

铜系催化剂对市政污泥热解特性的影响

刘雯雯, 郑永杰*, 田景芝, 荆涛, 秦海洋

(齐齐哈尔大学化学与化学工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161000)

摘要:利用催化热解技术提取污泥中的有机质,考察了热解温度、热解时间以及金属盐催化剂和 CuO/剩余污泥复合催化剂对有机质产率的影响,同时对污泥热解产物的成分进行检测。结果表明,3种铜盐及 CuO/剩余污泥复合催化剂均能使污泥热解温度降低,4种催化剂的催化作用大小依次为:CuO/剩余污泥复合催化剂>CuCO₃>Cu(NO₃)₂>CuCl₂。CuO/剩余污泥复合催化剂质量分数为2%时,产油率为27.72%。CuO/剩余污泥复合催化剂扫描电镜图和 XPS 测定结果显示污泥灰份表面不光滑,其形貌呈不规则孔道结构,表面载有不规则的 CuO,偶有团聚现象,而且颗粒与颗粒之间存在不规则的空隙,该形貌结构特点为热解过程提供了有效的传质空间,有效增加了催化剂活性。

关键词:剩余污泥;复合催化剂;低温热解;有机质产率

中图分类号:O6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)07-0133-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.07.028

Influence of copper-based catalyst on municipal sludge pyrolysis

LIU Wen-wen, ZHENG Yong-jie*, TIAN Jing-zhi, JING Tao, QIN Hai-yang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161000, China)

Abstract: Organic matters in sludge are extracted by catalytic pyrolysis technology and the effects of pyrolysis temperature, pyrolysis time, metal salt catalyst and CuO/residual sludge composite catalyst on the yield of organic matters are investigated. The composition of pyrolysis products is tested. The results indicate that three kinds of copper salts and CuO/residual sludge composite catalyst all can cause the pyrolysis temperature to drop, with a catalytic activity order from large to small as follows: CuO/residual sludge > CuCO₃ > Cu(NO₃)₂ > CuCl₂. The yield can reach 27.72% when the adding amount of composite catalyst is 2%. It is shown from detection of CuO/residual sludge by SEM and XPS that the sludge ash has a rough surface, irregular morphology, with irregular CuO loading on porous surface and some occasional reunion phenomenon. The gap between particles is irregular. Such a morphology structure characteristics can provide an efficient mass transfer space for the pyrolysis process, effectively increasing the activity of catalyst.

Key words: sludge; residual sludge; composite catalyst; low temperature pyrolysis; yield of organic matters

随着市政污水处理量的增加,污泥的产出量逐年递增,污泥的进一步处理及资源化一直是人们关注的焦点。近年来,污泥处理处置也从原来单纯处理处置逐渐向污泥有效利用,实现资源化方向发展^[1]。因此,污泥热解技术逐渐地进入了人们视线。由于高温热解耗能大,目前的研究重点放在低温热解上。污泥在低温条件下转化为水、不凝性气体、油和炭。其中最为引人关注的是污泥低温热解制油技术,是指在添加催化剂后,在较低温度时使污水污泥中含有的有机成分如粗蛋白、粗纤维、脂肪及碳水化合物,经过一系列分解、缩合、脱氢、环化等反应所得到的混合物。污泥热解过程中除了能够得到可燃气和燃料油外,还可以将污泥中的重金属稳定

在半焦中,期间并无污染物排放,而且减量化效果好,此项污泥处理技术占地面积小、运行成本低,具有良好的环境效益和经济效益等^[2]。从20世纪80年代开始就有国外学者开始研究污泥裂解技术。最先是 Bayer^[3]通过对污泥小试实验来研究热解技术的经济可行性;同时 FrostRc 等^[4]对污泥热解后的产物油进行了评价,得出污泥热解后的产物油可以作为一种有价值的燃料油进行二次利用。污泥热解过程中产生的油类产物和气体物质主要成分为碳氢化合物,热值在 13 000~14 000 kJ/m³,可以作为燃料使用^[5-6]。低温热解技术作为一种有发展前景的燃料油制备技术引起国内外关注,污泥热解技术减少了污泥传统处理处置方法给环境带来的二次危

收稿日期:2018-10-24;修回日期:2019-05-09

基金项目:齐齐哈尔市科学技术计划项目(SFGG-201601);黑龙江省教育厅面上项目(135209213);黑龙江省教育厅校地合作项目(135309212)

作者简介:刘雯雯(1994-),女,硕士研究生,研究方向为污泥处理,1130081961@qq.com;郑永杰(1964-),男,博士,教授,研究方向为污泥处理,

通讯联系人,zj1964@163.com。

害,有利于实现污泥的资源化和无害化的目标^[7-8]。笔者以过渡金属盐为催化剂,采用低温催化热解方式研究了污泥中有机质的提取技术^[9-11],为市政污泥的处理处置提供依据。

1 实验部分

1.1 实验材料

所用污泥均来自齐齐哈尔市某污水处理厂的二沉污泥,其表面黏稠,呈深褐色,伴有恶臭,并混有少量固体残渣^[12]。取一定量污水污泥在 105℃ 真空干燥箱内烘干 24 h,烘干后对干污泥进行研磨过筛备用^[11-13]。根据 $w_g = (w_0 - w_1) / w_0$ 求得平均失水率为 84.7%,并对烘干后污泥进行元素分析,结果如表 1 所示。

表 1 污泥元素分析

元素	C _{ad}	H _{ad}	O _{ad}	N _{ad}	S _{ad}
质量分数/%	25.95	3.73	25.28	3.83	1.23

1.2 主要仪器

实验所用仪器有 SK-G05143 型真空/气氛管式电炉;气体浮子流量控制系统;DTY-5B 型超级智能恒温循环器;循环水式多用真空泵;PL203 型电子精密天平;RE-52AA 型旋转蒸发器;DQM-04L 型变频单行星式球磨机;Tracemass 2000 气相色谱质谱联用仪(美国热电公司);101-0 电热鼓风干燥箱;同步热分析仪,德国 NETZSCH 生产;PE2400 SERIES II 元素分析仪,美国 PerkinElmer 公司生产;D8-FOCUS 型 X 射线衍射仪,德国布鲁克公司生产。

1.3 实验方法

1.3.1 催化剂的制备

(1) CuO 的制备

称取 1.6 g CuSO₄ 和 0.4 g NaOH,分别向其中加入去离子水配成 100 mL 溶液。取所配 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液 50 mL,与 50 mL 无水乙醇充分混合,在室温下充分搅拌,同时缓慢逐滴加入 0.1 mol/L CuSO₄ 溶液,随着 CuSO₄ 的滴加,溶液中有蓝色絮状沉淀生成,且沉淀颜色逐渐加深接近于黑色,此时停止滴加,陈化 30 min 后进行抽滤,在 60℃ 下干燥 2 h,再于 400℃ 煅烧 1 h,最后得到干燥的氧化铜粉末。

(2) CuO/剩余污泥复合催化剂的制备

热解后污泥残渣表面结构粗糙,孔隙结构不规则,故可采用混合法制备复合催化剂。取氧化铜粉末与热解后污泥粉末按一定质量比混合,在球磨机

内研磨混合,使得氧化铜粉末与热解后污泥粉末充分混合,最后得到 CuO/剩余污泥复合催化剂。

1.3.2 污泥低温催化热解实验

选用一系列铜盐(CuCO₃、Cu(NO₃)₂、CuCl₂ 及 CuO/剩余污泥)为污泥低温催化热解催化剂。将一定质量的催化剂(以质量比分别为 1%、2%、5% 添加)与干燥后污泥按一定质量比混合进行热解,依据不同催化剂种类及其用量对 DTG 曲线及油产品种类和产率的影响,考察低温催化热解的最佳催化剂种类及用量^[14]。

1.3.3 油产品分析

油产品的成分分析采用气相色谱质谱联用仪(美国热电公司 Tracemass 2000 型)进行定量定性分析。取污泥粉末热解后得到的油状产物 1 mL,用约 50 倍丙酮作溶剂,在超声波震荡条件下进行溶解,稀释为无黏稠度的无色溶液^[15],然后经过 2~4 μm 微孔滤膜进行过滤,得澄清透明溶液,利用气相色谱质谱联用仪分析油产品成分组成。

2 结果与讨论

2.1 污泥热解反应工艺条件的确定

以污泥粉末为样本,热重曲线为参考,确定热解过程中有机质挥发反应温度范围,采用程序升温管式炉煅烧,按照设定好的升温程序进行升温热解,以有机质产率的高低来确定热解温度和热解停留时间^[17]。

未添加催化剂及添加催化剂后污泥样品的 TG 和 DTG 曲线如图 1 所示。

由图 1(a) 可以看出,污泥原样在 270℃ 和 330℃ 有明显失重,在 270℃ 时的热化学转化反应主要是污泥中脂肪族化合物的转化,此类化合物沸点较低,其转化形式主要为蒸汽;而 330℃ 时主要发生的是蛋白质转化与糖类化合物的转化,主要反应为肽键的断裂、基因转移变性及支链断裂等;在 100~200℃ 之间样品失重是由于污泥粉末中毛细结合水、表面吸附水及间隙水的进一步挥发造成,含碳物质主要在 200~540℃ 发生转化,至 540℃ 基本完成^[18]。由图 1(b)~图 1(e) 中可以看出,加入等量催化剂后污泥热解反应向低温区移动,在 200℃ 之前出现明显失重,且最大失重率对应反应温度略有前移,说明催化剂的添加能够促进污泥低温热解,使大分子有机物在更低温度时发生断裂^[19],有利于污泥低温热解反应的发生^[20]。根据热重谱图设定升温程序如表 2 所示。

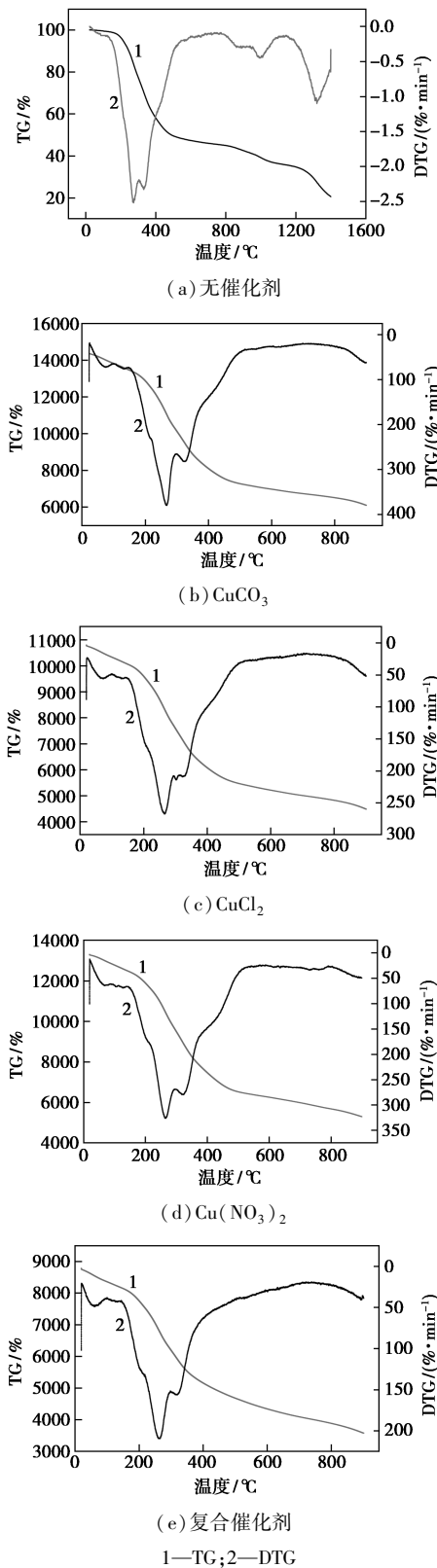


图1 TG和DTG曲线

表2 管式程序升温炉程序设定

升温程序/°C	0~200	200~270	270~270	270~330	330~330	330~540
升温时间/min	40	14	90	12	60	42

2.2 铜系化合物对污水污泥催化热解的作用

选取一系列铜盐及其负载型化合物为催化剂, 各类催化剂催化效率如表3所示。

表3 各催化剂对污泥低温催化热解催化效率

催化剂种类	质量分数/%			
	0	1	2	5
CuCO ₃	20.36	23.11	26.68	22.86
Cu(NO ₃) ₂	20.36	22.83	22.66	25.86
CuCl ₂	20.36	23.72	24.25	26.60
CuO/剩余污泥复合催化剂	20.36	22.77	27.42	23.55

由表3可以看出,与空白样对比,各催化剂的添加均能使污泥热解有机质产率有所提高,且复合催化剂有机质产率最高,CuCO₃次之。综合催化剂的加入对最大失重率、污泥热解产油率及向低温区移动的影响,得到4种催化剂对污泥低温催化热解催化效果大小依次为:CuO/剩余污泥复合催化剂>CuCO₃>Cu(NO₃)₂>CuCl₂。

2.3 催化剂的表征

2.3.1 X射线衍射分析

CuO的XRD衍射谱图如图2所示。通过与CuO的标准XRD谱图比较,样品焙烧完全,所得产品为氧化铜;实验样品结晶完整,皆为单斜晶系,在2θ为35~40°之间有2个明显尖峰,表明样品具有良好的尖晶型结构。

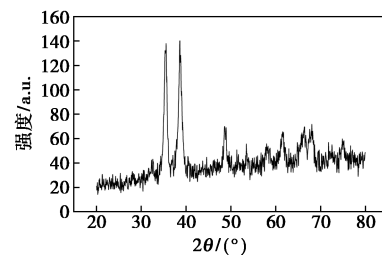


图2 CuO的XRD谱图

2.3.2 氮气吸附脱附

利用N₂物理吸附脱附测得CuO和CuO/剩余污泥复合材料的等温曲线及孔径分布如图3、图4所示。由图3、图4可以看出,CuO属于IV型等温曲线,具有H2型回滞环,该IV型等温曲线的最后一段再次凸起,且中间段出现吸附回滞环,对应的是多孔吸附剂出现毛细凝聚体系,且在中等相对压力,由于毛细凝聚的发生,等温线上升的较快,中孔毛细凝聚填满后,如果吸附剂还有大孔径的孔或者吸附质分子相互作用强,继续吸附多层分子,吸附等温线继续上升,且吸附等温线上有饱和吸附平台,反应孔径

分布比较均匀。CuO/剩余污泥复合材料属于Ⅲ型等温线,具有 H3 型回滞环,该等温线下凹且没有拐点,吸附气体量随组分分压增加而上升,其等温线下凹是由于吸附质分子间的相互作用比吸附质与吸附剂之间的强,故随着吸附过程的进行,吸附出现自加速现象,吸附层数也不受限制,且吸附等温线上没有明显的饱和吸附平台,表面孔径结构不规整。

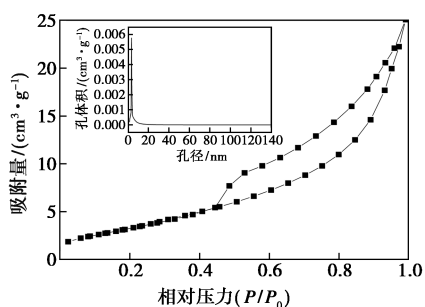


图 3 CuO 等温吸附曲线和孔径分布

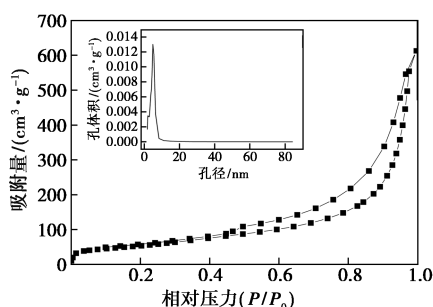


图 4 复合催化剂等温吸附曲线和孔径分布

CuO 及复合催化剂的氮气吸附脱附表征结果如表 4 所示。

表 4 CuO 及复合催化剂物理吸附测试结果

	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/ nm	晶粒尺寸/ nm	p/p_0
CuO	82.46	0.08432	68.80	64.70	0.9916
复合催化剂	213.102	0.762	12.76	36.21	0.99931

由表 4 可以看出,所制备的复合催化剂的比表面积与孔径分布均大于单一催化剂,因此可以为反应物分子提供更多活性位点,具有较好催化活性。

2.3.3 扫描电子显微镜

(1) CuO 的 SEM 分析

不同放大倍数 CuO 的 SEM 图如图 5 所示,从图 5(a)中可以看出,在放大 100 k 倍的 CuO 的整体形貌呈不规则颗粒状,局部颗粒有团聚现象,颗粒间有大量空隙;由图 5(b)可以看出,CuO 颗粒形状呈不规则块状,颗粒之间无团聚,颗粒度在 5~6 μm CuO 表面不光滑且呈一定的膨松状。

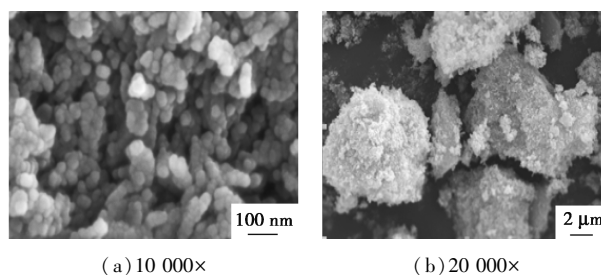


图 5 不同放大倍率下 CuO 的 SEM 图

(2) 剩余污泥的 SEM 分析

不同放大倍数的污泥残渣的 SEM 图如图 6 所示。

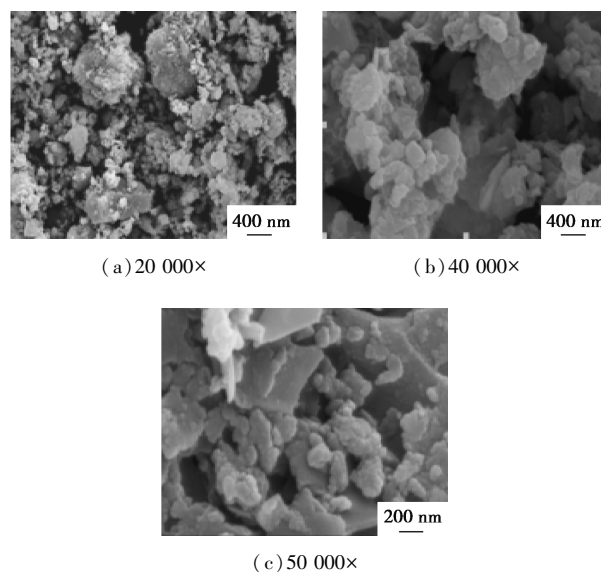


图 6 不同放大倍数污泥残渣的 SEM 图

从图 6(a)中可以看出,污泥残渣表面不光滑,会出现团聚,而且颗粒与颗粒之间有很大的不规则间隙,可以容纳其他物质颗粒。由图 6(b)可以看出,污泥残渣孔径间隙大小不一、比较随意。从图 6(c)中可以看出,虽然污泥残渣表面会出现团聚现象,但污泥经过热解后,产物油消失,在表面团聚得十分疏松,不像之前污泥原样黏稠,而且污泥残渣一般多为片状。

(3) CuO 负载剩余污泥的 SEM 分析

不同放大倍数的复合催化剂 SEM 图如图 7 所示。

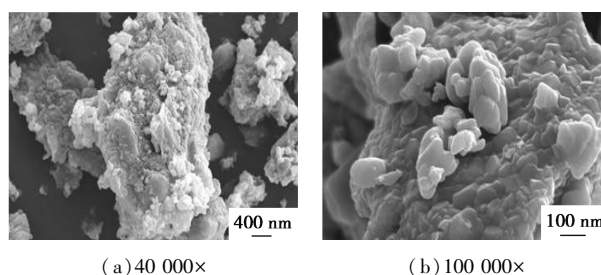


图 7 不同放大倍数复合催化剂的 SEM 图

从图7(a)中可以看出,以污泥残渣为背景,CuO附着在剩余污泥残渣表面,使其表面颗粒间隙缩小。从图7(b)中可以看出,形貌不规则的CuO附着在剩余污泥残渣的表面和空隙中。采用混合法使其充分混合,在催化过程中发挥不一样的作用。

2.3.4 油品分析

不同铜盐及其金属氧化物负载剩余污泥作为催化剂时污泥热解油产品性状相似,均为深褐色黏稠油状液体,具有刺激性气味,还伴随少量深褐色固体。将污泥样品热解后得到的产物油用丙酮作为溶剂将其溶解、稀释,以气相色谱质谱联用仪为测试手段,定性定量分析优化产品。利用GC/MC分析得到的油产品总离子谱图对其化合物解析,根据谱图库对照与保留值分析双重认定的方法,确定油产品成分主要包括苯的同系物、醇类、酚类、硬脂酸脂和酰胺等。具体油品种类及质量分数如表5所示。

表5 油产品成分质量分数

组分名称	分子式	分子质量	质量分数/%
9-十八碳烯酰胺	C ₁₈ H ₃₅ NO	281	4.33
二十烷腈	C ₂₀ H ₃₉ N	293	9.64
9-十六烯酸	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	254	2.61
己腈	C ₁₆ H ₃₁ N	237	2.17
1-十二烷醇	C ₁₅ H ₃₂ O	228	4.63
1,7,11-三甲基氮茛-3-辛烯	C ₈ H ₇ N	117	7.44
4-(甲基)-1-酮	C ₉ H ₁₇ O	141	51.69
2,2,6,6-四甲基-4-哌啶酮	C ₉ H ₁₇ NO	155	11.66

3 结论

(1)由热重分析及油产品产率可知,3种铜盐及氧化铜负载剩余污泥对污泥的低温催化热解均有催化作用,其催化作用大小顺序为:复合催化剂>CuCO₃>Cu(NO₃)₂>CuCl₂,当添加等量催化剂时,复合催化剂催化效果最好。

(2)对所制备催化剂进行XRD、物理吸附和扫描电镜分析发现,催化剂晶形良好、形貌均一。通过混合法得到的复合催化剂,使污泥残渣颗粒的间隙变小,对污泥低温热解提取有机质起到一定的催化效果。在污泥低温催化热解实验中,当氧化铜负载剩余污泥的质量分数为2%时,其产油率最高可达27.72%。

(3)通过GC/MS对污泥热解后产品油进行分析发现,不同铜化合物类催化剂对油品成分影响不

大,其热解油主要有单环芳烃、脂肪族化合物、含氧有机化合物、含氮化合物、含硫化合物、含氮的杂环化合物和多环芳烃化合物等。

参考文献

- [1] Ren J, Liang H, Chan F T S. Urban sewage sludge, sustainability, and transition for Eco-City: Multi-criteria sustainability assessment of technologies based on best-worst method[J]. *Technological Forecasting & Social Change*, 2017, 116: 29-39.
- [2] Cao Y, Pawlowski, Artur. Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: Brief overview and energy efficiency assessment[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(3): 1657-1665.
- [3] Keller N, Rebmann G, Keller V. Catalysts, mechanisms and industrial processes for the dimethylcarbonate synthesis[J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2010, 317(1): 1-18.
- [4] Hall J E. Alternative uses for sewage sludge[M]. *Alternative Uses for Sewage Sludge*; Pergamon Press, 1991.
- [5] Izhar S, Uehara S, Yoshida N, et al. Hydrodenitrogenation of fast pyrolysis bio-oil derived from sewage sludge on NiMo/Al₂O₃ sulfide catalyst[J]. *Fuel Processing Technology*, 2012, 101(22): 10-15.
- [6] Ahmad T, Ahmad K, Alam M. Characterization of water treatment plant's sludge and its safe disposal options[J]. *Procedia Environmental Sciences*, 2016, 35: 950-955.
- [7] Barber W P F. Influence of wastewater treatment on sludge production and processing[J]. *Water & Environment Journal*, 2014, 28(1): 1-10.
- [8] Peng J. Editorial: BTJ-looking back to look ahead[J]. *Biotechnology Journal*, 2012, 7(1): 2-3.
- [9] Jiang D L, Ni G W. Treatment and disposal of municipal sewage sludge and its resources utilization as construction material[J]. *Advanced Materials Research*, 2011, 194-196: 2061-2064.
- [10] Ailincăi C, Jitoreanu G, Bucur D, et al. Soil quality and crop yields, after utilization of sewage sludge on agricultural land, in the Moldavián plain, Romania[J]. *Cercetari Agronomice in Moldova*, 2012, 45(1): 5-18.
- [11] Zhang H Y, Yang B, Zhang G W, et al. Sewage sludge as barrier material for heavy metals in waste landfill[J]. *Archives of Environmental Protection*, 2016, 42(2): 52-58.
- [12] Atienza-Martinez M, Rubio I, Fonts I, et al. Effect of torrefaction on the catalytic post-treatment of sewage sludge pyrolysis vapors using γ -Al₂O₃[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308: 264-274.
- [13] Fytli D, Zabaniotou A. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods—A review[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(1): 116-140.
- [14] Khiari B, Marias F, Zagrouba F, et al. Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station[J]. *Desalination*, 2004, 167(1): 39-47.

(下转第139页)

Cr(VI) 吸附行为。该工作不仅为 WPCB 中非金属组分的回收利用提供新的途径、减轻环境负担,而且为污水处理提供了一种高效吸附剂。

1 试剂与仪器

1.1 试剂

WPCB 非金属粉末, 苏常州翔宇资源再生科技有限公司生产; 氢氧化钠、六水合三氯化铁、乙醇, 国药集团上海化学试剂有限公司生产。

1.2 仪器

管式炉, GSL-11100X 型, 合肥科晶生产; 氮气吸附脱附分析仪, Quadrasorb SI 型, 美国康塔生产; 傅里叶变换红外光谱, Nexus 470 型, 美国 Nicolet 公司生产; X 射线扫描衍射仪 (XRD), Rigaku D/MAX-2550VB/PC 型, 日本生产。

2 实验方法

2.1 磁性多孔炭的制备

磁性多孔炭的制备工艺如图 1 所示。该工艺分活化和磁化 2 个步骤。

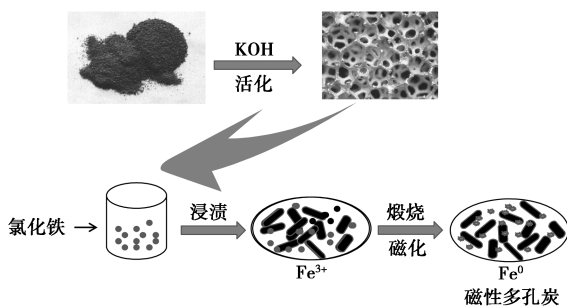


图 1 磁性多孔炭制备工艺

活化: 将炭化后的 WPCB 中非金属部分与 KOH 分别以 1:3 的质量比例研磨混合均匀, 放置管式炉中于 800℃ 活化 3 h, 冷却到室温后取出样品, 用蒸

馏水加热洗涤至中性, 过滤, 干燥。最终得到的产品命名为 PB800-3。

磁化: 分别称取 0.135 15、0.270 3 g 和 0.405 45 g 六水合三氯化铁于烧杯中, 加入 20 mL 乙醇溶解配制成 0.5、1.0 mmol 和 1.5 mmol 的氯化铁, 然后在溶液中分别加入 0.2 g PB800-3, 混合均匀, 将其放入 40℃ 烘箱中, 待乙醇蒸干后取出, 置于管式炉中, 在氮气的保护下以 3℃/min 的升温速率升至 800℃, 保温 2 h, 冷却到常温后取出, 用去离子水洗涤, 过滤, 在 80℃ 下干燥。所得样品命名为 PB800-3-0.5ZVI、PB800-3-1.0ZVI、PB800-3-1.5ZVI。

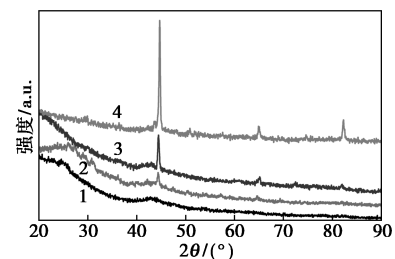
2.2 磁性多孔炭吸附性能的评价

称取定量磁性多孔炭材料于 50 mL 质量浓度为 100 mg/L 的 Cr(VI) 溶液中, 在室温下搅拌一定时间后离心分离, 取清液测其剩余浓度, Cr(VI) 浓度用二苯碳酰二肼分光光度法测定, 以最大吸光度为纵坐标, 浓度为横坐标作标准曲线, 再通过标准曲线计算磁性多孔炭对 Cr(VI) 的吸附行为。

3 结果与分析

3.1 不同铁负载量的磁性多孔材料 XRD 表征

不同铁负载量的磁性多孔材料 XRD 谱图如图 2 所示。



1—PB800-3; 2—PB800-3-0.5ZVI; 3—PB800-3-1.0ZVI; 4—PB800-3-1.5ZVI

图 2 不同载铁量磁性多孔炭 XRD 图

(上接第 137 页)

[15] Hu J, Yang X, Shao L, et al. Effect of alkali treatment on heavy metals adsorption capacity of sewage sludge[J]. Journal of Geoscience & Environment Protection, 2015, 3: 115-120.

[16] Jin Y, Zheng X, Chu X, et al. Oil Recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (27): 9213-9217.

[17] Bertanza G, Canato M, Heimersson S, et al. Techno-economic and environmental assessment of sewage sludge wet oxidation[J]. Environmental Science & Pollution Research, 2015, 22 (10): 7327-7338.

[18] Bennamoun L, Chen Z, Afzal M T. Microwave drying of wastewater sludge: Experimental and modeling study[J]. Drying Technology, 2016, 34 (2): 235-243.

[19] Hao X D, Wang Q L, Zhu J Y, et al. Microbiological endogenous processes in biological wastewater treatment systems[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2010, 40 (3): 239-265.

[20] Hu M, Wang X H, Wen X H, et al. Microbial community structures in different wastewater treatment plants as revealed by 454-pyrosequencing analysis[J]. Bioresource Technology, 2012, 117: 72-79.

[21] Ahmad T, Ahmad K, Alam M. Characterization of water treatment plant's sludge and its safe disposal options[J]. Procedia Environmental Sciences, 2016, 35: 950-955. ■