,稳态黏度(剪切速率为 30 s⁻¹)逐渐降低,在 100 ℃ 处获得了最低值 0.14 Pa · s,比未处理污泥减少了 93.5%。进一步,RUIZ-HERNANDO 等^[50]发现 80 ℃ 处理 WAS(TS = (64.2 ± 0.2) g · L⁻¹) 10 ~ 30 min 后,稳态粘度(剪切速率为 300 s⁻¹)逐渐减小,在 30 min 时获得最低值,泵输送所需的能量从 14 kJ · kg⁻¹ TS 降低到 6.0 kJ · kg⁻¹ TS。URREA 等^[22]对污泥(TSS = 23.3 g · L⁻¹)进行了 160 ~ 200 ℃、0 min 的热预处理,发现污泥表观黏度随温度增加而减小,流动特性从宾汉塑性体变成了牛顿流体;持续对 160 ℃ 污泥加热 30 min 和 120 min,发现时间越长表观黏度越小。

因此,热处理能提高污泥的流动性并可改变流态,且处理温度越高、时间越长,污泥黏度越小,原因是温度的增加提高了物质转移速率,破坏了污泥絮体结构,使絮体内剪切抵抗力减小,从而可增加后续 AD 系统中污泥的固体含量,减少搅拌能耗,有利于污泥的处置和泵的输送。但热处理温度过高会产生难降解物质,所以用于 AD 的污泥热处理温度不宜超过 190 ℃^[34]。

2.5 污泥联合预处理

热预处理需要高温或长时间来维持反应,对设备的技术要求也较高。联合预处理是热处理与其他物理、化学方法的结合,能够减少能量消耗、化学药

剂投加量和反应时间,且处理效果优于单一方法。

2.5.1 热-碱预处理

热碱预处理过程中,碱通过与污泥细胞壁发生皂化反应、溶解脂类有机物而破坏细胞结构,与热处理结合能促进污泥溶解,提高 AD 效率并降低运行费用。VALO 等^[51]观察到 170 ℃ 热处理污泥后,COD 溶解率增加了 59.5%,KOH(pH = 12)处理后 COD 溶解率增加了 30.7%,而二者联合后,COD 溶解率增加了 83.0%。近年来关于热-碱联合预处理的研究主要集中在低温方面,SHEHU 等^[52]通过反应曲面法和 Box-Behnken 法对热处理温度、NaOH 浓度和时间进行了优化(R^2 为 99.5%),获得的最佳降解程度(61.45%)的条件是 88.50 ℃、2.29 mol · L⁻¹ NaOH、21 min,沼气产量增加了 36%。XU 等^[27]研究发现,热-碱(90 ℃ 热处理与加入 NaOH 调至 pH = 11,持续 10 h)预处理后的 SCOD 含量比未处理污泥增加了 100 倍,而单独热处理(70 ℃、9 h)后的 SCOD 含量只增加了 70 倍,经过 24 d、35 ℃ 的 AD 后沼气产量增加了 52%,平均甲烷含量为 64%。其他研究见表 3。

与单独热处理相比,热-碱联合法处理效果更好。除了热处理温度、时间,污泥浓度、pH、以及碱的种类都会影响到处理效果,影响顺序为 pH > 温度 > 时间 > 污泥浓度^[56],且 NaOH 的预处理效果优于 CaO 和 Ca(OH)₂。

2.5.2 热-氧化预处理

热-氧化预处理主要包括热-H₂O₂、热-芬顿(H₂O₂ 和 Fe²⁺ 盐)及热-O₂/O₃ 等联合预处理,通常 O₂/O₃ 通到反应器中,H₂O₂ 和芬顿直接投加到污泥

表 3 热-碱预处理对污泥溶解作用和 AD 的影响				
Table 3 Effects of thermal -alkaline pretreatment on sludge solubilization and anaerobic digestion				
预处理条件	AD 条件	溶解作用	AD 效果	参考文献
60 ~ 90 ℃、6 h 与 0 ~ 0.2 mol · L ⁻¹ NaOH	批量 35 ℃、 21 d	0.2 mol · L ⁻¹ 与 90 ℃ 联合时 COD 溶解程度为 75.6%	0.1 mol · L ⁻¹ 与 75 ℃ 联合时甲烷产量 增加了 70.6%,VS 去除率为 51.9%	[28]
70 ℃、9 h 与 0.05 g · g ⁻¹ (以 TS 计)	批量 35 ℃、 30 d	COD 溶解率增加了 66.8% 碳水化合物溶解率增加了 67.6% 蛋白质溶解率增加了 36.4%	沼气增加了 6 倍, 甲烷含量 64%,VSS 去除率为 27.1%	[53]
60 ℃、24 h 与 pH = 12 NaOH	CSCAR 35 ℃、 SRT = 12 d	COD 溶解率增加了 24%	沼气产量增加了 107%,甲烷含量为 66%, TS 去除率为 22%,VS 去除率为 25%	[54]
90 ℃、10 h 与 NaOH、pH = 12 PS: WAS = 4 : 6	中温、高温两阶段 厌氧消化	COD 溶解率为 68% (增加了 39%)	甲烷产量增加了 8 倍, VSS 去除率为 95% (增加了 46%), TCOD 去除率为 94% (增加了 42%)	[55]

注:SRT 表示污泥停留时间(sludge retention time),VSS 表示挥发性悬浮固体(volatile suspension solid)。

中与热同时处理污泥,这些方法利用了氧化作用与热处理的协同作用。ABELLEIRA 等^[57]团队利用蒸汽注入 H_2O_2 与热水解的联合,提出了高级热水解(advanced thermal hydrolysis,ATH)的概念,在反应器中过氧化氢并没有产生形成羟基自由基,而是与蒸汽产生协同作用,激发了并促进了蒸汽的处理效果。

CACHO 等^[58]对 WAS 进行了热(90℃)与 H_2O_2 (每 g VSS 投加 2 g H_2O_2)联合预处理,并进行了 37℃、SRT=30 d 的 AD,发现 VSS 平均去除率为 75.9%,比未处理、单独 H_2O_2 和单独热处理分别增加了 27.9%、12.7% 和 26%,但是甲烷产量却有了明显的下降。TAKASHIMA 等^[59]研究了热(170℃、1 h)与 O_2 、 H_2O_2 和 O_3 联合预处理污泥,发现随着氧化剂量的增加,AD(35℃、SRT=20 d)后甲烷产量下降而固体去除率增加,可能是由于氧化剂破坏了产甲烷菌的前体细胞。DHAR 等^[60]用热(60℃)和芬顿(每 mg S^{2-} 投加 0.6 mg H_2O_2 与 1.5 mg FeCl_2)联合预处理 WAS,经 37℃、SRT=10 d 的 AD 后,整体 TSS 和 VSS 去除率分别增加了 10% 和 11%,甲烷产率增加了近 20%。

ATH 能提高污泥的脱水性和 COD 溶解率,还能改善污泥的厌氧消化。ABELLEIRA 等^[57]发现,经 ATH 处理后污泥脱水性和 COD 溶解程度均优于热水解污泥,得出 ATH 处理条件为 151℃、28 min、 H_2O_2 氧化系数 $n=0.1$ 和 99℃、28 min、 $n=0.9$ 时,COD 溶解程度最高。之后,ABELLEIRA 等^[61]利用模型得出 ATH 在 115℃、24 min、 $n=0.3$ 时,能获得与 170℃热水解相似的 COD 溶解率和脱水性。进一步,ABELLEIRA-PEREIRA 等^[62]通过实验优化了运行条件,发现 ATH 的最佳条件为 115℃、5 min、 $n=0.2$,经过中温的生物化学甲烷势测试后的甲烷产量(f_b = 累计甲烷产量/未处理污泥累计甲烷产量 = 1.51 ± 0.01),与 170℃、30 min 条件下热预处理污泥的甲烷产量($f_b = 1.52 \pm 0.03$)相似。

2.5.3 热-超声波预处理

热处理和超声波均属于物理法,超声波通过空化作用产生的机械剪切力来破坏污泥絮体结构和细胞壁,使胞内有机物释放到液相中^[63]。与热联合分为“先超声波后热”和“先热后超声波”,都是利用前一种方法对污泥性质的改变,为后一种方法处理提供有利条件。

SAHINKAYA 等^[64]研究了超声波不同声能密度(0.5、1.0 和 1.5 $\text{W} \cdot \text{mL}^{-1}$)、声波时间(0.5~10

min)与热处理(60~100℃、1 h)对污泥的处理效果,观察到声能密度为 1.0 $\text{W} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的超声波持续 1 min,与温度为 80℃热处理联合后的效果最好,COD 溶解程度为 22.66%,明显高于单独热处理(7.24%)和超声波处理(13.12%),且比二者之和增加了 2.3%;37℃的生物化学甲烷势测试结果表明,总沼气和甲烷产量分别比未处理污泥增加了 14% 和 13.6%,且高于单独热处理(3.5% 和 4.2%)和超声波处理(6.3% 和 5.6%)之和,VS 和 TCOD 分别减少了 37.8% 和 48.0%,CST 减少了 21.9 s。廖足良等^[65]指出,含固率为 3% 和 5% 污泥经热(120℃、30 min)和超声波(0.3 $\text{W} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、30 min)预处理后,3% 含固率污泥产气量较好,因为含固率高的污泥流动性较差,声波作用不能很好的扩散。但也有研究发现先进行热处理会影响到后续超声波的处理效果。KIM 等^[63]研究发现,当温度小于 50℃时,污泥的总水解效率随着热处理时间和温度而增加,其中热处理的作用在增加,而超声波处理的影响在下降,当温度大于 50℃时,SCOD 的溶解率上升不大。超声波影响的下降,一方面是因为温度上升增加了污泥的蒸汽压,导致空化作用降低;另一方面可能是由于热处理后污泥所含的可溶性成分变少,导致超声波可溶解的成分变少。因此,为获得更好的协同作用,需要进一步研究确定最佳运行条件。表 4 是热-超声波预处理对污泥溶解作用和 AD 的影响。

2.6 能量平衡分析

热预处理需要能量的输入来升温并维持反应,能量平衡的关键是通过回收热量和提高沼气产量获得^[1]。CANO 等^[68]对热预处理不同工艺配置的能量回收系统进行了研究,发现如图 1 配置的平衡性最好。首先把污泥加热到一定温度并持续相应的时间,然后在污泥进入 AD 之前,回收热量用于预处理的热交换器,之后在 AD 中维持一定温度和时间,产生的沼气通过热电联产系统产热发电再用于预处理和 AD 系统。PÉREZ-ELVIRA 等^[69]在中试规模下对热水解(170℃、30 min)与 AD 工艺配置进行了能量平衡研究,发现污泥 $\text{TS} \geq 7\%$ 才能产生足够的甲烷来维持系统能量平衡,此外,PS+热处理 WAS 比 PS+WAS 共同热处理后进行 AD 效率更高,比生污泥增加了 30% 的沼气并产生了 246 kW 的绿色电力(可直接出售 384.646 美元· a^{-1}),HRT 减少到 10~12 d,消化器体积减少了 58%,且消化污泥满足美

表 4 热-超声预处理对污泥溶解作用和 AD 的影响

Table 4 Effects of thermal-ultrasound pretreatment on sludge solubilization and anaerobic digestion

处理条件	溶解作用	AD 效果	参考文献
750 W、1 ~ 10 min 与 50 ~ 90 ℃、30 min, 批量 37 ℃、28 d	10 min 与 90 ℃ 联合效果最好, VSS 减少率达 36%, 碳水化合物增加了 14 倍, 总 VFAs 增加了 2.3 倍	10 min 与 90 ℃ 联合最好, 甲烷产量增加了 30%	[66]
120 ℃、30 min 与 0.53 W · m ⁻¹ 、60 min	COD 溶解率提高了 41.6%, 蛋白质增加了 282.7 mg · L ⁻¹	—	[67]

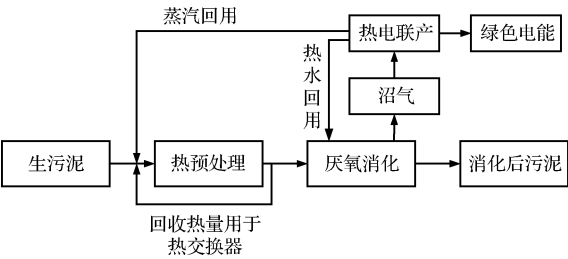


图 1 热预处理和厌氧消化系统能量平衡图
Fig. 1 Energy balance of thermal pretreatment and anaerobic digestion

3 结 论

热预处理可显著改善污泥的生物降解性,进而提高 AD 效率,减少消化池体积。对于高温热处理,160 ~ 170 ℃ 是较合适的温度范围;而低温热处理需要的时间较长,对相关物理、化学参数以及 AD 影响尚需进一步研究确定;联合预处理可以取得较好的效果,但大部分相关研究处于研究阶段,在实践应用之前,需要深入研究来确定优化的运行条件。关于热处理降解污泥的反应动力学方面尚不明确,而有关污泥中有机物(蛋白质、碳水化合物和脂类)的反应机理的研究较少,同时污泥溶解作用与 AD 效率之间的关系也未明晰。

对于污泥热预处理效果的评估,需要考虑不同温度、时间、污泥浓度和污泥类型、以及不同的工艺配置,为更好地比较不同的研究结果,有必要标准化评估处理工艺和测定参数。整体工艺能量平衡表明,热预处理所需能量由 AD 产生的甲烷提供,污泥总固体浓度越大产生的能量越多,为获得更多的能量,需要进一步优化污泥中固体浓度、热处理时间、温度以及 AD 的运行参数。另外,建议在能量平衡中,将热处理前污泥脱水的能耗、流变性提高所减少的能量以及消化后污泥再利用的收益考虑进去。

参 考 文 献

[1] PILLI S. , YAN Song, TYAGI R. D. , et al. Thermal pretreatment of sewage sludge to enhance anaerobic digestion: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **2015**, 45(6) :669-702

[2] ARIUNBAATAR J. , PANICO A. , ESPOSITO G. , et al. Pretreatment methods to enhance anaerobic digestion of organic solid waste. *Applied Energy*, **2014**, 123:143-156

[3] TYAGI V. K. , LO S. L. Application of physico-chemical pretreatment methods to enhance the sludge disintegration and subsequent anaerobic digestion: An up to date review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, **2011**, 10(3) :215-242

国环境保护局 A 等(US EPA Class A)卫生标准。进一步,PÉREZ-ELVIRA 等^[70]对 100 000 人的污水厂污泥进行了研究,发现 DS = 8% 污泥在 HRT = 17 d 的 AD 后,沼气产量增加了 33%,经济收入为 132 373 欧元 · 年⁻¹,当污泥浓度增加到 DS = 13% 时,能获得 223 867 欧元 · 年⁻¹的收入,额外的收入还可通过流动性提高和消化污泥再利用获得。

对于低温热处理的能量平衡研究的较少,还没有中试规模的研究。RUFFINO 等^[16]在实验规模下,对 WAS 进行 90 ℃、3 h 的热预处理,之后与 PS 混合进行 AD(38 ℃、HRT = 17 d),发现混合污泥的余温能够维持 AD 所需温度,沼气(+31.4%)产生的热量除了满足加热污泥所需热量、维持 AD 系统温度以外,还有剩余热量供给污水厂;初步能量和经济评估表明,如果燃烧甲烷产生的所有热量能够通过热交换器传递到 WAS 上,WAS 最终 TS 为 5% 就足够产生 90 ℃ 预处理和后续 AD 所需的热量,而不再需要额外的燃料辅助加热,剩余的热量通过出售绿色电力,可增加 10% 的经济收入。

以上关于热处理与 AD 整体能量平衡的分析中,未考虑污泥脱水所需能量,MA 等^[42]仅对热预处理和后续机械脱水进行了能量分析,而没有进行 AD。因此,在能量平衡分析中,应当考虑热预处理、AD 和污泥脱水完整流程的能耗。

- [4] KIM S. ,CHOI K. ,KIM J. O. ,et al. Biological hydrogen production by anaerobic digestion of food waste and sewage sludge treated using various pretreatment technologies. *Bio-degradation*,**2013**,24(6):753-764
- [5] 郝晓地,蔡正清,甘一萍. 剩余污泥预处理技术概览. *环境科学学报*,**2011**,31(1):1-12
HAO Xiaodi,CAI Zhengqing,GAN Yiping. Review of pre-treatment technologies for excess sludge. *Acta Scientiae Circumstantiae*,**2011**,31(1):1-12 (in Chinese)
- [6] CARRÈRE H. ,DUMAS C. ,BATTIMELLI A. ,et al. Pre-treatment methods to improve sludge anaerobic degradability: A review. *Journal of Hazardous Materials*,**2010**,183(1/2/3):1-15
- [7] LIU Xiao,WANG Wei,GAO Xingbao,et al. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. *Waste Management*,**2012**,32(2):249-255
- [8] WETT B. ,PHOTHILANGKA P. ,ELADAWY A. Systematic comparison of mechanical and thermal sludge disintegration technologies. *Waste Management*,**2010**,30(6):1057-1062
- [9] BOUGRIER C. ,DELGENÈS J. P. ,CARRÈRE H. Combination of thermal treatments and anaerobic digestion to reduce sewage sludge quantity and improve biogas yield. *Process Safety and Environmental Protection*,**2006**,84(4):280-284
- [10] FERRER I. ,PONSA S. ,VÁZQUEZ F. ,et al. Increasing biogas production by thermal (70 °C) sludge pre-treatment prior to thermophilic anaerobic digestion. *Biochemical Engineering Journal*,**2008**,42(2):186-192
- [11] TOOR S. S. ,ROSENDAHL L. ,RUDOLF A. Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*,**2011**,36(5):2328-2342
- [12] CARLSSON M. ,LAGERKVIST A. ,MORGAN-SAGASTUME F. The effects of substrate pre-treatment on anaerobic digestion systems: A review. *Waste Management*,**2012**,32(9):1634-1650
- [13] HII K. ,BAROUTIAN S. ,PARTHASARATHY R. ,et al. A review of wet air oxidation and thermal hydrolysis technologies in sludge treatment. *Bioresource Technology*,**2014**,155:289-299
- [14] XUE Yonggang,LIU Huajie,CHEN Sisi,et al. Effects of thermal hydrolysis on organic matter solubilization and anaerobic digestion of high solid sludge. *Chemical Engineering Journal*,**2015**,264:174-180
- [15] DONOSO-BRAVO A. ,PÉREZ-ELVIRA S. ,AYMERICH E. ,et al. Assessment of the influence of thermal pre-treatment time on the macromolecular composition and anaerobic biodegradability of sewage sludge. *Bioresource Technology*,**2011**,102(2):660-666
- [16] RUFFINO B. ,CAMPO G. ,GENON G. ,et al. Improvement of anaerobic digestion of sewage sludge in a wastewater treatment plant by means of mechanical and thermal pre-treatments: Performance, energy and economical assessment. *Bioresource Technology*,**2015**,175:298-308
- [17] BOUGRIER C. ,DELGENÈS J. P. ,CARRÈRE H. Impacts of thermal pre-treatments on the semi-continuous anaerobic digestion of waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*,**2007**,34(1):20-27
- [18] CARRÈRE H. ,BOUGRIER C. ,CASTETS D. ,et al. Impact of initial biodegradability on sludge anaerobic digestion enhancement by thermal pretreatment. *Journal of Environmental Science and Health*,**2008**,43(13):1551-1555
- [19] MOTTET A. ,STEYER J. P. ,DÉLÉRIS S. ,et al. Kinetics of thermophilic batch anaerobic digestion of thermal hydrolysed waste activated sludge. *Biochemical Engineering Journal*,**2009**,46(2):169-175
- [20] LAURENT J. ,CASELLAS M. ,CARRÈRE H. ,et al. Effects of thermal hydrolysis on activated sludge solubilization, surface properties and heavy metals biosorption. *Chemical Engineering Journal*,**2011**,166(3):841-849
- [21] 马俊伟,曹芮,周刚,等. 浓度对高固体污泥热水解特性及流动性的影响. *环境科学*,**2010**,31(7):1583-1589
MA Junwei,CAO Rui,ZHOU Gang,et al. Effect of solid content on thermal hydrolysis characteristics and flowability of high solid content sewage sludge. *Environmental Science*,**2010**,31(7):1583-1589 (in Chinese)
- [22] URREA J. L. ,COLLADO S. ,LACA A. ,et al. Rheological behaviour of activated sludge treated by thermal hydrolysis. *Journal of Water Process Engineering*,**2015**,5:153-159
- [23] GIANICO A. ,BRAGUGLIA C. M. ,CESARINI R. ,et al. Reduced temperature hydrolysis at 134 °C before thermophilic anaerobic digestion of waste activated sludge at increasing organic load. *Bioresource Technology*,**2013**,143:96-103
- [24] PARK S. K. ,JANG H. M. ,HA J. H. ,et al. Sequential sludge digestion after diverse pre-treatment conditions: Sludge removal, methane production and microbial community changes. *Bioresource Technology*,**2014**,162:331-340
- [25] YAN Yuanyuan,CHEN Hanlong,XU Wenying,et al. Enhancement of biochemical methane potential from excess sludge with low organic content by mild thermal pretreatment. *Biochemical Engineering Journal*,**2013**,70:127-134
- [26] KUGLARZ M. ,KARAKASHEV D. ,ANGELIDAKI I. Microwave and thermal pretreatment as methods for increasing the biogas potential of secondary sludge from municipal wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*,**2013**,134:290-297

- [27] XU Jianbo, YUAN Haiping, LIN Jinxian, et al. Evaluation of thermal, thermal-alkaline, alkaline and electrochemical pretreatments on sludge to enhance anaerobic biogas production. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **2014**, 45(5): 2531-2536
- [28] KIM J. , YU Y. , LEE C. Thermo-alkaline pretreatment of waste activated sludge at low-temperatures; Effects on sludge disintegration, methane production, and methanogen community structure. *Bioresource Technology*, **2013**, 144: 194-201
- [29] TYAGI V. K. , LO S. L. Microwave irradiation; A sustainable way for sludge treatment and resource recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2013**, 18: 288-305
- [30] SHANA A. , OUKI S. , ASAADI M. , et al. The impact of intermediate thermal hydrolysis on the degradation kinetics of carbohydrates in sewage sludge. *Bioresource Technology*, **2013**, 137: 239-244
- [31] APPELS L. , DEGREVE J. , VAN DER BRUGGEN B. , et al. Influence of low temperature thermal pre-treatment on sludge solubilisation, heavy metal release and anaerobic digestion. *Bioresource Technology*, **2010**, 101(15): 5743-5748
- [32] BOUGRIER C. , DELGENÉS J. P. , CARRÈRE H. Effects of thermal treatments on five different waste activated sludge samples solubilisation, physical properties and anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, **2008**, 139(2): 236-244
- [33] ZAWIEJA I. , WOLSKI P. Effect of thermal disintegration of excess sludge on the effectiveness of hydrolysis process in anaerobic stabilization. *Archives of Environmental Protection*, **2012**, 38(1): 103-114
- [34] ZHANG Lei, ZHANG Yuting, ZHANG Qian, et al. Sludge gas production capabilities under various operational conditions of the sludge thermal hydrolysis pretreatment process. *Journal of the Energy Institute*, **2014**, 87(2): 121-126
- [35] YANG Xiaoyi, WANG Xin, WANG Lei. Transferring of components and energy output in industrial sewage sludge disposal by thermal pretreatment and two-phase anaerobic process. *Bioresource Technology*, **2010**, 101(8): 2580-2584
- [36] PEREZ-ELVIRA S. I. , FDZ-POLANCO M. , FDZ-POLANCO F. Increasing the performance of anaerobic digestion; Pilot scale experimental study for thermal hydrolysis of mixed sludge. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, **2010**, 4(2): 135-141
- [37] LIU Xiao, WANG Wei, GAO Xingbao, et al. Effect of thermal pretreatment on the physical and chemical properties of municipal biomass waste. *Waste Management*, **2012**, 32(2): 249-255
- [38] GAGLIANO M. C. , BRAGUGLIA C. M. , GIANICO A. , et al. Thermophilic anaerobic digestion of thermal pretreated sludge; Role of microbial community structure and correlation with process performances. *Water Research*, **2015**, 68: 498-509
- [39] TAKASHIMA M. Examination on process configurations incorporating thermal treatment for anaerobic digestion of sewage sludge. *Journal of Environmental Engineering*, **2008**, 134(7): 543-549
- [40] ZHANG Shuting, GUO Haigang, DU Lianzhu, et al. Influence of NaOH and thermal pretreatment on dewatered activated sludge solubilisation and subsequent anaerobic digestion; Focused on high-solid state. *Bioresource Technology*, **2015**, 185: 171-177
- [41] NEYENS E. , BAEYENS J. A review of thermal sludge pre-treatment processes to improve dewaterability. *Journal of Hazardous Materials*, **2003**, 98(1/2/3): 51-67
- [42] MA Honglei, CHI Yong, YAN Jianhua, et al. Experimental study on thermal hydrolysis and dewatering characteristics of mechanically dewatered sewage sludge. *Drying Technology: An International Journal*, **2011**, 29(14): 1741-1747
- [43] FENG Guohong, TAN Wei, ZHONG Ni, et al. Effects of thermal treatment on physical and expression dewatering characteristics of municipal sludge. *Chemical Engineering Journal*, **2014**, 247: 223-230
- [44] BRAGUGLIA C. M. , GIANICO A. , GALLIPOLI A. , et al. The impact of sludge pre-treatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency; Role of the organic load. *Chemical Engineering Journal*, **2015**, 270: 362-371
- [45] GUAN Baohong, YU Jie, FU Hailu, et al. Improvement of activated sludge dewaterability by mild thermal treatment in CaCl_2 solution. *Water Research*, **2012**, 46(2): 425-432
- [46] 曹秀芹, 崔伟莎, 王洪臣, 等. 污泥流变特性及其变化规律的研究进展. *环境工程*, **2014**, 32(10): 9-12
CAO Xiuqin, CUI Weisha, WANG Hongchen, et al. Progress in study on rheological properties of sludge and its variation regularity. *Environmental Engineering*, **2014**, 32(10): 9-12 (in Chinese)
- [47] BAUDEZ J. C. , SLATTER P. , ESHTIAGHI N. The impact of temperature on the rheological behaviour of anaerobic digested sludge. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 215-216: 182-187
- [48] ESHTIAGHI N. , MARKIS F. , YAP S. D. , et al. Rheological characterisation of municipal sludge; A review. *Water Research*, **2013**, 47(15): 5493-5510
- [49] RUIZ-HERNANDO M. , MARTINEZ-ELORZA G. , LABANDA J. , et al. Dewaterability of sewage sludge by ultrasonic, thermal and chemical treatments. *Chemical Engineering Journal*, **2013**, 230: 102-110
- [50] RUIZ-HERNANDO M. , MARTÍN-DÍAZ J. , LABANDA

- J., et al. Effect of ultrasound, low-temperature thermal and alkali pre-treatments on waste activated sludge rheology, hygienization and methane potential. *Water Research*, **2014**, 61:119-129
- [51] VALO A., CARRÈRE H., DELGENÈS J. P. Thermal, chemical and thermo-chemical pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2004**, 79(11):1197-1203
- [52] SHEHU M. S., ABDUL Manan Z., WAN ALWI S. R. Optimization of thermo-alkaline disintegration of sewage sludge for enhanced biogas yield. *Bioresource Technology*, **2012**, 114:69-74
- [53] YI Hui, HAN Yun, ZHUO Yang. Effect of combined pre-treatment of waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Procedia Environmental Sciences*, **2013**, 18:716-721
- [54] UMA RANI R., ADISH KUMAR S., KALIAPPAN S., et al. Low temperature thermo-chemical pretreatment of dairy waste activated sludge for anaerobic digestion process. *Bioresource Technology*, **2012**, 103(1):415-424
- [55] CHO H. U., PARK S. K., HA J. H., et al. An innovative sewage sludge reduction by using a combined mesophilic anaerobic and thermophilic aerobic process with thermal-alkaline treatment and sludge recirculation. *Journal of Environmental Management*, **2013**, 129:274-282
- [56] 杨世东, 陈霞, 刘操, 等. 热碱处理对污水处理厂污泥特性的影响研究. *环境科学*, **2015**, 36(2):619-624
YANG Shidong, CHEN Xia, LIU Cao, et al. Impacts of alkaline thermal treatment on characteristics of sludge from sewage treatment plant. *Environmental Science*, **2015**, 36(2):619-624 (in Chinese)
- [57] ABELLEIRA J., PÉREZ-ELVIRA S. I., SÁNCHEZ-ONETO J., et al. Advanced Thermal Hydrolysis of secondary sewage sludge: A novel process combining thermal hydrolysis and hydrogen peroxide addition. *Resources, Conservation and Recycling*, **2012**, 59:52-57
- [58] CACHO RIVERO J. A., MADHAVAN N., SUIDAN M. T., et al. Enhancement of anaerobic digestion of excess municipal sludge with thermal and/or oxidative treatment. *Journal of Environmental Engineering*, **2006**, 132(6):638-644
- [59] TAKASHIMA M., TANAKA Y. Comparison of thermo-oxidative treatments for the anaerobic digestion of sewage sludge. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **2008**, 83(5):637-642
- [60] DHAR B. R., ELBESHBIHY E., HAFEZ H., et al. Thermo-oxidative pretreatment of municipal waste activated sludge for volatile sulfur compounds removal and enhanced anaerobic digestion. *Chemical Engineering Journal*, **2011**, 174(1):166-174
- [61] ABELLEIRA J., PÉREZ-ELVIRA S. I., PORTELA J. R., et al. Advanced thermal hydrolysis: Optimization of a novel thermochemical process to aid sewage sludge treatment. *Environmental Science & Technology*, **2012**, 46(11):6158-6166
- [62] ABELLEIRA-PEREIRA J. M., PÉREZ-ELVIRA S. I., SÁNCHEZ-ONETO J., et al. Enhancement of methane production in mesophilic anaerobic digestion of secondary sewage sludge by advanced thermal hydrolysis pretreatment. *Water Research*, **2015**, 71:330-340
- [63] KIM D. J., YOUN Y. Characteristics of sludge hydrolysis by ultrasound and thermal pretreatment at low temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering*, **2011**, 28(9):1876-1881
- [64] ŞAHINKAYA S., SEVIMLI M. F. Sono-thermal pre-treatment of waste activated sludge before anaerobic digestion. *Ultrasonics Sonochemistry*, **2013**, 20(1):587-594
- [65] 廖足良, 冉小珊, 刘长青, 等. 热水解和超声波预处理对污泥厌氧消化效能的影响研究. *环境工程*, **2014**, 32(6):52-56
LIAO Zuliang, RAN Xiaoshan, LIU Changqing, et al. Effect of thermal hydrolysis and ultrasound pretreatment on performance of anaerobic digestion of sludge. *Environmental Engineering*, **2014**, 32(6):52-56 (in Chinese)
- [66] DHAR B. R., NAKHLA G., RAY M. B. Techno-economic evaluation of ultrasound and thermal pretreatments for enhanced anaerobic digestion of municipal waste activated sludge. *Waste Management*, **2012**, 32(3):542-549
- [67] 张峰, 冉晓珊, 包苏俊, 等. 热水解超声组合预处理对污泥厌氧消化产气潜力的影响研究. *环境污染与防治*, **2013**, 35(9):71-74
ZHANG Feng, RAN Xiaoshan, BAO Sujun, et al. Effect of thermal hydrolysis combined with ultrasonic on gas production potential of sludge during anaerobic digestion. *Environmental Pollution & Control*, **2013**, 35(9):71-74 (in Chinese)
- [68] CANO R., NIELFA A., FDZ-POLANCO M. Thermal hydrolysis integration in the anaerobic digestion process of different solid wastes: Energy and economic feasibility study. *Bioresource Technology*, **2014**, 168:14-22
- [69] PÉREZ-ELVIRA S. I., FERNÁNDEZ-POLANCO F., FERNÁNDEZ-POLANCO M., et al. Hydrothermal multi-variable approach. Full-scale feasibility study. *Electronic Journal of Biotechnology*, **2008**, 11(4):1-10
- [70] PÉREZ-ELVIRA S. I., FDZ-POLANCO F. Continuous thermal hydrolysis and anaerobic digestion of sludge. Energy integration study. *Water Science and Technology*, **2012**, 65(10):1839-1846