

DOI: 10.3785/j.issn.1008-973X.2013.09.018

热水解处理制革污泥过程中总 Cr 的转移与稳定性研究

符成龙, 麻红磊, 池涌, 严建华, 倪明江

(浙江大学 能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘 要: 采用热水解法研究了不同热水解温度和酸性条件下, 制革污泥中重金属总铬的转移特性及浸出毒性变化。结果表明: pH 对制革污泥中 Cr 的溶出起主要作用, H_2SO_4 调节 pH 为 2.5 和 1.5 时, 常温水解预处理对污泥中 Cr 的转移率分别达到了 56% 和 91%。热水解温度的提高不利于 Cr 向液相转移, 当 pH=2.5 时, 180 °C 热水解后的水解液中 Cr 的质量分数比常温条件下降低了 70% 以上。热水解处理促进污泥中 Cr 的稳定, 且随着热水解温度的升高, Cr 的浸出毒性显著降低, 180 °C 热水解 Cr 的稳定化率达 93.2%, 而常温下只有 50.8%, 因此, 可采用常温 H_2SO_4 浸取+热水解联合处理的方法。实验结果表明: Cr 的转移和稳定化效果均较好, 污泥中 Cr 向液相的转移率高于 90%, 固相中 Cr 的浸出毒性显著降低, 稳定化率超过 95%。

关键词: 制革污泥; 硫酸; 热水解; 重金属; 铬

中图分类号: X 705

文献标志码: A

文章编号: 1008-973X(2013)09-1631-06

Study on migration and stability of total Cr in tannery sludge by thermal hydrolysis treatment

FU Cheng-long, MA Hong-lei, CHI Yong, YAN Jian-hua, NI Ming-jiang

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The migration characteristics and leaching toxicity of total Cr in tannery sludge were studied at different thermal hydrolysis temperatures and acid conditions. The results show that pH plays a leading role in migration of Cr from solid phase to liquid phase. At pH=2.5 and 1.5 adjusted by H_2SO_4 , the migration rate of Cr can reach 56% and 91% at room temperature. The rise of thermal hydrolysis temperature will worsen the migration of Cr to hydrolysate. At pH of 2.5, the concentration of Cr in hydrolysate is reduced over 70% at 180 °C compared to room temperature. Thermal hydrolysis promotes the stability of Cr, and the leaching toxicity of Cr is significantly reduced as temperature rises. At 180 °C, the stabilization rate of Cr increases to 93.2%, while at room temperature it is only 50.8%. By H_2SO_4 extraction at room temperature and subsequently thermal hydrolysis, this combined method obtains good results of the migration and stability of Cr: more than 90% of Cr is dissolved into liquid phase, the leaching toxicity of Cr is lowered evidently and the stabilization rate is more than 95%.

Key words: tannery sludge; sulphuric acid; thermal hydrolysis; heavy metal; Cr

在制革污水处理过程中会产生大量的污泥, 据统计, 我国制革污泥(水质量分数为 80%)的产量已

超过 150 万吨/年^[1]。制革污泥中含有蛋白质、油脂混合物、泥砂、无机盐(钙和钠的氯化物、硫化物、硫

收稿日期: 2012-05-20.

浙江大学学报(工学版)网址: www.journals.zju.edu.cn/eng

基金项目: 水体污染控制与治理科技重大专项资助项目(2009ZX07317-003); 国家“973”重点基础研究发展规划资助项目(2011CB201506).

作者简介: 符成龙(1988-), 男, 硕士生, 从事废弃物资源化利用研究. E-mail: likefu@zju.edu.cn

通信联系人: 池涌, 男, 教授. E-mail: chiyong@zju.edu.cn

酸盐等)以及细菌和重金属等有毒有害物质,尤其是含有大量的重金属 Cr,使制革污泥成为危险性废弃物^[2].制革污泥中 Cr 主要以 Cr(III)存在,其主要来自铬鞣和复鞣生产工序中排出的废液,在废液处理过程中绝大部分 Cr(III)都沉积于污泥中,而 Cr(VI)含量很少^[3-4].Cr(III)在酸性条件下具有较高的迁移性,Cr(III)还可与有机质络合增强其迁移性和生物有效性,土壤中某些矿物(如 MnO₂)还会将其氧化为 Cr(VI),进一步增加重金属毒性^[4-7].由于制革污泥中 Cr(VI)较少,本文不细分 Cr 的价态,而研究总 Cr 的迁移与稳定.制革污泥的主要处置方式有填埋、土地利用(如堆肥)和焚烧等^[1],然而,污泥中大量水的存在导致污泥体积巨大,给污泥的储运及后续处理带来重重困难,因此,需要进一步脱水降低水质量分数;另外,制革污泥中大量的重金属也对污泥无害化处置造成很大障碍,需要将其去除或稳定化.

热水解(也称水热处理)被证明是一种高效的污泥预处理技术,在提高污泥脱水性能方面效果显著^[8-12],能大大促进污泥的减容减量.污泥的热水解是指在一定温度和压力下,将污泥在密闭的容器中进行加热,使污泥絮体解散,微生物细胞体破碎,胶体结构破坏,细胞内水分被释放出来,从而提高了污泥的沉降性能和脱水性能^[8].Jiang 等^[9-11]对城市脱水污泥研究发现,污泥经 170~200 °C 处理 30 min 后,脱水性能大大改善,在不添加任何药剂时压滤脱水即可将水质量分数降至 50% 以下.本课题组对城市脱水污泥的热水解研究结果表明^[12],污泥经 180 °C、30 min 热水解处理,板框压滤后水质量分数为 33%,将相同质量污泥的水质量分数由 80% 降至 40%,采用热水解加机械脱水处理过程比热干化要节能 60% 以上.在污泥热水解过程中添加化学药剂可以进一步改善污泥的脱水性能,并降低热水解反应温度,Neyens 等^[13]在酸性条件下对浓缩污泥的热水解特性进行了研究,加入 H₂SO₄ 将污泥的 pH 调节至 2 左右,当热水解温度为 155 °C 时,离心后泥饼的水质量分数降至 25%.

热水解预处理同样也有助于污泥中重金属的稳定,但这方面研究较少,且都针对城市污水污泥.孙雪萍等^[14]研究发现,脱水污泥经 190 °C、30 min 热水解后,重金属主要存在于固相中,且主要以残渣态形式存在,迁移性较水解前有明显的降低.Dewil 等^[15]则主要关注酸碱热水解后脱水泥饼中的重金属变化,研究表明除 Cu、Pb 外,酸性热水解能有效去除泥饼中重金属,而碱性热水解则对这两种金属的去除最有效.

目前还很少有针对制革污泥热水解处理的报道,有必要对热水解处理过程中总铬的变化情况进行研究.为此本文重点研究了热水解过程制革污泥和水解液中 Cr 的质量分数变化,同时也对处理后污泥固体中 Cr 的浸出毒性进行了研究,以期对制革污泥中重金属 Cr 的转移及稳定化处理提供参考.

1 材料与方法

1.1 实验材料

实验用制革污泥样品采集自浙江海宁某皮革厂,浓缩污泥经板框压滤脱水后形成块状泥饼,泥饼经磨碎后过 2 mm 筛,保存在 4 °C 冰箱中备用.原始污泥样品的基本理化性质如表 1 所示,表中 ω_B 为重金质量分数.

表 1 制革污泥的理化性质

Tab. 1 Physical and chemical qualities of tannery sludge

污泥 样品	$\omega(\text{水})/\%$	pH	$\omega_B/10^{-4}$					
			Zn	Cu	Pb	Cr	Cd	Ni
制革污泥	56.02	10.83	220.8	490.0	237.1	4.115	6.332	42.44

1.2 样品分析方法

污泥样品的各项指标依据建设部《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJ/T 221-2005)进行分析:水质量分数的测量采用重量法,pH 的测量采用电极法(瑞士 Mettler S20 台式 pH 测试仪),重金属质量分数的测量采用微波高压消解后电感耦合等离子体发射光谱法(Thermo ICP6300 等离子体光谱仪).重金属的浸出毒性采用《固体废物 浸出毒性浸出方法 醋酸缓冲溶液法》(HJ/T 300-2007)进行测量,由于制革污泥碱性较强,采用了标准规定的浸提剂 2#(pH=2.64±0.05 的醋酸溶液),以液固质量比 20:1 混合,采用翻转振荡器在 23±2 °C 下震荡 18±2 h,浸出液经 0.45 μm 的滤膜过滤后测定溶液中重金属的质量分数.

1.3 实验过程

分别称取制革污泥样品 10.00 g,放入 1 号和 2 号 200 mL 聚四氟乙烯高压反应罐中,加入 100 mL 去离子水,再逐渐加入浓硫酸(质量分数 98%,分析纯)调节到目标 pH(5.0、3.5、2.5、1.5).将聚四氟乙烯反应罐置于水平振荡器上,以 150 次/min 的频率震荡 1 h;然后将 1 号聚四氟乙烯反应罐装入配套的不锈钢壳体中完全密封,放入烘箱内加热,待加热到指定温度开始计时,实验共设置 3 个反应温度(90、150、180 °C),热水解处理 30 min 后,关闭烘箱,取出反应罐,使其自然冷却,2 号罐作为对照,在

室温(25 °C)下静置反应.待 1 号罐冷却至室温后,分别将室温和热水解反应后的污泥移至 50 mL 离心管中,在 3 000 r/min 的转速下离心 5 min,倒出上清液,用 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后测量溶液中 Cr 的质量分数,剩余的污泥残渣在 105 °C 烘干后分别测量固体中 Cr 的总量及浸出毒性.

热水解处理后 Cr 由固相转移至液相的比例可以由 Cr 的转移率表示,具体定义如下:

$$Y_{Cr} = [(w_0(Cr) - w_1(Cr)) / S_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $w_0(Cr)$ 表示原始污泥样品中重金属 Cr 的质量分数, $w_1(Cr)$ 表示经过处理后污泥样品中重金属 Cr 的质量分数.

根据浸出毒性的结果可以计算 Cr 的稳定化效果(即稳定化率),具体定义为

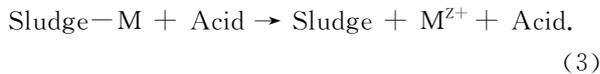
$$Z_{Cr} = [(\rho_0 - \rho_1) / \rho_0] \times 100\% \quad (2)$$

式中: ρ_0 表示原始污泥样品中重金属 Cr 的浸出毒性质量浓度, ρ_1 表示经过处理后污泥样品中重金属 Cr 的浸出毒性质量浓度.

2 结果与讨论

2.1 热水解对制革污泥固体中 Cr 的转移影响

已有研究表明,向污泥中加入酸后,污泥固体中的重金属会溶解而进入液相,Shen 等^[7]对制革污泥加入无机酸浸取发现, H_2SO_4 对 Cr(III)的浸出效果最好,在 pH 为 1.0~3.0 时浸出最为适宜.Blais 等^[16]对城市污水污泥加入 H_2SO_4 进行化学浸取,在 pH=1.5,温度为 21 °C 的条件下反应 24 h,污泥中 Zn、Ni 和 Cd 的转移率分别达到了 66%、68% 和 59%.重金属的溶解在于酸中的 H^+ 和污泥中重金属的离子交换作用^[17],反应式如下:



式中:Sludge 代表污泥,M 代表污泥中的重金属,Acid 代表酸.

pH 对污泥中重金属的溶解有重要影响.不同 pH 对制革污泥中 Cr 的转移率如图 1 所示,在酸性条件下,污泥中 Cr 的转移率随 pH 的降低而增加,这是由于溶液中 H^+ 的浓度增加,与污泥颗粒中金属的离子交换作用加强,使得更多金属以离子形式进入液相.在较高 pH(>3.5)时,加酸对污泥中 Cr 的转移并没有明显效果,只有在 pH 低于 3.5 之后,污泥中 Cr 的转移率才显著增加.当 pH 为 2.5 和 1.5 时,热酸处理对污泥中 Cr 的转移率分别达到了 42% 和 69%.常温(25 °C)下硫酸浸取对制革污泥中

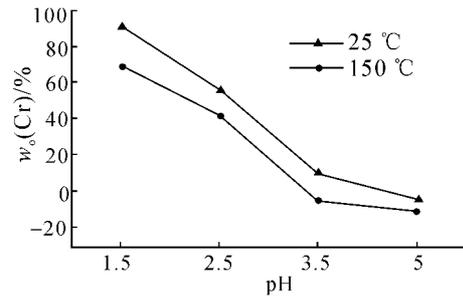


图 1 pH 对制革污泥中 Cr 转移率的影响

Fig. 1 Effect of pH on migration rate of Cr in tannery sludge

Cr 的转移效果好于热酸水解处理,此时 Cr 的转移率分别为 55% 和 91%.

在 pH=2.5 的条件下,研究了不同热水解温度对污泥中 Cr 的转移影响,如图 2 所示.常温下 Cr 的转移率最高,随着热水解温度的升高,Cr 的转移率逐渐降低,当热水解温度为 180 °C 时,经处理之后的污泥中 Cr 仅有 12% 溶解进入了液相,说明高温热水解处理对制革污泥 Cr 的转移有不利影响.Chuan 等^[3]指出,制革污泥中 Cr 主要以铁锰氧化态存在,控制 Cr 溶解性的主导反应是沉淀-溶解平衡,而非 Cr 与有机物间的吸附-脱附平衡.根据 Chuan 的理论,升温不利于 Cr 的溶解有两方面的原因:一是加酸热水解促进了污泥中有机物的溶解,生成挥发性脂肪酸^[18],并使磷酸盐释放到液相中^[13],此过程消耗了一定量的强酸,酸性变弱,使置换出的重金属离子减少;二是 Cr^{3+} 有可能与磷酸盐生成微溶于水的磷酸铬沉淀^[7],使溶出的重金属变少,同时热水解预处理能促进重金属向更稳定的形态转变^[14],使可氧化态和残渣态变多,不利于重金属的溶出.

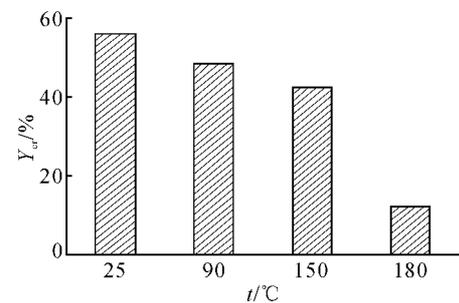


图 2 热水解温度对制革污泥中 Cr 转移率的影响(pH=2.5)

Fig. 2 Effect of thermal hydrolysis temperature on migration rate of Cr in tannery sludge (pH=2.5)

2.2 制革污泥水解液中 Cr 的质量浓度变化

制革污泥经常温酸浸取和热酸水解处理后,污泥中的 Cr 溶解进入液相,通过机械脱水使污泥固相中 Cr 得以转移.不同 pH 下水解液中 Cr 的质量浓

度(记为 $\rho(\text{Cr})$)变化见图 3, $\rho(\text{Cr})$ 变化与污泥固相 Cr 的转移效果是相关的. 在 $\text{pH} > 3.5$ 时, 水解液中 Cr 的质量浓度低于 0.5 mg/L , 表明在 $\text{pH} > 3.5$ 时还不足以使污泥的 Cr 溶解. 当 $\text{pH} < 3.5$ 时, Cr 的质量浓度快速增加, 可见 pH 的降低对 Cr 的溶解有显著促进作用. 相同 pH 下, 150°C 热水解处理后水解液中 Cr 的质量浓度比 25°C 时均有所降低, 这与图 1 中热水解处理后 Cr 的转移率低于常温 H_2SO_4 浸取的结果也是吻合的.

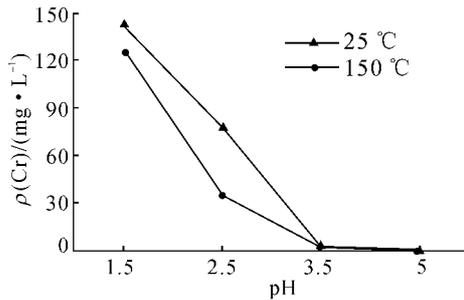


图 3 不同 pH 下水解液中 $\rho(\text{Cr})$ 的变化

Fig. 3 Variation of $\rho(\text{Cr})$ in hydrolysate at different pH

不同温度热水解处理污泥后水解液中 Cr 的质量浓度如图 4 所示, 常温下 H_2SO_4 浸取液中 Cr 的质量浓度最高, 为 77.6 mg/L , 随着热水解温度的升高, 水解液中 Cr 的质量浓度逐渐降低, 180°C 时水解液中 Cr 的质量浓度降低到 20.7 mg/L , 比常温下降低了 70% 以上.

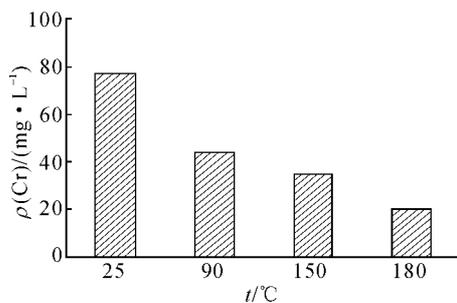
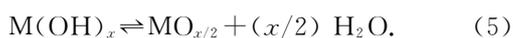


图 4 不同温度下水解液中 $\rho(\text{Cr})$ 变化 ($\text{pH}=2.5$)

Fig. 4 Variation of $\rho(\text{Cr})$ in hydrolysate at different temperature ($\text{pH}=2.5$)

由于制革污泥成分复杂, 对反应机理的研究较为困难, Smith 等^[19]采用模拟的高质量浓度重金属废水进行水处理, 他们将 21 种重金属(包括 Cr)溶解于 1.6 mol/L 的 HNO_3 溶液中, 随着水热温度的升高, 溶液中重金属的质量分数显著降低, 当 250°C 时, 溶液中 Cr 的质量分数降低了 70%, 在水热条件下, 很可能发生如下反应:



在水热过程中, 金属硝酸盐会生成氢氧化物并进一步脱水形成金属氧化物沉淀出来, 并且生成的氧化物很稳定, 不会再溶于强酸溶液中. 在污泥热水解处理过程中, 温度升高使硫酸盐可能发生了类似式(4)和式(5)的反应, 使 Cr 从溶液中沉淀至固相, 并以更加稳定的形式存在.

2.3 热水解对 Cr 的稳定性的影响

制革污泥中重金属 Cr 对环境的潜在危害不仅与固体中 Cr 的总量有关, 更多地取决于 Cr 的浸出毒性. 醋酸是填埋渗滤液中的代表性低分子有机酸, 其缓冲作用和络合作用是导致废物中金属浸出的重要因素, 因此, 选择醋酸溶液作为浸提剂可模拟垃圾填埋场重金属的浸出情况^[20]. 采用稳定化率 Z_{Cr} 指标表示 Cr 的浸出毒性质量浓度相对原始污泥的变化如图 5 所示.

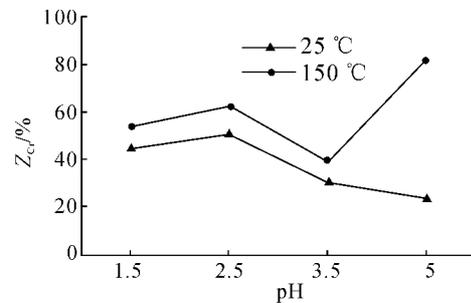


图 5 pH 对制革污泥中 Cr 的稳定性的影响

Fig. 5 Effect of pH on stability of Cr in tannery sludge

常温下, 当 pH 由 5 降低至 2.5 时, 制革污泥中 Cr 的浸出毒性质量浓度也逐渐降低, Cr 的稳定化率由 23.8% 增加至 50.7%; 当 pH 进一步降低至 1.5 后, Cr 的稳定性下降较小, 这可能是经酸预处理后污泥固体还呈较强的酸性, 降低了浸取液的 pH, 使得浸出能力变强. 在不同酸性条件下, 污泥经 150°C 热水解处理后, 浸出毒性质量浓度相对于常温处理均有所降低, 说明热水解处理后污泥中的 Cr 以更稳定的形式存在. 当 $\text{pH}=5$ 时, 污泥中 Cr 的总量变化不大, 但是热水解处理后污泥中 Cr 的浸出毒性质量浓度比常温下降低了 60%. 随着 pH 的降低, 固体中 Cr 的总量也随之降低, 但 Cr 的浸出毒性质量浓度并非线性变化, 这是由于: 1) pH 的降低可能破坏 Cr 的稳定性^[21]; 2) 热水解处理使 Cr 的形态趋于稳定; 3) 固体中 Cr 的质量浓度减小在一定程度上可以降低 Cr 的浸出毒性. 由于以上 3 种影响因素的共同作用, 不同条件下 3 种影响因素对 Cr 的稳定性影响程度不同, 导致 Cr 的稳定化率呈波动性变化.

在酸性条件下, 不同温度热水解处理对制革污泥中 Cr 的稳定性影响如图 6 所示, 常温下采用

pH=2.5 的 H_2SO_4 处理制革污泥后,污泥固体中 Cr 的浸出毒性质量浓度比原始污泥降低了 50%。随着热水解温度的升高,Cr 的浸出毒性质量浓度显著降低,当热水解温度提高到 180 °C 时,Cr 的稳定化率达 93.2%,其稳定性比常温 H_2SO_4 处理提高了近 1 倍,热水解处理对提高 Cr 的稳定性效果非常明显。在对热水解处理稳定医疗垃圾焚烧飞灰重金属的研究中发现,重金属稳定化机制主要是在水热条件下形成的硅铝酸盐晶体对重金属起到化学吸附、物理包裹等作用,使重金属稳定在固相^[22]。在污泥热水解处理过程中,污泥中的部分有机物水解进入液相,失去和重金属结合的位点,重金属可能与污泥颗粒中的无机成分结合,通过水热结晶形成更稳定的化学物质,关于热水解促进污泥中重金属稳定化的机理有待于进一步研究。

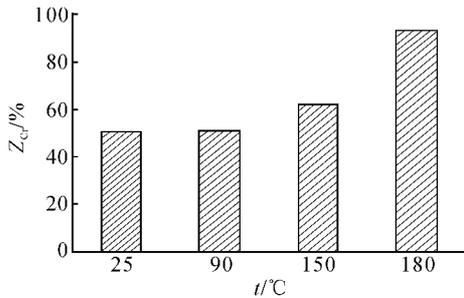


图 6 热水解温度对制革污泥中 Cr 的稳定性影响 (pH=2.5)

Fig. 6 Effect of thermal hydrolysis temperature on stability of Cr in tannery sludge (pH=2.5)

2.4 常温 H_2SO_4 浸取+热水解处理对污泥中 Cr 的稳定效果

对常温 H_2SO_4 浸取和热酸水解处理制革污泥中 Cr 的研究表明,常温 H_2SO_4 浸取能够促进固体中 Cr 的溶解,但是稳定性降低;Stylianou 等^[21] 的研究表明,经过酸处理后,污泥重金属有机结合态降低,可交换态增加,使重金属稳定性降低。而热水解处理有利于 Cr 的稳定化,但同时削弱了酸性条件下对 Cr 的转移效果,使得热酸水解处理对制革污泥中 Cr 的转移没能达到最佳效果。如果先采用常温 H_2SO_4 浸取制革污泥,对污泥机械脱水之后再行热水解处理,将发挥 H_2SO_4 浸取和热水解各自的优势(即使污泥固体中 Cr 的含量降低),又能提高 H_2SO_4 浸取后 Cr 的稳定性,酸的加入也有助于降低热水解温度,且脱水后污泥减量化明显。在 pH=1.5 的条件下,常温 H_2SO_4 浸取+热水解处理制革污泥的实验结果见表 2,常温 H_2SO_4 浸取+150 °C 热水解处理后 Cr 的浸出毒性质量浓度降低至 150

°C 热酸水解处理的 1/10,稳定化率达 95.9%。采用常温 H_2SO_4 浸取+热水解处理的方式,进一步提高热水解温度至 180 °C,对 Cr 的浸出毒性降低效果不再明显,Cr 的稳定化率仅提高了不到 1%,从制革污泥中 Cr 的转移和稳定角度考虑,采用常温 H_2SO_4 浸取+150 °C 热水解处理效果最佳。

表 2 不同方式处理制革污泥后 Cr 的稳定效果

Tab. 2 Stability of Cr in tannery sludge by different treatment process

处理方式	$\rho(\text{Cr})/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	$Z_{\text{Cr}}/\%$
原始污泥	5 251	—
常温 H_2SO_4 浸取	2 898	44.8
150 °C 热酸水解	2 410	54.1
常温 H_2SO_4 浸取+150 °C 热水解	214	95.9
180 °C 热酸水解	316	94.0
常温 H_2SO_4 浸取+180 °C 热水解	195	96.3

3 结 论

采用热水解处理制革污泥,研究了不同热水解温度和 pH 条件下,制革污泥热水解过程中重金属总 Cr 的转移特性,同时也对热水解处理后总 Cr 的浸出毒性质量浓度变化进行了研究,主要结论如下:

(1) pH 对制革污泥中 Cr 的溶解起主要作用,在 pH<3.5 之后,热水解处理后污泥中 Cr 的转移率随 pH 的降低而增加,在 pH 为 2.5 和 1.5 时,常温下 Cr 的转移率分别达到了 56% 和 91%。

(2) 随着热水解温度的升高,污泥中 Cr 的转移率逐渐降低,水解液中 Cr 的质量浓度下降。当 pH=2.5,且 180 °C 时,水解液中 Cr 的质量浓度比常温条件下降低了 70% 以上,热水解温度的提高促进了 Cr 向固相的转移。

(3) 热水解处理促进污泥中的 Cr 向稳定的形态转化,随着热水解温度的升高,Cr 的浸出毒性质量浓度显著降低,稳定性增强。pH=2.5,热水解温度为 180 °C 时,Cr 的稳定化率达 93.2%,比常温下 H_2SO_4 的处理提高了近 1 倍。

(4) 常温 H_2SO_4 浸取+热水解处理过程对污泥中 Cr 的转移和稳定化效果显著。当 pH=1.5 时,常温 H_2SO_4 浸取+150 °C 热水解处理后污泥中 Cr 的质量分数比原始污泥降低了 90% 以上,Cr 的浸出毒性质量浓度为酸性热水解处理的 1/10,稳定化率达 95.9%。

参考文献 (References):

[1] ZHOU Shun-gui, ZHOU Li-xiang, WANG Shi-mei, et

- al. Removal of Cr from tannery sludge by bioleaching method[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2006, 18(5): 885-890.
- [2] 丁绍兰, 章川波, 俞从正. 制革污泥处理及综合利用的途径[J]. *中国皮革*, 1998, 27(008): 18-20.
DING Shao-lan, ZHANG Chuan-bo, YU Cong-zheng. Tannery sludge disposal and comprehensive utilization [J]. *China Leather*, 1998, 27(008): 18-20.
- [3] CHUAN M C, LIU J C. Release behavior of chromium from tannery sludge[J]. *Water Research*, 1996, 30(4): 932-938.
- [4] APTE A D, VERMA S, TARE V, et al. Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): Field observations and theoretical assessment [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 121(1 - 3): 215-222.
- [5] WALSH A R, O'HALLORAN J. Chromium speciation in tannery effluent—I. An assessment of techniques and the role of organic Cr(III) complexes [J]. *Water Research*, 1996, 30(10): 2393-2400.
- [6] WALSH A R, O'HALLORAN J. Chromium speciation in tannery effluent—II. Speciation in the effluent and in a receiving estuary [J]. *Water Research*, 1996, 30(10): 2401-2412.
- [7] SHEN S B, TYAGI R D, BLAIS J F. Extraction of Cr(III) and other metals from tannery sludge by mineral acids [J]. *Environmental Technology*, 2001, 22(9): 1007-1014.
- [8] NEYENS E, BAEYENS J. A review of thermal sludge pretreatment processes to improve dewaterability [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1/3): 51-67.
- [9] JIANG Zi-li, MENG Da-wei, MU Hong-yan, et al. Study on the hydrothermal drying technology of sewage sludge [J]. *Science China Technological Sciences*, 2010, 53(1): 160-163.
- [10] NAMIOKA T, MOROHASHI Y, YAMANE R, et al. Hydrothermal treatment of dewatered sewage sludge cake for solid fuel production [J]. *Journal of Environment and Engineering*, 2009, 4(1): 68-77.
- [11] 荀锐, 王伟, 乔玮. 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(003): 851-856.
XUN Rui, WANG Wei, QIAO Wei. Water distribution and dewatering performance of the hydrothermal conditioned sludge [J]. *Environmental Science*, 2009, 30(003): 851-856.
- [12] MA Hong-lei, CHI Yong, YAN Jian-hua, et al. Experimental study on thermal hydrolysis and dewatering characteristics of mechanically dewatered sewage sludge [J]. *Drying Technology*, 2011, 29(14): 1741-1747.
- [13] NEYENS E, BAEYENS J, WEEMAES M, et al. Hot acid hydrolysis as a potential treatment of thickened sewage sludge [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 98(1/3): 275-293.
- [14] 孙雪萍, 王安亭, 李新豪, 等. 热水解法处理污泥过程中重金属的迁移规律 [J]. *中国给水排水*, 2010, 26(17): 66-72.
SUN Xue-ping, WANG An-ting, LI Xin-hao, et al. Migration of heavy metals in sludge treatment by thermal hydrolysis process [J]. *China Water & Wastewater*, 2010, 26(17): 66-72.
- [15] DEWIL R, BAEYENS J, APPELS L. Enhancing the use of waste activated sludge as bio-fuel through selectively reducing its heavy metal content [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144(3): 703-707.
- [16] BLAIS J, TYAGI R, AUCLAIR J, et al. Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge [J]. *Water Science & Technology*, 1992, 26(1/2): 197-206.
- [17] BABEL S, DEL MUNDO DACERA D. Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: A review [J]. *Waste Management*, 2006, 26(9): 988-1004.
- [18] 王治军, 王伟. 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*, 2004, 20(7): 1-5.
WANG Zhi-jun, WANG Wei. Transformation regularity of organic solids in sludge thermal hydrolysis process [J]. *China Water & Wastewater*, 2004, 20(7): 1-5.
- [19] SMITH R, ATMAJI P, HAKUTA Y, et al. Recovery of metals from simulated high-level liquid waste with hydrothermal crystallization [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 1997, 11(1/2): 103-114.
- [20] 刘锋, 王琪, 黄启飞, 等. 固体废物浸出毒性浸出方法标准研究 [J]. *环境科学研究*, 2008, 21(6): 9-15.
LIU Feng, WANG Qi, HUANG Qi-fe, et al. Study on the standard methods of leaching toxicity of solid waste [J]. *Research of Environmental Science*, 2008, 21(6): 9-15.
- [21] STYLIANOOU M, KOLLIA D, HARALAMBOUS K, et al. Effect of acid treatment on the removal of heavy metals from sewage sludge [J]. *Desalination*, 2007, 215(1/3): 73-81.
- [22] 王磊, 金剑, 李晓东, 等. 碱性水热法同步稳定城市垃圾/医疗废物焚烧飞灰与废水中重金属的研究 [J]. *环境科学*, 2010, 31(8): 1973-1980.
WANG Lei, JIN Jian, LI Xiao-dong, et al. Novel process utilizing alkalis assisted hydrothermal process to stabilize heavy metals both from municipal solid waste or medical incinerator fly ash and waste water [J]. *Environmental Science*, 2010, 31(8): 1973-1980.