

不同预处理方法强化剩余污泥厌氧发酵产酸研究进展

崔鹏¹, 池淑珍², 张达³, 程伯夷^{3,*}, 林青山⁴, 王宗平³, 郭刚³

(1. 中冶南方都市环保工程技术股份有限公司, 湖北 武汉 430065; 2. 湖北省

生态环境科学研究院(省生态环境工程评估中心), 湖北 武汉 430072; 3. 华中科技大学环境科学与工程学院, 湖北 武汉 430074; 4. 重庆文理学院 化学与环境工程学院, 重庆 402160)

摘要: 我国剩余污泥产量巨大, 处理成本高、难度大, 在能源需求持续增长和“双碳”背景下, 对其进行资源化利用意义重大。厌氧发酵作为一种“废弃物转化为能量”的技术, 可实现剩余污泥(WAS)高效资源化利用, 如生产市场价值高、应用范围广的短链脂肪酸(SCFAs)。受限于剩余污泥水解效率低、生物降解性差, 研究者通常采用预处理以提高厌氧发酵效率。然而, 现有研究主要关注厌氧发酵效能, 对不同预处理促进剩余污泥厌氧发酵产酸的机理及优化调控手段等缺乏系统性梳理和探讨。因此, 系统分析了不同预处理手段(物理法、化学法和生物法)促进污泥厌氧发酵产酸效能及相关机理, 讨论了 pH、温度、固体停留时间、有机负荷率、反应器类型等关键工艺参数对剩余污泥厌氧发酵的影响, 并从环境与经济角度对剩余污泥厌氧发酵技术进行展望, 以为污泥高效资源化处理提供参考。

关键词: 剩余污泥; 厌氧发酵; 短链脂肪酸; 预处理; 机理研究

中图分类号: X705

文献标识码: A

Progress of investigation on different enhanced pretreatments for anaerobic fermentation of waste activated sludge to produce acids

CUI Peng¹, CHI Shuzhen², ZHANG Da³, CHENG Boyi^{3,*}

LIN Qingshan⁴, WANG Zongping³, GUO Gang³

(1. *China City Environment Protection Engineering Limited Company, Wuhan 430065, China;*

2. *Provincial Eco-Environmental Engineering Evaluation Center, Hubei Academy of Eco-Environmental Sciences,*

Wuhan 430072, China; 3. *School of Environmental Science and Engineering, University of Huazhong*

University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 4. *College of Chemistry and Environmental*

Engineering, University of Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing 402160, China)

Abstract: The production of waste activated sludge (WAS) in China is substantial, leading to high disposal costs and difficulties. The utilization of its resources holds significant importance, especially in the context of escalating energy demand and "Dual Carbon Goals". As a "waste-to-energy" technology, anaerobic fermentation facilitates the recovery of resources from WAS, including the production of short-chain fatty acids (SCFAs) that possess high market value and wide-ranging applications. Due to WAS's low hydrolysis efficiency and poor biodegradability, researchers commonly employ pretreatment methods to enhance anaerobic fermentation efficiency. However, existing studies primarily focus on the efficiency of acidogenic fermentation, lacking a systematic analysis of the underlying mechanisms and optimal regulatory methods to increase SCFAs yield through various pretreatment approaches. Therefore, this study systematically analyzes the efficiency and underlying mechanisms of enhanced SCFAs production from sludge anaerobic fermentation using different pretreatment methods (physical,

收稿日期: 2024-06-26

修回日期: 2024-07-31

DOI: 10.20078/j.eep.20240805

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2023YFC3207203, 2023YFC3207404); 湖北省重点研发计划资助项目(2022BCA065)

作者简介: 崔鹏(1987—), 男, 湖北利川人, 高级工程师, 主要研究方向为钢铁工业焦化废水处理技术研究。E-mail: cuipeng@ccepc.com

通讯作者: 程伯夷(1993—), 男, 湖北咸宁人, 博士研究生, 主要研究方向为污泥资源化。E-mail: d202081161@hust.edu.cn

chemical, and biological). It discusses the effects of key process parameters such as pH, temperature, solid residence time, organic load rate, and reactor type on the anaerobic fermentation of WAS, and predicts the environmental and economic aspects of WAS anaerobic fermentation. This work aims to provide a reference for efficient sludge resource management.

Keywords: Waste activated sludge; Anaerobic fermentation; Short-chain fatty acids; Pretreatment; Mechanism study

0 引言

党的十八大以来,党中央将生态文明建设和生态环境保护摆在治国理政的突出位置,对固体废物污染防治工作重视程度前所未有。剩余污泥(WAS)作为一种典型的城市固体废物,是污水处理过程中产生的半固体残留物^[1]。据住房和城乡建设部统计,2022年度我国产生了1 370万t干污泥。同时,国家发展改革委在《污泥无害化处理与资源化利用实施方案》中提出,2025年全国城市污泥无害化处置率达到90%以上。剩余污泥由复杂的多介质组成,主要包括有机成分(蛋白质、多糖、腐殖酸等)、无机物和有毒有害成分(如新兴污染物、重金属、致病菌等),具有“资源”和“污染”的双重属性^[1-2]。若处理不当,将会造成潜在污染和资源浪费。

目前,剩余污泥的主要处置方法包括焚烧、土地利用、卫生填埋、用作建筑材料和厌氧发酵^[3]。然而,以上方法仍存不足,比如,焚烧可能造成温室气体加剧排放,土地利用受限于污泥中重金属毒性,填埋需要空间等问题。与上述技术相比,厌氧发酵是污水处理厂处理剩余污泥较有前景的方法,也是从中获取能量最有效的方式之一^[4-5]。厌氧发酵不仅可以实现剩余污泥减量化、稳定化,还可回收高价值产物短链脂肪酸(SCFAs)^[6]。SCFAs市场价值高、市场需求大(表1)、应用范畴广阔,如用作生产酯、防腐剂、生物塑料和生物能源的原料,用作城市污水处理厂生物处理单元脱氮除磷的碳源^[7]。然而,由于胞外聚合物(EPS)和细胞壁的“包封”作用限制了剩余污泥中溶解性有机质被产酸菌利用以及产甲烷菌消耗SCFAs的过程,传统的污泥厌氧发酵产酸效率低,这限制了污泥厌氧发酵技术的应用和推广^[8]。因此,研究人员采用了不同的策略,包括物理法、化学法、生物法和联合法等破坏污泥EPS和促进细胞裂解以改善有机质溶出,同时改变产甲烷菌与产酸菌之间的竞争优势,以创造有利于厌氧发酵产酸的生

态环境。然而,现有文献大多局限于报道不同预处理促进厌氧发酵的效能研究,缺乏对预处理促进剩余污泥厌氧发酵产酸的机理以及优化调控手段的系统性梳理和探讨。因此,本文总结了不同预处理对剩余污泥厌氧发酵产酸的影响,同时梳理了预处理强化剩余污泥厌氧发酵的作用机制,并对预处理强化剩余污泥厌氧发酵产酸研究方向进行了展望。

表1 短链脂肪酸理化性质和市场数据^[9-10]

Table 1 SCFAs physicochemical property and market data^[9-10]

种类	密度/ (g · cm ⁻³)	沸点/ ℃	pK _a	市场均价/ (\$ · kg ⁻¹)	全球市场产 量/(Mt · a ⁻¹)
乙酸	1.05	117.9	4.76	0.600	7.0
丙酸	0.99	141.1	4.88	2.000	1.8
异丁酸	0.95	154.4	4.84	3.210	—
正丁酸	0.96	163.7	4.82	2.163	0.3
异戊酸	0.93	176.5	4.77	3.387	—
正戊酸	0.94	186.1	4.84	4.251	—

注:pK_a为酸解离常数。

1 不同预处理方法强化剩余污泥厌氧发酵研究进展

1.1 物理法

物理法处理污泥主要包括超声、微波、辐射、热处理和冻融法等,主要借助能量输入,破坏污泥絮体,改善有机质溶出(图1)。其中,超声、微波和辐射法处理效果好、操作简单、无二次污染,但成本高、设备需求高等困境限制了其工业化应用。热预处理法,是一种高效促进污泥有机质溶出的手段,已被广泛用于预处理污泥促进厌氧发酵产酸。比如,热处理(70℃)能高效促进蛋白质、多糖等有机质溶出,促使SCFAs产量(177 mg COD/g VSS)较空白组提升8.3倍^[11]。同时,热处理联合其他方法,如热-碱法、热-过硫酸盐法、热-高铁酸钾法等方式也得到了广泛关注(表2)。实际运行工艺参数需要考虑能耗成本、仪器承受能力等多方面因素。

表 2 热处理及其联合法促进污泥厌氧发酵产酸

Table 2 Heat treatment and its integrated approach to enhance SCFAs from sludge anaerobic fermentation

热预处理条件	SCFAs 产量/ (g COD · g ⁻¹ VSS)	较对照组 提升/倍	参考文献
70 °C	0.177	8.30	[9]
67.4 °C + 0.12 g CaO ₂ /g VSS	0.337	6.84	[12]
55 °C + 0.3 mmol/L PDS/g TSS	0.360	1.10	[13]
55 °C + 0.1 g PF/g TSS	0.287	51.60	[14]

注:TSS 为总悬浮固体;VSS 为挥发性悬浮固体;PDS 为过二硫酸盐;PF 为高铁酸钾。

1.2 化学法

常见的化学法主要包括酸碱、氧化剂/消毒剂、铁、电化学预处理、表面活性剂、游离亚硝酸/游离氨、脱水剂/絮凝剂、络合剂、离子交换树脂和盐类物质等(图 1)。

(1) 酸碱预处理

污泥酸性厌氧发酵适宜的 pH 范围为 5.0~6.0,碱性发酵最适 pH 为 9.0~10.0^[15-16],且碱预处理发酵产酸较酸预处理效果更好。碱处理引起羧基电离,使 EPS 层与微生物细胞产生强烈的排斥作用,从而促进污泥絮体解体^[17],同时碱性发酵环境可抑制产甲烷菌生长,为 SCFAs 积累创造条件。常用的碱试剂包括 NaOH、KOH、CaO 和 CaO₂等。比如,LI 等^[18]首次利用 CaO₂处理剩余

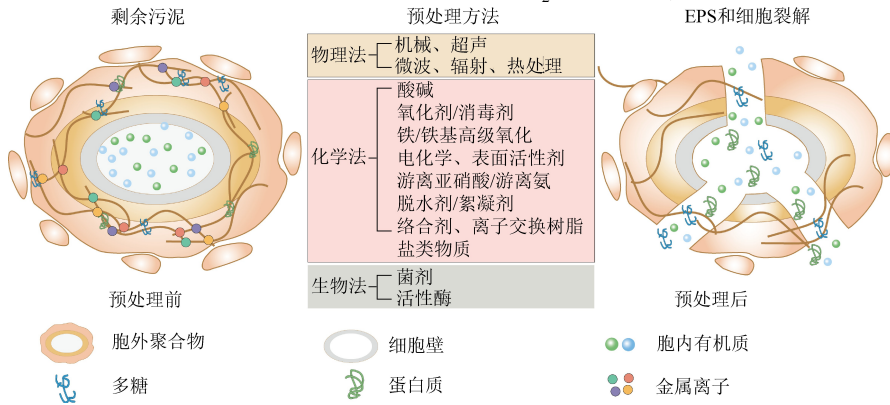


图 1 不同预处理方法促进污泥裂解示意图

Fig. 1 Sketch of different pretreatment methods for enhancing sludge disintegration

污泥进行厌氧发酵,相比对照组,投加 0.2 g CaO₂/g VSS 处理,SCFAs 产量增加了 3.9 倍,乙酸占比由 45.1%增至 60.2%。同时,碱联合其他预处理手段,如碱-热法、碱-超声法、碱-表面活性剂法、碱-铁盐法及碱-水解酶法等联合法被证实能高效促进污泥厌氧发酵产酸(表 3)。值得注意的是,碱

表 3 碱处理及其联合法促进污泥厌氧发酵产酸

Table 3 Alkaline treatment and its integrated approach to enhance SCFAs from sludge anaerobic fermentation

碱预处理条件	SCFAs 产量/ (g COD · g ⁻¹ VSS)	较对照组 提升/倍	参考文献
pH 10	0.180	—	[20]
pH 10+0.2 g 鼠李糖脂/g TSS	0.304	3.47	[21]
pH 10+5% 碱性水解酶	0.529	4.61	[22]
pH 10+28 mg Fe(VI)/g TSS	0.382	5.40	[23]

预处理虽能高效促进 SCFAs 生成和积累,但由于剩余污泥本身具有较强的缓冲性能,碱处理并不意味着药剂投量大,也给后续 SCFAs 的分离提纯增加了困难^[19]。

(2) 氧化剂/消毒剂

基于过硫酸盐(PS)/过碳酸盐(PC)的高级氧化技术改善污泥厌氧发酵也引起广泛关注,其主要原理是通过产生强氧化性自由基(如 SO₄^{·-}、·OH)促进污泥 EPS 和细胞裂解,加速污泥有机质溶出,为产酸菌提供充足的发酵基质。例如,YANG 等^[24]向厌氧罐中添加 0.09 g 过一硫酸盐/g TSS,SCFAs 产量由 29.69 mg COD/g VSS(对照组)增至 311.67 mg COD/g VSS,相关机理指出,¹O₂、SO₄^{·-}和·OH等活性氧物种导致污泥分解和细胞裂解,其对 SCFAs 生成的贡献遵循¹O₂>SO₄^{·-}>·OH规律。WANG 等^[25]利用 0.2 g 过碳酸钠/g TSS处理污泥,发现 CO₃^{·-}和·O₂是促成 SCFAs

生成的主要贡献者,发酵 4 d 时 SCFAs 最高产量为 1 605.7 mg COD/L。其他氧化剂,如 KMnO_4 应用于处理剩余污泥厌氧发酵产酸亦有研究^[26]。此外,类似于氧化剂,消毒剂(如聚六亚甲基胍、二氯异氰尿酸盐)具有强氧化性,可加速污泥 EPS 裂解和胞内有机质释放,其应用于污泥厌氧发酵领域也有报道^[27-28]。需要注意的是,诸如 KMnO_4 和二氯异氰尿酸盐这种自身具有毒性的氧化剂,可能阻碍后续 SCFAs 的提纯以及进一步利用,同时对环境造成不利影响,应格外注意使用该类氧化剂后的污泥处理。

(3) 铁/铁基高级氧化

已有大量研究利用不同形态的铁,包括零价铁(ZVI)、铁氧化物(如 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-FeOOH}$)、 Fe(II)/Fe(III) 盐(如 FeCl_2 、 FeCl_3 、 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)和高铁酸盐(PF),预处理剩余污泥厌氧发酵产酸。ZVI 能促进污泥的溶解和水解,然而单独投加 ZVI 通常难以抑制产甲烷菌活性,因此,研究者通常采用 ZVI 联合 2-溴乙烷磺酸钠

(BES)预处理以达成厌氧发酵剩余污泥以高效积累 SCFAs 的目标^[29]。投加铁氧化物和/或铁盐能够富集铁还原菌(IRB),后者通过异化铁还原作用促进分解污泥中复杂有机质^[30],从而为产酸菌提供更多的可生物降解性底物,进而促进 SCFAs 生成^[31]。PF 预处理污泥厌氧发酵产 SCFAs 已屡见报道,PF 较强的氧化性可破坏污泥絮体结构,从而加速溶解性有机质溶出(图 2)。比如,LI 等^[32]研究指出,剩余污泥厌氧发酵体系中 PF 最优投加量为 0.5 g $\text{Fe(VI)}/\text{g VSS}$,此条件下 SCFAs 产量较对照组提高了近 5 倍。此外,基于铁的高级氧化技术(如 ZVI/PS、 Fe^{2+}/PS 、 Fe^{2+}/PC 、 $\text{Fe}^{2+}/$ 过氧乙酸和 PF/PS)用于剩余污泥厌氧发酵领域也被广泛报道^[33-34]。不可避免地,投加铁会增加污泥发酵体系的总固体含量,同时造成 Fe 盐沉淀,这使得后续发酵污泥处理难度增大,增加对环境的潜在风险^[35]。因此,后续有必要研发高效可回收的铁载体材料,促进铁循环利用或原位生成,以满足污泥“双碳”处理的需求。

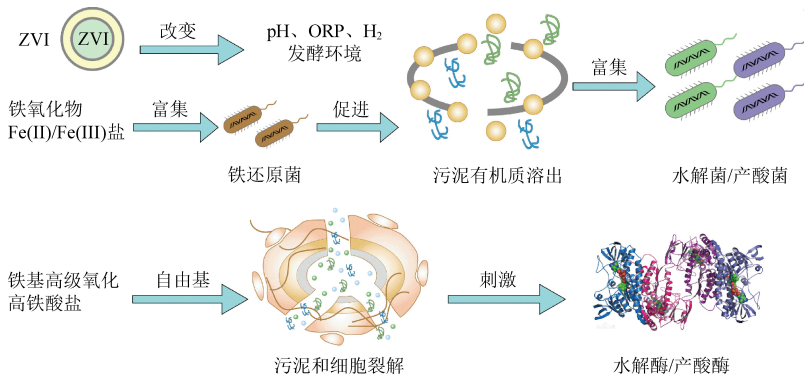


图 2 铁/铁基高级氧化促进污泥厌氧发酵示意图

Fig. 2 Schematic diagram of iron/iron-based advanced oxidation for enhancing sludge anaerobic fermentation

(4) 电化学预处理

电化学预处理剩余污泥厌氧发酵产酸是近年来发展的新型技术,其原理是产生电氧化物质(如氯氧化物和 $^1\text{O}_2$)攻击 EPS 和污泥细胞,释放更多的可生物降解性有机质,为产酸菌创造更好的生态位环境,同时抑制产甲烷菌消耗 SCFAs,从而促进其生成和积累^[36-37]。研究指出,采用 NaCl 为电解质,电流强度设定为 1 A、电化学预处理 60 min 时,可有效破坏污泥细胞结构,溶解性化学需氧量(SCOD)含量较对照组提升 238.7%,发酵第 9 天时的 SCFAs 产量(2 625.8 mg COD/L)提高 51.6%^[38]。电化学预处理污泥厌氧发酵具有效率高、免药剂等优势^[39],后续有必要开展规模化实验以验证该技术的实际运用潜能。

(5) 表面活性剂

表面活性剂(如烷基葡萄糖苷、十二烷基苯磺酸钠、槐糖脂、鼠李糖脂等)预处理剩余污泥促进厌氧发酵产酸已有较多报道。其原理是表面活性剂通过降低发酵液和污泥间的界面张力,增大细胞壁的通透性,降低胞内产物的相互作用,从而促进污泥中有机质溶出。比如,LUO 等^[40]向污泥投加 0.3 g 烷基葡萄糖苷/g TSS,平衡了污泥 C/N 比,同时促进了污泥水解和产酸步骤,从而大大提高了 SCFAs 产量,尤其是丙酸生成。同样,XU 等^[41]利用 0.1 g 鼠李糖脂/g TSS 处理污泥,加快了有机质转化速率,同时降低了发酵 pH,为产酸菌创造了更具优势的发酵环境,相应地,SCFAs 产量从 (50.5 ± 4.9) mg COD/g VSS 增至 (246.2 ± 7.5) mg

COD/g VSS。“双碳”背景下,某些表面活性剂因不易降解而对环境造成潜在负面影响,因此,应选用易降解或环境友好型表面活性剂处理污泥。

(6) 游离亚硝酸/游离氨

近年来,游离亚硝酸(FNA)和/或游离氨(FN)处理污泥进行发酵产酸被广泛报道。FNA预处理污泥造成EPS解体,同时其可渗入污泥细胞内造成细胞裂解,提高水解酶和产酸酶活性,从而促成了SCFAs生成和积累^[42]。根据化学平衡方程 $\text{HNO}_2 \leftrightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}^+$ ($\text{pK}_a = 3.15$),生成FNA需要亚硝酸盐和酸,其中亚硝酸盐可通过富氮流的生物硝化池分离获得。然而,为使污泥酸化至pH接近5,需要高达1~2 mol/kg VS的盐酸^[43],这意味着增加该技术成本。此外,生成FN需要碱性环境。基于此,ZHANG等^[44]利用碱性环境生成FN,通过穿透胞壁效应强化小分子有机质溶出,获得的SCFAs产量达267.2 mg COD/g VSS,为对照组的3.2倍。需要指出的是,尽管FNA/FN处理能促进SCFAs生成,但氮元素的引入可能导致SCFAs中C/N比过低(如BOD/TKN<4),从而无法用作碳源以满足污水厂生物脱氮除磷工艺正常运行的需求。

(7) 脱水剂/絮凝剂

以聚合氯化铝(PAC)、聚合氯化铁(PFC)、阳离子聚丙烯酰胺(cPAM)、核聚糖为代表的脱水剂广泛分布于剩余污泥中。文献指出,传统的PAC和PAM主要是通过电荷中和和/或桥接作用来絮凝污泥,从而抑制污泥中有机物释放^[45]。比如,投加67~270 mg/g PAC处理污泥抑制了蛋白质和多糖溶出,相应的SCFAs产量降低了15%~30%^[46]。生物脱水剂可与有机组分相互作用,改变EPS的物理化学特性,从而影响污泥发酵效能。近期有研究指出,投加200 mg单宁酸/g TSS(一种生物脱水剂)促进了污泥EPS裂解和有机物释放,富集了水解菌,同时单宁酸激活了典型的群体感应(即增强底物运输)和双组分系统(即维持高代谢活性),加强发酵菌间的生态合作,SCFAs从133 mg COD/L增至2 076 mg COD/L^[45]。因此,不同脱水剂对剩余污泥厌氧发酵的影响仍需更多研究。

(8) 络合剂

以乙二胺四乙酸(EDTA)、柠檬酸盐、草酸盐、硫代硫酸盐为代表的络合剂预处理污泥厌氧发酵也有报道。其原理是络合剂通过与污泥中金属离

子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等)络合而减弱金属离子与EPS的相互作用,在机械搅拌协助下促进污泥有机质溶出^[8,47]。比如,0.25 g柠檬酸/g TSS钠预处理污泥导致EPS和污泥细胞破裂,同时提高水解酶和产酸酶活性,抑制了 F_{420} 等产甲烷酶活性,SCFAs($7\ 677 \pm 350$) mg COD/L产量较空白组提升了8.3倍^[48]。CHENG等^[8]研究指出一方面硫代硫酸盐可络合取代污泥上的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等关键离子,造成EPS失稳和胞内物质(蛋白质和多糖)释放,另一方面硫代硫酸盐及其生成的硫化物抑制产甲烷菌生长,为产酸菌创造了更具优势的生态位,上述因素共同促进SCFAs产量提升,较对照组提升5.33倍。考虑到不同剩余污泥理化性质相差较大,不同络合剂自身性质和促进污泥厌氧发酵产酸效率存在较大差异,后续有必要开展环境和经济效益分析。

(9) 离子交换树脂

与上述络合剂类似,离子交换树脂通过离子交换作用去除污泥中的多价阳离子和微量金属元素(如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 等),导致污泥EPS破坏,同时引发细胞裂解释放胞内有机质,从而为产酸发酵提供更多的可利用底物(图3)。PANG等^[49]利用阳离子交换树脂(1.75 g/g TS)取代污泥絮体中的阳离子,造成污泥失稳分散,极大促进了有机质溶出,SCFAs产量达334.5 mg COD/g VSS,较空白组提高了3.3倍。此外,离子交换树脂-NaCl、离子交换树脂-水解酶也被证明能促进污泥厌氧发酵高效产酸。考虑到离子交换树脂投量大、效率较低等弊端(表4),有必要在后续研究中开发绿色环保、成本低廉的离子交换树脂,以满足“双碳”背景下的污泥处置需求。

(10) 盐类物质

盐类物质(如钠盐、钾盐、钙盐、亚硫酸盐等)预处理污泥也能促进厌氧发酵产酸。通常认为NaCl、KCl和 CaCl_2 等无机盐通过渗透压冲击诱导污泥解体和胞内物质释放(图4),同时抑制产甲烷菌活性,从而提高SCFAs产量^[50-51]。亚硫酸盐预处理污泥亦能促进厌氧发酵产酸,LIU等^[52]利用500 mg S/L亚硫酸盐处理剩余污泥促进了细胞裂解,加速了有机质溶出,SCFAs产量最高为(136.8±5.5) mg COD/g VSS,较对照组提升1.72倍。需要指出的是,盐类物质可能导致卤素和硫素等潜在环境污染因子带来二次污染,使用时应考虑其对发酵产物(SCFAs)和环境的影响。

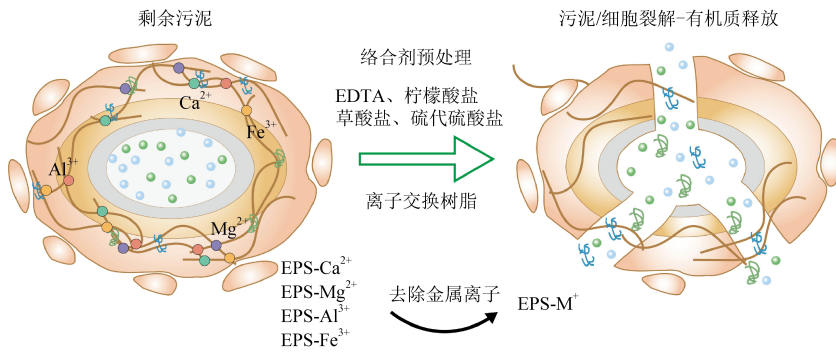


图3 络合剂/离子交换树脂促进污泥厌氧发酵产酸机理图

Fig. 3 Underlying mechanism for complexing agent/ion exchange resin-enhanced sludge anaerobic fermentation

表4 典型预处理手段优缺点对比

Table 4 Advantages and disadvantages of typical pretreatment methods

预处理手段	优点	缺点	
物理法	热处理	效率高,除臭及病原菌灭活	需高温高压设备、反应时间较长
	超声处理	处理效果好、操作简单、无二次污染	处理量小、成本高
	微波、辐射处理	速度快、无二次污染、污泥破碎率高、适用范围广	成本高昂、剧烈产热需冷却、设备要求高
化学法	酸碱法	操作简单、效率高	药剂消耗量大、易腐蚀设备
	氧化剂/消毒剂	反应速度快、效率高	可能造成二次污染
	铁/铁基高级氧化	材料易获得、效率高	形成“铁泥”,增加污泥处置成本
	电化学法	处理效率高、免药剂	电极材料昂贵、设备费用较高
	表面活性剂	处理效率高、操作简单	不易环境降解,造成二次污染
	游离亚硝酸/游离氨	效率高	导致氮素等二次污染
	脱水剂/絮凝剂	价格低廉	产酸效率较低
	离子交换树脂(络合剂)	可重复利用	投量大,污泥胞内物质释放不彻底
	盐类物质	操作简单	造成卤素、硫素等二次污染
	生物法	酶	绿色环保
微生物菌剂		绿色环保	微生物选取困难、培养周期长、参数难控制、外源菌的竞争能力弱

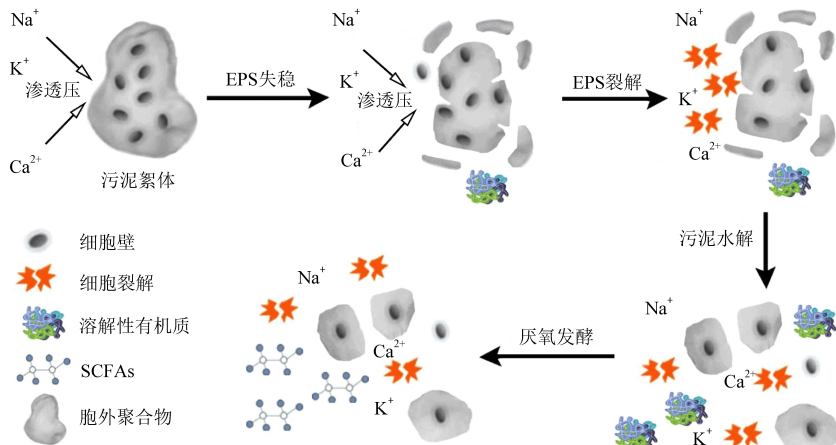


图4 盐预处理促进污泥水解和提高 SCFAs 产量机理^[47]

Fig. 4 Underlying mechanism for salt pretreatment-enhanced sludge hydrolysis and SCFAs production^[47]

1.3 生物法

生物法主要包括投加微生物菌剂和活性酶,

实际上,两者都可以归于酶处理法,因为投加菌剂也是通过分泌活性酶促进有机质溶出。相比物理

法和化学法,酶处理有环保、可再生等特点。鉴于污泥中的有机质主要是蛋白质和多糖,酶预处理通常选用蛋白酶和葡萄糖苷酶。基于此,LEE等^[53]向剩余污泥中投加能分泌蛋白酶的 *Exiguobacterium* sp. YS1,反应 5 d 后 COD 溶出率高达 56.6%。LUO 等^[54]向污泥发酵罐中投加混合酶(蛋白酶/ α -淀粉酶=3/1,质量比),发酵 5 d 后 SCFAs 产量达 1 281.3 mg COD/L,较空白组增加了 2.04 倍。需要指出的是,酶处理污泥厌氧发酵仍面临不少困境,如酶活性生命周期短(<24 h)、经济成本过高以及选择分泌高效酶细菌难等^[55],同时,酶的水解、复合作用机理等方面仍缺乏足够的理论研究^[17]。此外,由于剩余污泥是一种复杂的介质,其对酶处理效率可能造成负面影响,这些都可能限制酶在剩余污泥处理领域的广泛使用。

2 剩余污泥厌氧发酵影响因素

剩余污泥厌氧发酵体系中影响 SCFAs 生成的重要参数包括 pH、温度、固体停留时间、有机负荷率、反应器类型、C/N 比和有毒有害物质等。

(1) pH

pH 对微生物生长或生物活性有直接影响,是决定 SCFAs 产量和组成的重要参数。一方面弱酸性 pH(5.0~6.0)可提高水解菌的活性,从而改善污泥水解过程,同时抑制甲烷菌生长(其生长最佳 pH 为 6.5~7.2^[10]),而 pH<5 则会抑制 SCFAs 生成。这是因为当 pH<pK_a时(表 1),发酵体系形成毒性较高的游离态 SCFAs,其可进入细胞内影响微生物正常的生理功能。因此,产酸反应器运行的最佳 pH 通常设定在 5.0~6.0 之间^[56]。另一方面,碱性 pH(8.0~10.0)也有利于产 SCFAs,因为碱处理能有效改善污泥分解、水解、产酸过程并抑制甲烷菌生长,从而实现 SCFAs 积累^[16]。整体上,碱性发酵较酸性发酵产酸效率高^[16],这也可能是大部分研究采用碱预处理污泥产 SCFAs 的原因。

pH 也能决定 SCFAs 的组成。酸性条件下,厌氧发酵最主要的产物是乙酸、丙酸和丁酸,它们是常见的发酵产物,而异丁酸、正戊酸和异戊酸产生量较低。FENG 等^[57]发现在 pH=4.0、5.0 和 6.0 的发酵体系中,SCFAs 以丙酸、乙酸和正丁酸为主要产物,三者占比之和高达 76.7%、81.8%和 90.3%。在低 pH 条件下,发酵体系存在可利用的过剩质子,还原型辅酶 I/氧化型辅酶 I(NADH/NAD⁺)比

率增加。因此,NADH 消耗反应更有利,同时电子向还原性更强的化合物如正丁酸流动。碱性条件下,乙酸产量更大,这可能是由于丙酮酸转化为乙酰磷酸路径在碱性条件下占主导地位^[56,58]。

(2) 温度

温度对 SCFAs 产量和组成有重要影响。温度影响污泥水解速率、改变微生物群落和酶活性。通常,厌氧发酵分为常温(<25℃)、中温(25~45℃)和高温发酵(>45℃)。据统计,在污泥厌氧发酵体系中,高温发酵有利于 SCFAs 生成,平均产酸量为 0.27 g COD/g VSS,其次是中温发酵,平均产酸量为 0.22 g COD/g VSS,而常温发酵平均产酸量为 0.16 g COD/g VSS^[58]。GARCIA AGUIRRE 等^[20]研究指出,剩余污泥高温发酵(55℃)体系的 SCFAs 产量较中温发酵(35℃)高 81.2%。高温厌氧发酵产酸量高的可能原因是高温极大促进了污泥水解过程,同时抑制甚至杀灭产甲烷菌^[59]。类似地,CHEN 等^[59]利用高温(70℃)预处理污泥厌氧发酵,实现了超短固体停留时间(3 d)下高效稳定产酸,产酸量达 0.324 g COD/g VSS。由此可见,污泥高温厌氧发酵有望实现低固体停留时间运行,从而提高处理效率、减少反应器占地面积。此外,高温发酵还具有微生物比生长速率快、抑制病原体、环境污染风险小等优点。当然,实际运行工艺需要考虑高温运行成本、经济效益、仪器承受能力等多方面因素。

(3) 固体停留时间

固体停留时间(SRT)通过冲刷生长较慢的微生物来改变种群结构,进而决定污泥厌氧发酵的性能。普遍认为产甲烷菌世代时间(4~6 d)比水解菌/产酸菌(2.5~10.0 h)长^[56],因此为消除产甲烷菌,厌氧产酸系统通常考虑较短的 SRT。从经济角度来看,较短的 SRT 意味着较小的反应器容积,这是可取的,但通常需要较长的 SRT 保证污泥充分水解。已有不少研究探讨了 SRT 对剩余污泥厌氧发酵产 SCFAs 的影响。LUO 等^[60]发现碱性发酵环境中(pH=8.0),SRT 为 8 d 时产酸量最大,而 FENG 等^[61]指出在 pH=10 发酵体系中,SRT 为 12 d 时产酸效果最好(0.113 g COD/g VSS)。弱碱性发酵环境(7.2~8.0)下,SRT 为 3 d 时产酸量最高(0.226 g COD/g VSS)^[62]。上述现象说明在碱性厌氧发酵体系中,适当延长 SRT 更有利于污泥厌氧发酵产 SCFAs,这与碱性环境抑制产甲烷菌活性密切相关(图 5)。

SRT 对 SCFAs 组成亦有影响。理论上,短 SRT 条件下的主要产物为乙酸,这是因为葡萄糖产乙酸获得的能量(4 ATP)较产丁酸的能量(3 ATP)高^[56]。LI 等^[63]开展了不同 SRTs 下剩余污泥中温厌氧发酵试验,发现 SRT 由 6.4 d 延长至 16.0 d,乙酸占比由 34.76% 减至 15.49%。事实上,由于产乙酸菌倍增时间(~2.5 h)较产丁酸菌更短(~10.0 h),因此乙酸可能在更短的 SRT 运行工况下积累。随着 SRT 延长,产物由乙酸或乳酸等氧化性化合物转化为还原性化合物,如正丁酸和正己酸。比如,NGES 和 LIU^[62]探究了污泥中温厌氧发酵产酸情况,观察到 SRT 由 3 d 延长至 12 d,正丁酸占比由 11.6% 增至 25.1%。同样,YUAN 等^[64]的实验也发现了类似规律。

(4) 有机负荷率

有机负荷率对 SCFAs 产量有很大影响。剩余污泥厌氧发酵体系应用较多的有机负荷率(OLR)为 1~8 g VSS · L⁻¹ · d⁻¹,产酸量随着 OLR 增大而增大,但 OLR 进一步增大(≥ 15 g VSS · L⁻¹ · d⁻¹) SCFAs 产量未能继续上升,这可能是因为反应器中的污泥非常黏稠,不利于水解,导致厌氧发酵性能下降^[58]。同时,OLR 影响 SCFAs 组成。缩短水力停留时间以达成高 OLR 条件,会生成更多乙酸。换言之,通过延长水力停留时间(HRT)来减小 OLR 不利于产乙酸,该结果也被大量研究证实^[63-64]。

(5) 反应器类型

除上述参数外,反应器类型通过影响厌氧发酵的传质、底物转化、微生物群落,进而影响

SCFAs 生成。剩余污泥厌氧发酵体系使用最多的反应器包括序批式反应器、半连续反应器和连续搅拌釜式反应器(CSTR)。相比半连续发酵,序批式发酵可获得更高的 SCFAs 产量,这可能是序批式反应器广泛应用于剩余污泥厌氧发酵体系的重要原因^[50]。然而,想要了解污泥厌氧发酵产 SCFAs 的潜能,就必须进行半连续厌氧发酵实验。据观察,采用 CSTR 进行剩余污泥厌氧发酵实验,至少需要 2~3 倍的 SRT/HRT 才能达到稳定状态^[60,63]。此外,CSTR 的主要缺点是易造成微生物流失,这不利于产 SCFAs,尤其是在短 HRT 运行条件下^[58]。

(6) 其他因素

其他因素包括 C/N 比、有毒有害物质等。C/N 比会对 SCFAs 组成和微生物群落产生直接影响,最适合厌氧微生物的 C/N 比为 12~16^[65]。剩余污泥厌氧发酵体系中研究较多的有毒有害物质包括铬、铜、铅、镉、镍等重金属^[66]。此外,由于人为活动最终汇集于污泥中的新污染物,如抗生素、微塑料、内分泌干扰物等^[67-68],对剩余污泥厌氧发酵体系的影响也得到了大量关注。新污染物主要通过吸附、生物降解等方式影响污泥厌氧发酵水解、产酸、产氢产乙酸和产甲烷等关键生物过程,不同新兴污染物对剩余污泥厌氧发酵的干扰浓度和干扰方式均存在差异。鉴于污泥中存在多种新污染物,同时其在污泥中浓度差异较大(μg/kg~g/kg)^[69],后续有必要开展混合新污染物对污泥厌氧发酵产酸的影响,以促进剩余污泥资源化利用。

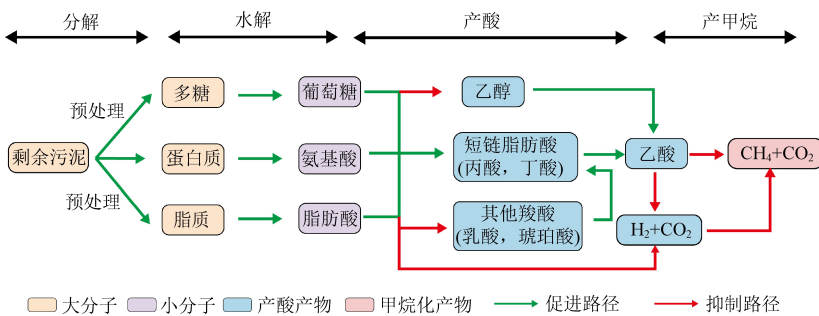


图 5 剩余污泥厌氧发酵机理图

Fig. 5 Diagram of anaerobic fermentation mechanism of waste activated sludge

3 结论和展望

目前,不同预处理手段促进剩余污泥厌氧发酵产酸已取得一定的进展,其中高温预处理、碱预处理及其联合法等方式可高效促进 SCFAs 生成,

引起大量研究和关注。同时,本文对典型预处理手段优缺点进行了归纳。尽管不同预处理手段促进污泥厌氧发酵产酸的效率不尽相同,其基本原理主要包括以下步骤:(1)预处理促进了剩余污泥分解过程,即污泥中的有机质主要以蛋白质、多糖

和脂质等形式溶出;(2)预处理提高了水解酶活性,上述有机质在胞外酶作用下进一步水解为氨基酸、葡萄糖和脂肪酸等小分子有机质;(3)预处理强化了氨基酸、葡萄糖等小分子有机质的产酸代谢过程,促进了 SCFAs 生成;(4)部分预处理手段(如水热处理、碱热处理)抑制了产甲烷菌消耗 SCFAs 过程,为 SCFAs 高效积累创造了有利条件。尽管如此,不同预处理手段促进剩余污泥厌氧发酵产酸仍存在以下局限和挑战。

(1)尽管目前多种预处理手段均能在不同程度上促进污泥厌氧发酵产酸,但大部分方法仅局限于实验室规模的序批次实验,未来需要开展长期实验以验证不同预处理手段促进产酸的可持续性,在此基础上开展大规模实验以进一步验证该方法的经济性和工程可行性。

(2)不少预处理手段面临引入二次污染(如氮、磷、硫、重金属、卤素等)的风险,后续有必要研发绿色环保的预处理手段(如电化学、过碳酸盐、过氧乙酸)促进污泥厌氧产酸;同时,不少预处理(如 CaO_2 (238 ~ 258 \$/t 干污泥)、高铁酸盐 (184.8 \$/t 干污泥)、过碳酸盐 (112 \$/t 干污泥))手段仍面临经济成本高等困境^[33],后续有必要采用以废治废、协同发酵的思路,如工业废水-污泥共发酵、海水-污泥共发酵以降低处理成本同步废物资源化,这是后续值得关注的方向。

(3)大部分预处理手段仅关注产酸的效能,少有研究关注生成的 SCFAs 纯度以及后续分离相关问题。SCFAs 的纯度与市场价值紧密挂钩,后续有必要关注不同预处理手段对产酸纯度的影响;同时,目前报道的 SCFAs 分离方法(如离子液体、吸附、电渗析、膜分离)仍面临成本高、效率低等困境,后续有必要研发低成本的 SCFAs 分离技术,这对拓展 SCFAs 的应用范畴和市场价值至关重要。

(4)作为厌氧发酵的主体,功能微生物是决定厌氧发酵性能的关键所在,深入了解厌氧发酵体系微生物动态变化对提升厌氧发酵效率至关重要^[5]。机器学习、交叉参照、数学建模、合成生物学和基因编辑等手段,有助于深入了解微生物的复杂性。因此,未来可借助上述工具,进一步探究厌氧发酵功能微生物互作规律及生态学机制,从而为揭示厌氧发酵这一复杂“黑箱”、促进高效产酸代谢提供理论指导。

参考文献 (References):

[1] 戴晓虎,张辰,章林伟,等. 碳中和背景下污泥处理处置与

- 资源化发展方向思考[J]. 给水排水, 2021, 47(3): 1-5.
- DAI Xiaohu, ZHANG Chen, ZHANG Linwei, et al. Thoughts on the development direction of sludge treatment and resource recovery under the background of carbon neutrality[J]. Water & Wastewater Engineering, 2021, 47(3): 1-5.
- [2] 李哲坤,张立秋,杜子文,等. 城市污泥不同处理处置工艺路线碳排放比较[J]. 环境科学, 2023, 44(2): 1181-1190.
- LI Zhekun, ZHANG Liqiu, DU Ziwen, et al. Comparison of carbon emissions in different treatment and disposal process routes of municipal sludge[J]. Environmental Science, 2023, 44(2): 1181-1190.
- [3] 罗振宁,徐斌,唐玉霖,等. 城市给水厂污泥处理与资源化利用途径及策略分析[J]. 能源环境保护, 2023, 37(5): 99-109.
- LUO Zhenning, XU Bin, TANG Yulin, et al. Method and strategy analysis of sludge treatment and resource utilization in urban drinking water treatment plants[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(5): 99-109.
- [4] 戴晓虎,侯立安,章林伟,等. 我国城镇污泥安全处置与资源化研究[J]. 中国工程科学, 2022, 24(5): 145-153.
- DAI Xiaohu, HOU Lian, ZHANG Linwei, et al. Safe disposal and resource recovery of urban sewage sludge in China[J]. Strategic Study of CAE, 2022, 24(5): 145-153.
- [5] 温汉泉,俞汉青. 有机废弃物厌氧消化生产生物天然气技术的现状和展望[J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 1-12.
- WEN Hanquan, YU Hanqing. Present situation and prospect of anaerobic digestion to transform organic wastes to bio-natural gas[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 1-12.
- [6] CHENG Boyi, ZHANG Da, LIN Qingshan, et al. Thiosulfate/ FeCl_3 pre-treatment enhances short-chain fatty acid production and mitigates H_2S generation during anaerobic fermentation of waste activated sludge: Performance, microbial community and ecological analyses [J]. Bioresource Technology, 2024, 398: 130548.
- [7] 马元元,吴瑒,王朴淳,等. 低碳背景下剩余污泥厌氧共发酵产酸研究进展[J]. 环境工程, 2024, 42(1): 102-109.
- MA Yuanyuan, WU Yang, WANG Puchun, et al. Research progress on anaerobic co-fermentation of waste-activated sludge to produce acid under the goal of low carbon[J]. Environmental Engineering, 2024, 42(1): 102-109.
- [8] CHENG Boyi, WANG Yayi, ZHANG Da, et al. Thiosulfate pretreatment enhancing short-chain fatty acids production from anaerobic fermentation of waste activated sludge: Performance, metabolic activity and microbial community[J]. Water Research, 2023, 238: 120013.
- [9] RAMOS SUAREZ M, ZHANG Yue, OUTRAM V. Current perspectives on acidogenic fermentation to produce volatile fatty acids from waste [J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2021, 20(2): 439-478.
- [10] CALT E A. Products produced from organic waste using managed ecosystem fermentation[J]. Journal of Sustainable Development, 2015, 8(3): 1-9.

- [11] HE Zhangwei, ZOU Zhengshuo, SUN Qian, et al. Freezing-low temperature treatment facilitates short-chain fatty acids production from waste activated sludge with short-term fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 347: 126337.
- [12] LIU Xuran, XU Qiuxiang, WANG Dongbo, et al. Enhanced short-chain fatty acids from waste activated sludge by heat-CaO₂ advanced thermal hydrolysis pretreatment: Parameter optimization, mechanisms, and implications[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(3): 3544-3555.
- [13] WU Yuqi, SONG Kang. Effect of thermal activated peroxydisulfate pretreatment on short-chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation[J]. *Bioresource Technology*, 2019, 292: 121977.
- [14] WANG Xiaomin, WANG Yufen, TIAN Lixin, et al. Heat-assisted potassium ferrate pretreatment enhancing short-chain fatty acids production from waste activated sludge: Performance and mechanisms[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 380: 134989.
- [15] WANG Kun, YIN Jun, SHEN Dongsheng, et al. Anaerobic digestion of food waste for volatile fatty acids (VFAs) production with different types of inoculum; Effect of pH[J]. *Bioresource Technology*, 2014, 161: 395-401.
- [16] ZHANG Peng, CHEN Yinguang, ZHOU Qi. Waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under mesophilic and thermophilic conditions; Effect of pH[J]. *Water Research*, 2009, 43(15): 3735-3742.
- [17] GODVIN SHARMILA V, KUMAR G, SIVASHANMUGHAM P, et al. Phase separated pretreatment strategies for enhanced waste activated sludge disintegration in anaerobic digestion: An outlook and recent trends[J]. *Bioresource Technology*, 2022, 363: 127985.
- [18] LI Yongmei, WANG Jie, ZHANG Ai, et al. Enhancing the quantity and quality of short-chain fatty acids production from waste activated sludge using CaO₂ as an additive[J]. *Water Research*, 2015, 83: 84-93.
- [19] MA Huijun, CHEN Xingchun, LIU He, et al. Improved volatile fatty acids anaerobic production from waste activated sludge by pH regulation: Alkaline or neutral pH? [J]. *Waste Management*, 2016, 48: 397-403.
- [20] GARCIA AGUIRRE J, AYMERICH E, DEGOÑI J G M, et al. Selective VFA production potential from organic waste streams: Assessing temperature and pH influence [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 244: 1081-1088.
- [21] HE Zhangwei, YANG Chunxue, WANG Ling, et al. Feasibility of short-term fermentation for short-chain fatty acids production from waste activated sludge at initial pH10; Role and significance of rhamnolipid[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290: 125-135.
- [22] PANG Heliang, JIAO Qiangqiang, HE Junguo, et al. Enhanced short-chain fatty acids production through a short-term anaerobic fermentation of waste activated sludge; Synergistic pretreatment of alkali and alkaline hydrolase blend[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 342: 130954.
- [23] HE Zhangwei, TANG Congcong, LIU Wenzong, et al. Enhanced short-chain fatty acids production from waste activated sludge with alkaline followed by potassium ferrate treatment [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121642.
- [24] YANG Jingnan, LIU Xuran, WANG Dongbo, et al. Mechanisms of peroxymonosulfate pretreatment enhancing production of short-chain fatty acids from waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2019, 148: 239-249.
- [25] WANG Yufen, SUN Peizhe, GUO Haixiao, et al. Performance and mechanism of sodium percarbonate (SPC) enhancing short-chain fatty acids production from anaerobic waste activated sludge fermentation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 313: 115025.
- [26] XU Qiuxiang, FU Qizi, LIU Xuran, et al. Mechanisms of potassium permanganate pretreatment improving anaerobic fermentation performance of waste activated sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126797.
- [27] WANG Feng, WU Yang, DU Wei, et al. How does the polyhexamethylene guanidine interact with waste activated sludge and affect the metabolic functions in anaerobic fermentation for volatile fatty acids production[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 839: 156329.
- [28] JIN Baodan, NIU Jintao, WANG Lan, et al. Effect of sodium dichloroisocyanurate treatment on enhancing the biodegradability of waste-activated sludge anaerobic fermentation [J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 287: 112353.
- [29] LUO Jingyang, FENG Leiyu, CHEN Yinguang, et al. Stimulating short-chain fatty acids production from waste activated sludge by nano zero-valent iron[J]. *Journal of Biotechnology*, 2014, 187: 98-105.
- [30] KIM S J, PARK S J, CHA I T, et al. Metabolic versatility of toluene-degrading, iron-reducing bacteria in tidal flat sediment, characterized by stable isotope probing-based metagenomic analysis[J]. *Environmental Microbiology*, 2014, 16(1): 189-204.
- [31] ZHAN Wei, LI Lipin, TIAN Yu, et al. Insight into the roles of ferric chloride on short-chain fatty acids production in anaerobic fermentation of waste activated sludge: Performance and mechanism [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129809.
- [32] LI Lin, HE Junguo, XIN Xiaodong, et al. Enhanced bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by potassium ferrate pretreatment[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 456-463.
- [33] GAO Qingwei, LI Lili, ZHANG Yuhan, et al. Advanced oxidation processes (AOPs) - based sludge pretreatment techniques for enhanced short-chain fatty acids production: A critical review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 489: 151496.
- [34] 吕龙义, 靳梦婷, 魏子茵, 等. 铁基材料强化市政污泥厌氧消化效能及机制的研究进展[J/OL]. *环境科学*: 1-15 [2024-04-14]. <https://doi.org/10.13227/j.hjxx.202312066>.

- LYU Longyi, JIN Mengting, WEI Ziyin, et al. Research progress on the efficiency and mechanism of iron-based materials for enhancing anaerobic digestion of municipal sludge[J/OL]. *Environmental Science*; 1–15 [2024–04–14]. <https://doi.org/10.13227/j.hjcx.202312066>.
- [35] CHENG Boyi, JIANG Wei, ZHANG Da, et al. Thiosulfate-assisted Fe²⁺/persulfate pretreatment effectively alleviating iron dose and enhancing biotransformation of waste activated sludge into high-value liquid products [J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135106.
- [36] LIN Qingshan, DONG Xinlei, LUO Jinming, et al. Electrochemical pretreatment enhancing co-fermentation of waste activated sludge and food waste into volatile fatty acids: Performance, microbial community dynamics and metabolism [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 361: 127736.
- [37] LIN Qingshan, XI Shihao, CHENG Boyi, et al. Electrogenated singlet oxygen and reactive chlorine species enhancing volatile fatty acids production from co-fermentation of waste activated sludge and food waste: The key role of metal oxide coated electrodes[J]. *Water Research*, 2024, 260: 121953.
- [38] XI Shihao, DONG Xinlei, LIN Qingshan, et al. Enhancing anaerobic fermentation of waste activated sludge by investigating multiple electrochemical pretreatment conditions: Performance, modeling and microbial dynamics [J]. *Bioresource Technology*, 2023, 368: 128364.
- [39] 董鑫磊, 林青山, 林亚楠, 等. 不同电解质对电化预处理剩余污泥厌氧发酵产挥发性脂肪酸的影响[J]. *环境工程*, 2022, 40(12): 71–78.
- DONG Xinlei, LIN Qingshan, LIN Yanan, et al. Effects of electrolytes on acidogenic fermentation of waste activated sludge for volatile fatty acids production *via* electrochemical pretreatment[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(12): 71–78.
- [40] LUO Jingyang, FENG Leiyu, CHEN Yinguang, et al. Alkyl polyglucose enhancing propionic acid enriched short-chain fatty acids production during anaerobic treatment of waste activated sludge and mechanisms[J]. *Water Research*, 2015, 73: 332–341.
- [41] XU Qiuxiang, LIU Xuran, WANG Dongbo, et al. Enhanced short-chain fatty acids production from waste activated sludge by sophorolipid: Performance, mechanism, and implication [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 284: 456–465.
- [42] LI Xiaoming, ZHAO Jianwei, WANG Dongbo, et al. An efficient and green pretreatment to stimulate short-chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation using free nitrous acid[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 160–167.
- [43] CALDERON A G, DUAN Haoran, MENG Jia, et al. An integrated strategy to enhance performance of anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2021, 195: 116977.
- [44] ZHANG Chang, QIN Yuge, XU Qiuxiang, et al. Free ammonia-based pretreatment promotes short-chain fatty acid production from waste activated sludge [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(7): 9120–9129.
- [45] HUANG Wenxuan, WANG Feng, XIA Xue, et al. Tannic acid modulation of substrate utilization, microbial community, and metabolic traits in sludge anaerobic fermentation for volatile fatty acid promotion [J]. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(22): 9792–9803.
- [46] CHEN Yaoning, WU Yanxin, WANG Dongbo, et al. Understanding the mechanisms of how poly aluminium chloride inhibits short-chain fatty acids production from anaerobic fermentation of waste activated sludge[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334: 1351–1360.
- [47] PANG Heliang, LI Lin, HE Junguo, et al. New insight into enhanced production of short-chain fatty acids from waste activated sludge by cation exchange resin-induced hydrolysis [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124235.
- [48] DING Wenxue, FANG Qian, ZHOU Wuyang, et al. Performance and mechanism of sodium citrate pretreatment to promote waste activated sludge disintegration and short-chain fatty acid production during anaerobic fermentation[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(1): 109161.
- [49] PANG Heliang, PAN Xinlei, LI Lin, et al. An innovative alkaline protease-based pretreatment approach for enhanced short-chain fatty acids production *via* a short-term anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123397.
- [50] PANG Heliang, XU Jie, HE Junguo, et al. Enhanced anaerobic fermentation of waste activated sludge by NaCl assistant hydrolysis strategy: Improved bio-production of short-chain fatty acids and feasibility of NaCl reuse [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 312: 123303.
- [51] KAVITHA S, SARANYA T, KALIAPPAN S, et al. Accelerating the sludge disintegration potential of a novel bacterial strain *Planococcus jake 01* by CaCl₂ induced deflocculation [J]. *Bioresource Technology*, 2015, 175: 396–405.
- [52] LIU Xuran, DU Mingting, YANG Jingnan, et al. Sulfite serving as a pretreatment method for alkaline fermentation to enhance short-chain fatty acid production from waste activated sludge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123991.
- [53] LEE S H, CHUNG C W, YU Y J, et al. Effect of alkaline protease-producing *Exiguobacterium* sp. YS1 inoculation on the solubilization and bacterial community of waste activated sludge[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(20): 4597–4603.
- [54] LUO Kun, YANG Qi, YU Jing, et al. Combined effect of sodium dodecyl sulfate and enzyme on waste activated sludge hydrolysis and acidification[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(14): 7103–7110.
- [55] ODNELL A, RECKTENWALD M, STENSÉN K, et al. Activity, life time and effect of hydrolytic enzymes for enhanced biogas production from sludge anaerobic digestion[J]. *Water Research*, 2016, 103: 462–471.

- [56] ARSLAN D, STEINBUSCH K J J, DIELS L, et al. Selective short-chain carboxylates production: A review of control mechanisms to direct mixed culture fermentations[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2016, 46(6): 592-634.
- [57] FENG Leiyu, CHEN Yinguang, ZHENG Xiong. Enhancement of waste activated sludge protein conversion and volatile fatty acids accumulation during waste activated sludge anaerobic fermentation by carbohydrate substrate addition: The effect of pH[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(12): 4373-4380.
- [58] SEKOAI P T, GHIMIRE A, EZEOKOLI O T, et al. Valorization of volatile fatty acids from the dark fermentation waste streams—A promising pathway for a biorefinery concept[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2021, 143: 110971.
- [59] CHEN Zhan, ZHU Shihui, GAO Shan, et al. A hyperthermophilic anaerobic fermentation platform for highly efficient short chain fatty acids production from thermal hydrolyzed sludge[J]. *Water Research*, 2023, 243: 120434.
- [60] LUO Jingyang, FENG Leiyu, ZHANG Wei, et al. Improved production of short-chain fatty acids from waste activated sludge driven by carbohydrate addition in continuous-flow reactors: Influence of SRT and temperature[J]. *Applied Energy*, 2014, 113: 51-58.
- [61] FENG Leiyu, WANG Hua, CHEN Yinguang, et al. Effect of solids retention time and temperature on waste activated sludge hydrolysis and short-chain fatty acids accumulation under alkaline conditions in continuous-flow reactors[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(1): 44-49.
- [62] NGES I A, LIU Jing. Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions[J]. *Renewable Energy*, 2010, 35(10): 2200-2206.
- [63] LI Xiyao, PENG Yongzhen, HE Yuelan, et al. Anaerobic stabilization of waste activated sludge at different temperatures and solid retention times: Evaluation by sludge reduction, soluble chemical oxygen demand release and dehydration capability[J]. *Bioresource Technology*, 2017, 227: 398-403.
- [64] YUAN Q, SPARLING R, OLESZKIEWICZ J A. Waste activated sludge fermentation: Effect of solids retention time and biomass concentration[J]. *Water Research*, 2009, 43(20): 5180-5186.
- [65] 野池达也. 甲烷发酵[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.
- [66] 田中科, 王芬, 闫钊. 中温厌氧消化与高温厌氧消化对污泥重金属风险及稳定性的影响[J]. *环境科学*, 2020, 41(11): 5106-5113.
- TIAN Zhongke, WANG Fen, YAN Zhao. Effects of mesophilic anaerobic digestion and thermophilic anaerobic digestion on the risk and stability of heavy metals in sludge[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(11): 5106-5113.
- [67] 丁豪, 胡凯, 许航, 等. 老化轮胎微塑料对剩余污泥厌氧发酵产酸的影响[J]. *净水技术*, 2023, 42(5): 68-76+150.
- DING Hao, HU Kai, XU Hang, et al. Effect of ageing tire microplastics on acid-production of anaerobic fermentation for excess sludge[J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(5): 68-76+150.
- [68] 龚陈盼, 张然然, 庄海峰, 等. 基于高通量实时荧光定量聚合酶链式反应技术探究铜对猪粪厌氧发酵产物中抗生素抗性基因的分布特征影响[J]. *环境污染与防治*, 2024, 46(3): 297-303+310.
- GONG Chenpan, ZHANG Ranran, ZHUANG Haifeng, et al. HT-qPCR profiling the effect of copper on ARGs distribution characteristics in the anaerobic digestion products of swine manure[J]. *Environmental Pollution & Control*, 2024, 46(3): 297-303+310.
- [69] 王晓, 严媛媛, 张萍, 等. 新兴污染物对污泥厌氧发酵的影响及其厌氧降解研究进展[J]. *化工进展*, 2014, 33(12): 3379-3386.
- WANG Xiao, YAN Yuanyuan, ZHANG Ping, et al. Research progress of effect of emerging contaminants on sludge anaerobic fermentation and their anaerobic degradation[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, 33(12): 3379-3386.