

DOI: 10.13205/j.hjgc.202506006

冯臣, 张含, 高金华, 等. 污泥发酵产酸强化技术与应用潜力[J]. 环境工程, 2025, 43(6): 51-64.

FENG C, ZHANG H, GAO J H, et al. Acids production enhancement technology for sludge fermentation and its application potential[J]. Environmental Engineering, 2025, 43(6): 51-64.

污泥发酵产酸强化技术与应用潜力

冯 臣¹ 张 含² 高金华² 王佳伟² 文 洋² 任征然² 李相昆^{1*}

(1. 河北工业大学 土木与交通学院, 天津 300401; 2. 北京城市排水集团有限责任公司科技研发中心 北京市污水资源化工程技术研究中心, 北京 100124)

摘 要: 污泥厌氧发酵生产挥发性脂肪酸(VFAs)是实现污泥资源化的一种极具潜力的途径, VFAs不仅是多种工业产品的前体物质, 而且在污水生物处理过程中可作为补充碳源。然而, 其应用推广受限于产酸量低、产酸过程不稳定等因素。因此, 探究提升污泥发酵产酸效果的策略及其发酵液的应用潜力, 已成为研究领域的热点问题。已有研究主要集中于探讨污泥发酵产酸的机理及其影响因素, 对污泥强化产酸方法的系统归纳以及发酵液中富含的VFAs后续应用的研究尚显不足。概述了污泥厌氧发酵产酸的机理, 并对4种常见的污泥强化产酸策略——预处理、膜技术、碱性发酵、共发酵的优势与局限性进行了总结。进一步介绍在上述强化策略作用下, 污泥发酵液的应用途径, 包括作为合成聚羟基脂肪酸酯(PHAs)、中链脂肪酸(MCFAs)及生物能源的原料, 微生物燃料电池(MFC)的制备, 及作为污水脱氮除磷的补充碳源。指出了现有污泥强化产酸技术与发酵液应用领域所面临的挑战与不足, 并对未来的研究方向进行了展望, 以期为提高污泥资源回收率与发酵产物利用率提供参考。

关键词: 污泥; 厌氧发酵; 强化产酸; 挥发性脂肪酸(VFAs); 应用

Acids production enhancement technology for sludge fermentation and its application potential

FENG Chen¹, ZHANG Han², GAO Jinhua², WANG Jiawei², WEN Yang², REN Zhengran², LI Xiangkun^{1*}

(1. School of Civil Engineering and Transportation, Hebei University of Technology, Tianjin 300401, China;

2. Beijing Municipal Sewage Resource Engineering Technology Research Center, Science and Technology Research and Development Center of Beijing Urban Drainage Group Co., Ltd., Beijing 100124, China)

Abstract: The production of volatile fatty acids (VFAs) through anaerobic fermentation of sludge represents a promising route for the resource utilization of sludge. VFAs are not only precursors for a variety of industrial products but also serve as supplementary carbon sources in biological wastewater treatment processes. Nevertheless, its widespread application is hampered by factors such as low acid production yields and instability of the fermentation process. Consequently, investigating strategies to enhance the efficiency of sludge fermentation for acid production and the application potential of the fermentation broth has become a focal point in research. Current research predominantly focuses on the mechanisms and influencing factors of sludge fermentation for acid production, with a notable gap in the systematic summary of enhancement methods for sludge acid production and the subsequent applications of the fermentation broth. This paper provides an overview of the mechanisms of anaerobic fermentation of sludge for acid production and provides a comprehensive summary of the advantages and limitations of four common enhancement strategies for sludge acid production: pretreatment, membrane

收稿日期: 2024-07-15; 修改日期: 2024-08-08; 接收日期: 2024-08-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(52370071)

第一作者: 冯臣(2000—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为污泥处理与资源化利用。fong2chen2@163.com

* 通信作者: 李相昆(1975—), 男, 教授, 主要研究方向为污泥处理与资源化利用。xkli312@163.com

technology, alkaline fermentation, and co-fermentation. Additionally, it introduces on the application pathways of the sludge fermentation broth under the aforementioned enhancement strategies, including its use as a raw material for synthesizing polyhydroxyalkanoates (PHAs), medium-chain fatty acids (MCFAs), and bioenergy, as well as its potential in the preparation of microbial fuel cells (MFC) and as a carbon source for nitrogen and phosphorus removal in wastewater treatment. Finally, the paper identifies the challenges and deficiencies in the current techniques for enhancing sludge acid production and the application fields of the fermentation broth, and offers insights into future research directions, aiming to provide a reference for improving the recovery rate of sludge resources and the utilization efficiency of fermentation products.

Keywords: sludge; anaerobic fermentation; enhanced acid production; volatile fatty acids (VFAs); application

0 引言

统计数据显示,伴随城镇化与工业化进程的不断推进,我国年干污泥产量已超过1369万t^[1],且该数值仍在持续增加。污泥的成分复杂,含有大量病原微生物、重金属及有机污染物等有毒有害成分^[2],若处理不当会导致污染环境,并对人类健康构成潜在威胁。另一方面,污泥中有机物含量占干污泥的45%以上^[3],存在大量蛋白质、多糖、脂质等有机质可被资源化利用。污泥的稳定化与有机资源的回收一直是学术界研究的热点领域。

污泥厌氧消化技术能够降解污泥中的有机质,进而生成可再生能源甲烷,是污泥稳定化和资源化的重要方法。在此过程中,挥发性脂肪酸(VFAs)作为厌氧消化的中间产物,可作为多种化工产品的前体物质。且由于甲烷在收集和运输过程中需要额外的成本投入,富含大量VFAs的污泥发酵液在后续应用中更为方便。因此,控制厌氧消化过程在酸化阶段,使污泥中的大部分有机物转化为VFAs,通常具有更高的应用价值^[4]。然而,污泥发酵产酸仍存在诸多问题需要解决,包括污泥水解速度慢、VFAs积累对产酸菌活性的抑制、产酸菌与产甲烷菌之间的竞争,以及污泥中有机物含量低等问题。为在发酵液中积累更多的VFAs,提高其后续应用潜力,需要对污泥产酸过程进行强化,常见方法有预处理、膜技术、碱性发酵、共发酵等。

VFAs包括乙酸、丙酸、丁酸和戊酸等,作为重要的化工原料,广泛应用于制药、塑料生产和废水处理等多个行业^[5]。然而,目前约90%的VFAs是通过石化衍生物合成的^[6],在追求碳中和的背景下,迫切需要探索可持续生产VFAs的途径,利用污泥发酵生产VFAs也受到了广泛关注。传统的污泥发酵产酸率较低,严重限制了生物基VFAs生产的推广。通过强化产酸策略,VFAs的产量可显著提高,经济可行性也得

到了增强。值得注意的是,发酵液呈现为成分复杂的混合物,其VFAs的浓度与组成存在显著差异,且通常伴随着多种其他化学组分的存在,使得VFA的回收和纯化十分困难^[7]。因此,本文主要阐述富含VFAs的混合发酵液的应用前景,包括作为合成聚羟基脂肪酸酯(PHAs)、中链脂肪酸(MCFAs)以及多种生物能源的底物。此外,还可以与微生物燃料电池结合用于发电,或作为补充碳源参与污水处理的脱氮除磷过程^[8]。

本文旨在探讨不同厌氧发酵产酸强化方法的原理及其发展动态,对强化策略的优势与局限性进行系统评价,并进一步分析污泥发酵产VFAs的应用潜力,以期为提高污泥资源回收率与发酵产物利用水平提供借鉴和参考。

1 污泥厌氧消化产酸机理

厌氧消化是在无氧条件下由不同微生物参与的协同作用,最终污泥中的有机物被转化为CH₄、CO₂和H₂等^[9],如图1所示,厌氧消化过程可分为水解、产酸、产乙酸和产甲烷4个阶段^[10]。

水解阶段:胞外水解酶,如淀粉酶、蛋白酶和脂肪酶,将多糖、蛋白质、脂质等复杂聚合物水解为单糖、氨基酸、嘌呤、嘧啶、脂肪酸、甘油等单体^[11]。

产酸阶段:产酸菌利用水解阶段产生的小分子有机物,生成丙酮酸储存在细胞内,并进一步转化为乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等VFAs及醇类等^[12]。产乙酸阶段主要是由产氢产乙酸菌利用丙酸、丁酸、戊酸和醇类作为原料,将其氧化分解为乙酸、CO₂和H₂。此外,在氢分压较高时,同型产乙酸菌的作用会加强,通过乙酰辅酶A途径将CO₂和H₂转化为乙酸,这一过程有助于平衡反应体系内的氢分压^[13]。利用乙醇、丙酸、丁酸生成乙酸反应式如(1)~(3)所示。

产甲烷阶段:存在2种常见的产甲烷菌参与代谢,即乙酸营养型产甲烷菌将乙酸分解为甲烷和

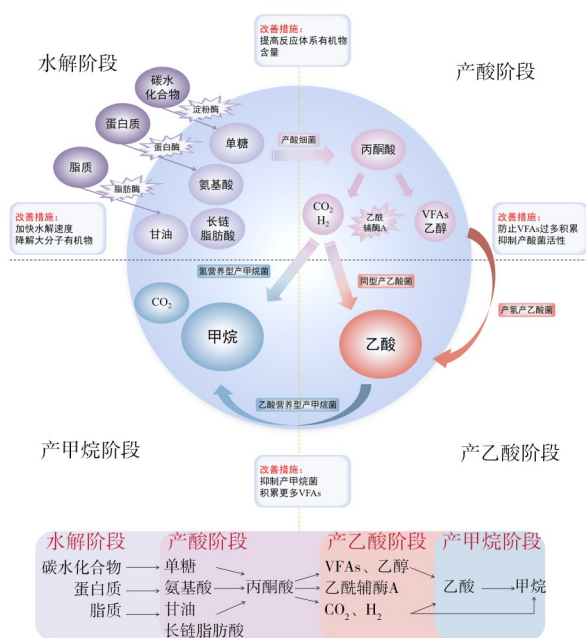
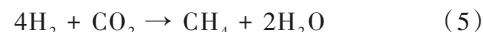
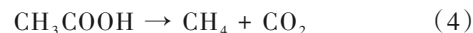
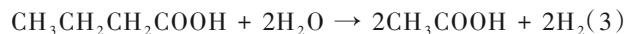
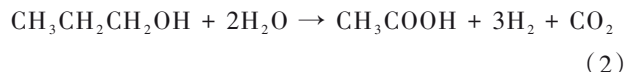


图1 污泥厌氧消化流程

Figure 1 Anaerobic digestion process of sludge

CO₂, 氢营养型产甲烷菌将 CO₂ 和 H₂ 转化为甲烷。这 2 种产甲烷的反应式如(4)——(5)所示。



可见,为积累更多的 VFAs,需要对厌氧消化过程进行调控,提高水解阶段效率,避免产酸阶段 VFAs 积累过多导致的酸抑制,并减少产甲烷阶段对 VFAs 的消耗。此外,通过提高反应体系有机物含量,可增强微生物活性,从而提升发酵过程产酸效果。

2 污泥发酵产酸的强化方法

2.1 预处理

由于污泥中的有机物主要储存于污泥絮体和微生物细胞中,水解阶段通常被认为是厌氧消化的限速阶段^[14]。预处理技术可使污泥絮体解体和破坏微生物细胞,从而释放有机物并提高水解阶段的速率,为产酸发酵提供更多易降解的有机质,使厌氧发酵产酸效率更高。常见的预处理方法包括热水解处理、碱处理、酶处理等。图2展示了预处理技术的作用机理与局限性。

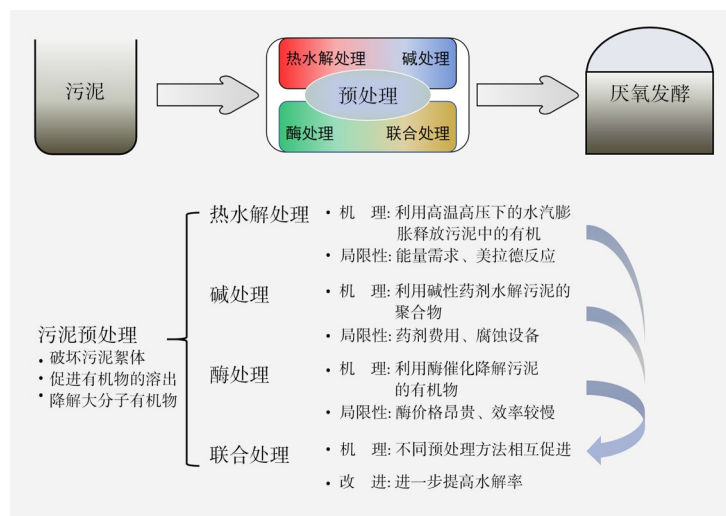


图2 预处理方法机理与局限性

Figure 2 Mechanisms and limitations of pretreatment methods

热水解处理是在高温高压作用下,利用水汽膨胀产生的剪切力破坏微生物细胞,释放胞内的有机质和核酸^[15]。Xiang 等^[16]在不同温度下对污泥进行热水解预处理,热水解温度的上升显著增加了体系内的 SCOD 含量,有助于提高发酵产酸效果。但温度过高时,不仅会增加能量消耗,还会在体系内生成难降解的可溶性有机物,显著降低污泥的可生化性。

在热水解温度为 140 °C 时,污泥发酵效果最佳,可生成超原泥所产 2 倍的 VFAs。

在污泥中添加碱性药剂可以水解污泥中的聚合物,同时在发酵过程中抑制产甲烷菌的活性^[17]。Xin 等^[18]利用 CaO 对废活性污泥进行处理,CaO 破坏了污泥絮体,释放出大量可溶有机物。在添加量为 0.07 g/g TS 的作用下,污泥的 SCOD 由 (80.6±11.7) mg/L 提

升至(1220±35.8) mg/L,进行发酵后 VFAs 产量也提升了 1.5 倍。尽管污泥水解效果显著提高,但碱处理后的污泥容易腐蚀设备,实际工程中需要进行防护。

此外,也可以在污泥中添加生物酶促进有机物的溶出,将大分子有机物催化降解成小分子,提高污泥水解效率^[19]。Luo 等^[20]使用纤维素酶对活性污泥与纸屑进行预处理,酶破坏了污泥的胞外聚合物和纸屑的有机物结构,在 60 mg/g TSS 的添加量下,可溶碳水化合物和蛋白质含量分别上升到原泥的 2.4 倍,更多产酸菌富集,VFAs 的最大产量为 3014 mg/L(以

COD 计),是对照组的 2 倍。但酶处理污泥受限于酶较高的价格,仍然处于实验室研发阶段,难以在工程中得到应用,需要进一步寻找更经济的酶种类以提高酶处理污泥的发酵效果。

可见,单独的预处理方法虽可提高污泥的水解率,但仍存在多种不足。为进一步提高水解的效果,可考虑将不同预处理方法联合使用,通过相互促进的方式实现更高的水解率和 VFAs 产量,提高厌氧发酵的经济性。不同联合预处理方法对发酵产酸的提升作用如表 1 所示。

表 1 联合预处理对发酵产酸的作用

Table 1 Effect of combined pretreatment on fermentation for acid production

联合方式	最佳处理条件	VFAs 产量	文献
超声波、次氯酸盐	超声 50 Hz×30 min,次氯酸盐 50 mg/g TSS	673 mg COD/L,是次氯酸盐单独作用的 1.19 倍	[21]
超声波、过碳酸钠	超声 1 W/mL×15 min,过碳酸盐 0.3 g/g TSS	392.8 mg COD/g VSS,是两种预处理单独作用的 1.02~2.25 倍	[22]
热碱处理	120 °C×3 h,NaOH 2 mol/L	4596 mg/L,是单独碱处理的 1.28 倍	[23]
碱化、碱性水解酶	氢氧化钠 1mol/L,蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶配比 6:2:1	528.9 mg COD/g VSS,是单独碱处理的 1.58 倍	[24]
柠檬酸钠、溶菌酶	柠檬酸钠 300 mg/g TSS,溶菌酶 20.75 mg/g TSS	588.4 mg COD/g VSS,是单独溶菌酶处理的 2.95 倍	[25]
亚硝酸钠、柠檬酸钠	亚硝酸钠 2.504 mg/L,柠檬酸钠 0.25g/g	580.34 mg COD/g,是 2 种预处理单独作用的 1.30~5.59 倍	[26]
亚硝酸钠、烷基葡萄糖	亚硝酸钠 1.54 mg/L,烷基葡萄糖 0.2 g/g	354.6 mg/g,是 2 种预处理单独作用的 1.2~1.4 倍	[27]

2.2 膜技术

在厌氧发酵过程中,VFAs 在体系内积累过多会抑制产酸菌内酶的活性,进而阻碍发酵的进行^[28]。为克服这一问题,可在厌氧发酵体系内添加膜组件,以实现 VFAs 的及时分离,防止其对后续发酵阶段造成不利影响。同时,膜还可通过截留大分子有机物,促进系统内有机物的富集,从而在无需营养补充的情况下,实现较好的发酵效果。此外,通过分离污泥停留时间(SRT)和水力停留时间(HRT),防止微生物的冲刷^[29],可确保连续稳定的运行。Gao 等^[30]在厌氧发酵常规反应器中安装微滤膜,发现微滤膜可截留约 13% 的蛋白质和 74% 的多糖,使 SRT 从 6 d 增加到 7.2 d,富集更多水解发酵细菌,所得 VFAs 产量相较于未添加微滤膜的反应器提高了 33%。

然而,发酵后高浓度和高黏度污泥可能会在膜表面形成泥饼层,引发严重的膜污染问题^[31],使得膜技术的成本显著增加,限制其推广和应用。因此,在发酵过程中需要保证膜通量的相对稳定,延长膜使用寿命。Huang 等^[32]利用膜生物反应器对厨余废水与污泥进行共发酵,发现膜的使用回收了近 100% 的氨和 VFAs,有效减轻了游离氨和有机酸对产酸菌的抑制作用,同时膜通量始终保持相对较高的水平,可

保持较低的膜组件更换频率,这表明膜分离技术在提高污泥发酵效果的同时,在经济上也具有可行性。此外,为缓解膜污染,需要不断研发新型膜材料,或在体系中添加生物填料等物质,以提高膜的使用寿命。Liu 等^[33]利用厌氧动态膜反应器进行污泥发酵产酸,在 70 d 的运行周期内,实现了膜通量的显著增加,从 6.25 L/(m²·d)增加到 25 L/(m²·d),且仅需进行一次在线膜清洗操作。同时,动态膜的应用使 VFAs 的生产能耗显著下降,能耗降低至原来的 1/5,可见新型膜材料的开发可显著提升该技术的经济效益。Zhang 等^[34]将微滤膜和生物载体共同添加到污泥发酵体系中,发现 VFAs 的产量提高了 1.3 倍,达到 3500 mg/L;同时,生物载体与微滤膜之间的碰撞增强了污泥颗粒的溶解,使膜通量增加了 40%,节省了膜清洗与更换的成本。

此外,鉴于发酵液的理化性质极为复杂,VFAs 表现出较强的亲水性,且在发酵液中的浓度相对较低,采用膜技术可以实现 VFAs 的高纯度回收,从而显著提升其应用价值。Tao 等^[35]通过电渗析对热水解污泥发酵液进行处理,通过高效浓缩手段,实现了 VFAs 含量超过 92% 的发酵液回收,显著提升了发酵产酸工艺的经济竞争力。

2.3 碱性发酵

在厌氧发酵过程中,pH值是一个重要影响因素,它对微生物群落结构、代谢途径以及胞内酶的活性会产生显著影响^[36],进而影响VFAs的积累。产酸菌通常对pH值具有较强的适应性,在pH值为3.0~12.0内均可进行产酸发酵,而产甲烷菌则适宜于pH值为6.8~8.2的环境^[37],在酸性和碱性的条件下,均可以有效抑制产甲烷菌的活性,减少其对VFAs的消耗。Shao等^[38]的研究表明,在pH值为5、7、9以及不控制pH值的条件下,活性污泥和橘皮废弃物共发酵的结果存在显著差异。其中,碱性条件抑制了产甲烷菌的活性,水解、产酸功能微生物的占比得到显著提升,VFAs的产量达到了(11843±424) mg COD/L,显著高于其他条件。此外,碱性条件可破坏污泥絮体和微生物细胞,将更多有机物释放至发酵体系中^[39],促进产酸发酵的进行。Wang等^[40]进一步验证了不同碱性发酵环境对废活性污泥厌氧发酵的影响。当pH值由8升高到11时,反应体系的SCOD增加了11倍,水解程度显著提升,VFAs产量提高了15倍,为4.30 g/L。

然而,产乙酸菌的最适pH值范围为4.5~8.0^[41],持续强碱性条件会抑制其将有机物转化为乙酸的能力,降低将VFAs产量最大化的潜力。同时,在发酵过程中维持碱性条件需要大量消耗碱性试剂,导致污泥发酵产酸的经济效益下降。据此,一些研究者提出采用分阶段碱性发酵策略,在增强发酵效果的同时有效降低碱的消耗量。毕豪华等^[42]研究表明,在分阶段碱性发酵(发酵初期控制pH值为10,4 d后pH值自然下降)的条件下,减轻了强碱环境对产酸菌的抑制作用,拟杆菌门和放线菌门的丰度相较于pH值恒定为10时提高了7.32%和2.86%,最终获得VFAs产量为208.78 mg COD/g VSS,提高了13.90%。此外,Li等^[43]利用炼油厂产生的废碱与废活性污泥进行碱性发酵,VFAs的产量在废碱的作用下提升6倍。该策略不仅实现了废碱的有效利用,而且显著提升了污泥发酵VFAs的产率,实现了资源利用与经济效益的双重提升。

2.4 共发酵

研究表明,厌氧消化的理想C/N范围为25~30^[44],单一底物的厌氧消化由于营养成分不均衡,无法保证合适的C/N。污泥C/N通常较低,添加富含有机物的共发酵物,可优化发酵效果。同时,共发酵还

可以稀释体系中的抑制化合物,提供多种发酵微生物群落,增强发酵过程的稳定性^[45]。常见的共发酵基质有餐厨垃圾、工农业废料等。

在厌氧发酵过程中,碳水化合物相较于蛋白质更能富集产酸菌^[46],主要成分为碳水化合物的餐厨垃圾是一种高生物降解废物。Fang等^[47]将小龙虾壳废弃物与废活性污泥共发酵,小龙虾壳中的几丁质显著增加了反应体系内的碳水化合物含量,当废弃物与污泥的质量比为3.25:1时,可溶性碳水化合物的浓度为污泥单独发酵时的22.5倍,产酸菌得到有效富集,VFAs的最大生成量达到17963 mg COD/L,超过污泥单独发酵时的20倍。在单独的餐厨废物发酵中,往往会由于pH值的迅速降低,使发酵菌的活性受到抑制^[48],污泥可以为餐厨废物提供额外的缓冲容量,有效避免快速酸化对发酵过程的负面影响。Vidal等^[49]在利用餐厨垃圾单独发酵时,pH值在第1天下降至3.7,严重抑制了发酵过程;相比之下,餐厨垃圾与活性污泥1:1发酵时的pH值可稳定在5.0左右,最终VFAs产量可达489 mg COD/g VSS,超过了单独餐厨垃圾发酵的5倍。

工农业废料也广泛用作共发酵底物,这些废料通常富含有机质,可在共发酵体系富集功能微生物,提升发酵效果。同时,污泥可以提供大多数废料所缺少的含水量与微生物群落^[50],为厌氧发酵过程提供必要条件,使该生物转化过程能顺利进行。Luo等^[51]利用污泥和纸屑进行共发酵产酸,当纸屑和污泥的比例为3:1时,体系的C/N为29.37,是污泥单独发酵时的5倍,最终将VFAs产量提升了10倍以上。Luo等^[52]研究发现随着葡萄酒酒糟与污泥共发酵配比的增加,拟杆菌门和厚壁菌门的相对丰度相应增加,从而显著增强了反应体系的水解发酵能力。当共发酵配比为1:1时,VFAs的产量可达2852 mg COD/L,这一产酸水平显著超越了单一底物发酵时的产量。此外,某些工农业废料中存在的特殊有机物可促进发酵产酸的进行,例如橘皮废弃物中的柠檬烯。Shao等^[53]研究发现,柠檬烯可分解污泥絮体,增加有机物的释放,并对产甲烷菌产生毒性,抑制甲烷的生成。当橘皮废弃物与污水污泥以1:1发酵时,VFAs的产量达到11996.3 mg COD/L,为污水污泥单独发酵时产量的30倍。

2.5 污泥强化产酸总结

为增强污泥厌氧发酵产酸效果,国内外研究者开

展了深入研究,聚焦通过污泥预处理、膜技术、碱性发酵、共发酵等强化产酸策略提高 VFAs 产量,如图 3 所示。这些策略通过优化污泥厌氧消化不同阶段,显著

提升了 VFAs 的产量及其应用潜力。基于已有研究成果,为促进污泥的资源化转化,以下环节可作为后续研究的重点。

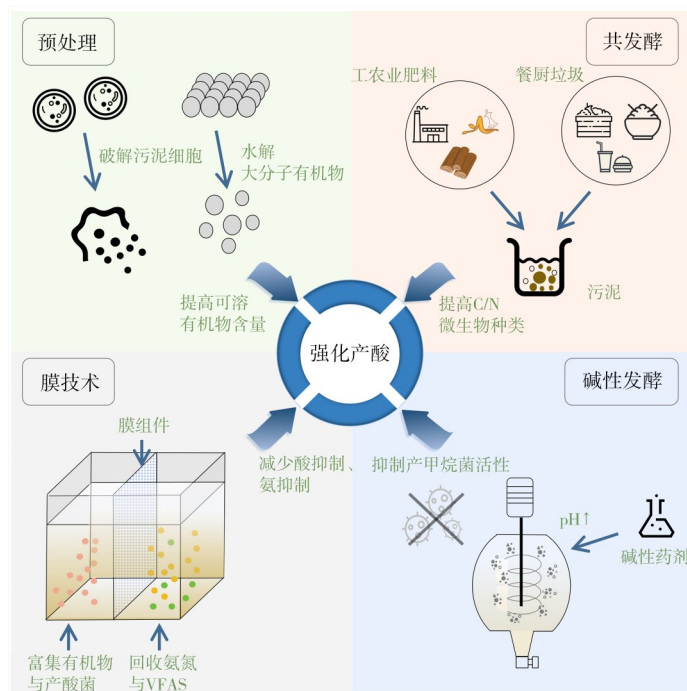


图3 强化产酸作用机理

Figure 3 The mechanism of enhancement acid production

污泥预处理技术已相对成熟,是提升厌氧发酵产酸效果的重要手段。该技术通过促进污泥的水解,为产酸微生物提供易降解的底物,从而在较短的发酵周期内实现 VFAs 产量的显著增长。在实际操作中,考虑到设备和药剂的成本,合理组合运用多种预处理方法,有助于进一步提升经济 and 资源回收效益。同时,进一步研究污泥处理中能量回收的问题,可使污泥处理过程能源自给自足,增强系统的环境可持续性。

膜技术有效地将 VFAs 从体系中分离,显著降低其对产酸菌的抑制,并使 VFAs 的生产效率提高。同时,膜技术对 VFAs 的回收,可使产物具有更高的纯度和应用价值。尽管目前膜技术仍存在膜污染和投资成本等挑战,但通过对高通量、抗污染等新型膜材料的研发,积极推动膜清洗与再生技术的发展,有望实现膜技术在厌氧发酵产酸领域的更广泛应用。

碱性发酵作为一种高效且简便的强化策略,能够有效抑制产甲烷菌的活性,同时促进污泥的水解,显著提高 VFAs 的产量。为了降低发酵过程中碱性药剂的经济投入,可以考虑采用以下策略:实施分阶

段碱性发酵,利用工业碱性废弃物,以及开发碱性物质的回收与循环利用等。这些策略不仅能够降低发酵过程中的药剂成本,还能够促进废弃资源的循环利用,增强系统的经济性和环境可持续性。

在污泥共发酵过程中,高有机质的共发酵底物能够显著提升污泥的发酵效果,优化微生物群落结构,增强系统的稳定性,且不会显著增加运营成本。然而,不同共发酵底物对发酵过程的影响机制各异,因此在持续试验新型废弃物共发酵的同时,需根据底物的特性优化发酵条件,以实现共发酵底物的合理搭配。同时,在供应与管理方面,需确保共发酵底物的稳定供应,以保证整个发酵过程的连续性和效率。污泥与有机废物的共发酵是实现废弃物资源化利用的关键途径。

已有的强化产酸策略(表2)虽在提升产酸效率方面表现出显著的效果,然仍不可避免地存在一定的局限性。整合不同强化产酸策略以构建多功能一体化系统,对关键参数如温度、SRT等进行持续优化,可作为污泥强化产酸中的重要议题。对于强化策略的经济可行性及对环境的潜在影响,需进行全面性的评估

分析,以确定最优的产酸策略。同时,还应探索这些方法的规模化应用,确保环境和社会效益的最大化。

表 2 强化产酸技术的总结

Table 2 Summary of enhanced acid production technologies

强化产酸方法	机制	不足	发展趋势
预处理	提高污泥可降解性	能量、化学药品与设备的投入	联合预处理技术的应用,能量回收与自给自足
膜技术	分离 VFAs,提高发酵液纯度	膜污染与堵塞,浓缩液的处理	开发抗污染、高通量的膜材料,研发新型膜清洗与再生技术
碱性发酵	碱性环境抑制产甲烷菌	化学药剂成本问题,过度碱化对微生物的抑制,废液的中和处理	利用工业废碱,开发碱性物质回收
共发酵	平衡 C/N,改善微生物群落结构,提高系统稳定性	共发酵底物供应与管理,底物配比和发酵条件较难控制	试验更多典型废弃物进行共发酵,稳定有机废弃物的供应

3 VFAs的应用

3.1 合成聚羟基脂肪酸酯

PHAs 是一种可完全生物降解的塑料,被视为能代替传统不可降解塑料的新型材料^[54]。微生物将 VFAs 作为碳源在细胞内合成 PHAs 实现储能^[55]。工业上一般在纯微生物培养条件下进行生产,由于灭菌的需要,其生产成本是传统塑料的 5~10 倍^[56]。利用发酵液进行混合微生物培养生产 PHAs,不需要严格灭菌的条件,可显著降低成本。PHAs 的混合微生物生产工艺通常分为 3 步^[57]:1)进行有机废料的产酸发酵,在发酵液中积累 VFAs;2)通过“盛宴-饥荒周期”驯化微生物,即周期性地添加和消耗碳源以引起“饥荒”,进而促使微生物在“盛宴”期间生成 PHAs;3)在分批条件下生产 PHAs。

经不同强化产酸策略处理后的污泥发酵液具有较高含量的 VFAs,是生产 PHAs 的良好底物。Wu 等^[58]利用游离亚硝酸与烷基葡萄糖苷处理的废活性污泥进行厌氧发酵和 PHAs 生产,发酵后得到 VFAs 的产量为 324.94 mg COD/g VSS。除氨后的发酵液可被 PHAs 的接种物迅速利用,所得 PHAs 的平均含量达到 44.44%,其中聚羟基丁酸酯(PHB)占比 61.45%。此外,Lorini 等^[59]在中试规模下利用热处理后的废活性污泥进行 PHAs 生产,利用发酵液中约 8.5 g COD/L 的 VFAs,得到了 PHAs 的平均含量为(0.53±0.03) g PHA/g,每千克的污泥可转化为 56 g 的 PHAs。由此可见,利用发酵液生产 PHAs 的方法不仅在实验室规模展现出显著成效,而且在扩大规模试验中也具有良好应用潜力。

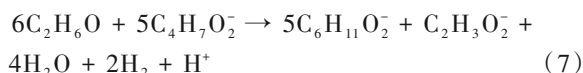
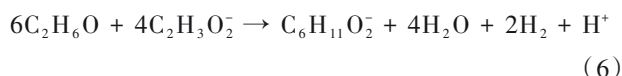
研究发现,不同的 VFAs 组成会影响 PHAs 的组成。具体而言,偶数 VFAs(乙酸和丁酸)有利于 PHB 的生产,奇数 VFAs 则可以促进羟基戊酸酯(PHV)的生产。较高的奇偶比可以增加 PHAs 共聚

物的含量,共聚物相较于均聚物有更好的热机械性能和更广泛的应用范围^[60]。Gabriela 等^[61]对活性污泥、橄榄厂废水、甘油、冬化油饼等不同底物发酵产酸及 PHAs 生产的效果进行研究,结果显示,冬化油饼发酵液中的 VFAs 奇偶比最高,达到 1.2,而活性污泥的奇偶比则介于 0.25~0.33。利用冬化油饼发酵液进行 PHAs 生产后,每克有机物可生成 0.64 g PHAs,其中 PHB 占 30%,PHV 占 69%,可生产良好性能的 PHAs 共聚物。另一方面,针对污泥则需要进一步研究如何提高 VFAs 的奇偶比,以提升所生产 PHAs 的性能。

3.2 合成中链脂肪酸

MCFA 是指具有 6~12 个碳原子的直链羧酸,如己酸、庚酸、辛酸等。与 VFAs 相比,MCFA 具有更强的疏水性,使得它在发酵液中更容易分离,从而减少了后续提纯步骤的能量消耗^[62]。MCFA 的经济价值高,工业级己酸的价格高达 1.7×10⁴ 元/t,是乙酸的 5 倍以上^[63],不仅可以直接用作抗菌剂和食品添加剂,在一定条件下还可转化为有更高价值的中链烷烃,用作柴油和航空燃料^[64]。目前,MCFA 主要来源于石油和有机脂肪的氧化脱氢工艺,由于其生产材料的不可再生和设备的高成本,限制了其大规模使用。相比之下,利用污泥发酵液中存在的 VFAs,延长碳链生产 MCFA,是一种更经济环保的方法,且碳延长过程可以适应非无菌条件,更有利于大规模的生产^[65]。

链延长过程由富含能量的电子供体来驱动,电子供体氧化合成乙酰辅酶 A,与电子受体形成碳供体,在每个循环过程中向碳链添加 2 个碳原子。发酵液中的 VFAs 为电子受体,常见的电子供体有乳酸和乙醇等^[66]。乙酸在乙醇作用下延长为丁酸,丁酸在乙醇作用下延长为己酸的反应式分别见式(6)~(7)。



Wu 等^[67]在两级活性污泥发酵中生产 MCFAs,第 1 阶段进行产酸发酵,VFAs 产量为 3500~3800 mg COD/L。第 2 阶段,以发酵液作为底物,乙醇为电子供体进行 MCFAs 的合成,最终获得了 MCFAs 的产量为 10.32 g COD/L。经济分析显示,生产的 MCFAs 净经济收益可达到 410.44 美元/t TS,补偿并超过了乙醇所增加的成本,证明碳延长工艺在经济上具有可行性。为提高碳延长效果,采用合适的强化产酸策略强化污泥发酵效果是至关重要的。例如,Wang 等^[68]利用高铁酸盐对污泥进行预处理,显著促进了污泥的水解和酸化,并且高铁酸盐可在碳延伸时作电子穿梭体,接受和提供电子,使 MCFAs 的产量显著提升;在 85 mg Fe/g TSS 条件下,MCFAs 的产量达到 8106.3 mg COD/L,是未经预处理试验组的 58.6 倍。此研究也强调了提高电子转移效率在碳延长中的重要意义。同样,Liu 等^[69]在以乙醇为电子供体的污泥发酵中,利用尿液对污泥进行处理,尿液使电子转移效率提高了 18.6%,显著促进了碳延伸的进行。经过 25% 的尿液处理后,VFAs 产量下降了 53.1%,更多的底物被转化为 MCFAs,最终 MCFAs 的产量增加了 4.3 倍。可见,通过实施增强型产酸策略以增加 VFAs 的产量,并针对性地优化电子传递机制,可以显著促进 MCFAs 的合成效率。

3.3 合成生物能源

由于化石燃料资源的逐渐枯竭,寻找可持续的能源替代品变得极为迫切。生物能源作为一种通过微生物处理有机废弃物而产生的可再生能源,被认为是化石燃料的理想替代。常见的生物能源包括微生物油和 H_2 等。

3.3.1 微生物油

微生物油是在一定条件下,利用含油微生物将碳水化合物和普通油脂等原料所生成的一种生物能源,因其含油量高、生长周期较短等特性,成为石油环保的替代品^[70]。利用废弃物产生的 VFAs 生产微生物油,相较于传统方式中的糖基原料,显著降低了基质成本。在发酵过程中,含油微生物通过乙酰辅酶 A 合成酶的作用,将 VFAs 转化为乙酰辅酶 A,将其作为脂质合成的中间体,在微生物体内形成脂质进

行积累^[71]。常见的含油微生物,如含油酵母和微藻,能够有效地在发酵液中生产微生物油。

Emmanuel 等^[72]利用废活性污泥发酵生产 VFAs,并引入好氧单元进行脂质生产,结果显示发酵后所生成的 VFAs 在脂质生产阶段可被完全消耗,实现了 0.17 g/g VFAs 的脂质产量,对比葡萄糖,发酵液有更好的微生物油生产效果。在采用强化产酸策略以提升底物 VFAs 浓度的同时,鉴于乙酸向乙酰辅酶 A 转化的代谢途径最为直接,增加发酵液中乙酸的浓度对于提高微生物油的产量具有有利影响。Juan 等^[73]利用湿式氧化技术对污泥进行预处理,并利用解脂亚罗酵母进行脂质生产;在 205 °C 与 120 min 的条件下,乙酸和丙酸的浓度分别达到 (4323±112) mg/L 和 (565±25) mg/L,占 VFAs 的 70%,其中 95% 的乙酸和 100% 的丙酸被酵母消耗,并在细胞中积累了 (35±1)% 的脂质含量,脂质的产率达到 (0.23±0.02) g/g。Song 等^[74]利用鼠李糖脂处理活性污泥,并在发酵后利用微藻进行微生物油的合成,微藻利用发酵液中的乙酸、乙醇等有机物进行生长和脂质生产,最终产量达到 (356.86±4.91) mg/L,其中饱和脂肪酸含量达到 (84.57±4.33)%,适合生产生物柴油。

3.3.2 H_2

H_2 的热值高达 122 kJ/g,约为化石燃料的 2.75 倍^[75],是一种广泛应用于能源领域的清洁能源。然而,在工业生产中,电解水、重整天然气等方法的高昂成本限制了 H_2 的大规模使用^[76]。相比之下,通过废弃物发酵液制氢,不仅成本较低,而且符合可持续发展的要求。微生物电解池 (MEC) 是一种常见的制氢方法,通常电解水制氢的电压为 2.1 V 左右,而 MEC 电解发酵液制氢的电压只需要 0.3~0.9 V^[77],低电压需求进一步降低了制氢成本,提高了该技术的经济可行性。

在 MEC 处理发酵液制氢的过程中,微生物利用发酵液中的 VFAs 为电子供体,通过阳极的生物膜降解底物释放电子和质子,在阴极接受电子产生 H_2 ^[78]。Wang 等^[79]利用热碱预处理污泥的发酵液在 MEC 制氢,结果表明热碱处理后的污泥所产生的发酵液 VFAs 产量达到 5691.66 mg/L,经电解池处理后产氢量为 (36.87±4.36) mg H_2 /g VSS,是原污泥发酵液产氢量的 43.25 倍;此外,乙酸、丙酸和正丁酸制氢的最大利用率分别为 93.69%、90.72% 和 91.85%。可见,提高 VFAs 产量以及乙酸占比是提高 MEC 氢产量的

有效方法。

MEC 中产甲烷过程是造成 H_2 损失的重要原因,为进一步提高氢气转化率,可通过优化反应器结构、改善电极性能等方法抑制甲烷的产生。Choi 等^[80]分别将质子交换膜和阴离子交换膜安装在 MEC 中,进行处理发酵液产氢。在 0.8 V 的电压下,阴离子交换膜的产氢性能优于质子交换膜,发酵液中的乙酸迅速被消耗,在阴极回收的气体中 H_2 含量可保持在 94% 以上,其最高 H_2 产量为 1.26 L/g COD,接近于质子交换膜的 2 倍。

3.4 制备微生物燃料电池

MFC 是一种双室系统,通过微生物的催化作用,将阳极中的有机物降解,利用化学能转化为电能^[81]。发酵液存在大量易降解的 VFAs,是形成较高的输出电压和功率密度的良好底物。此外,发酵液较低的黏性有利于 MFC 中离子的扩散,从而降低其内阻^[82]。Xin 等^[83]比较了污泥冷冻和解冻处理后的滤液与污泥发酵液制备 MFC 的效果,结果表明发酵液更加均匀的介质且更容易被降解的 VFAs,使其所制备的 MFC 产生了 0.182 mW/m² 的功率密度和 1.418 kW·h/kg 的发电效率,相较于滤液提高了 19.7% 和 23.1%。

在 MFC 中,可通过引入不同的微生物种群,提升 MFC 的效果。He 等^[84]研究了污泥发酵液和水果废弃物作为 MFC 燃料的发电效果,2 种底物混合后提高了

反应体系的 C/N,有利于形成多样的微生物,加速有机物降解和生物电的转化。其最终所产生的生物电的峰值电压为 0.75 V,转化效率为 1.391 kW·h/kg COD,高于发酵液和水果废弃物单独做燃料时的 1.061、0.718 kW·h/kg COD。Xin 等^[85]利用酶催化处理的活性污泥进行发酵,并回收生物电。发现酶的加入显著促进了污泥的分解,发酵后 VFAs 积累量超过 3200 mg COD/L。将发酵液加入 MFC 可获得 0.75~0.82 kW·h/kg VSS 的电转换效率,是对照组的 3.9 倍,所产生的电能所带来的收益接近酶催化处理所增加的成本。可见,利用发酵液制作 MFC 在经济上是一种可行的污泥资源化方法。

3.5 作为生物营养去除过程的碳源

城市污水的 COD 含量相对较低,导致生物脱氮除磷过程的处理效果不佳,需要添加额外的碳源以增强处理效率^[86]。常见的碳源有葡萄糖、乙酸钠等,但这些药剂的添加会增加处理成本。有研究发现,发酵液中的 VFAs 是一种易于降解且具有成本优势的碳源,反硝化细菌倾向于优先利用乙酸和丙酸,而聚磷菌则可利用 VFAs 合成 PHAs 等储能物质^[87]。VFAs 含量越高,对脱氮除磷效果的改善作用越强^[88],因此,经强化产酸后的污泥发酵液是污水处理中的优选补充碳源。表 3 详细列举了 VFAs 作为脱氮除磷碳源的应用实例。

表 3 VFAs 作为脱氮除磷碳源的处理效果

Table 3 Effect of VFAs as carbon source for nitrogen and phosphorus removal

碳源	脱氮除磷效果	实验结果	文献
乙酸和丙酸 1:1 混合	最高脱氮速率为 1.05 mg/(h·g VSS), TN 去除率在 98% 以上	混合碳源使聚糖菌同时完成硝化和反硝化,提高脱氮效率	[89]
初级污泥发酵液	氨氮和总氮的去除率分别为 98% 和 88%, 磷酸盐去除率超过 80%	氮的去除率与乙酸钠做碳源时相接近, 磷的去除率远高于乙酸钠和葡萄糖做碳源的情况	[90]
初级污泥、食物垃圾、脂肪、乳清等发酵液	硝态氮去除率均超过 98%, 乳清发酵液脱氮速率最高	发酵液反硝化能力相较于甲醇和乙酸做碳源时更高, 乳清发酵液的乙酸占比最高, 达 31%, 最有利于脱氮	[91]
污泥碱性发酵液热	发酵液和滤液对硝态氮的去除率分别为 95% 和 90%, 发酵液的反硝化率速率是滤液的 5 倍	VFAs 相较于滤液中的蛋白质和碳水化合物更易于被微生物利用, 更有利于反硝化的进行	[92]
水解污泥滤液	脱氮率达到 (98.5±0.5)%	再水解提高 VFAs 浓度, 减少了氨氮和磷酸盐的释放, 避免由于发酵液而增加脱氮负担, 脱氮效果接近乙酸钠	[93]
污泥碱性发酵液再水解	总氮和总磷的去除率分别为 92.68% 和 89.42%	发酵液提高了反硝化菌的相对丰度, 抑制硝化细菌	[94]
剩余污泥和餐厨垃圾共发酵液	添加磁粉后的污泥发酵液对硝态氮去除量为 14.60 mg/(L·d), 相较于初级污泥发酵液增加了 25.36~61.68%	磁粉促进脱氮系统的电子转移, 富集发酵和脱氮菌, 促进反硝化过程	[95]

3.6 发酵液应用总结

VFAs 作为化工产业的关键原料, 传统上依赖于石油衍生物的加工。鉴于这类原料的不可再生性, 利用污泥厌氧发酵技术生产 VFAs 呈现了可持续性

优势。通过实施强化产酸策略, 所得污泥发酵液中的 VFAs 含量得以显著提升, 从而赋予了其更高的应用价值。前述应用实例如图 4 所示, 包括 PHAs、MCFAs 的合成, 生物能源的生产, MFC 的构建和污水

处理系统中补充碳源的提供,均在实验室规模证明了其技术可行性。为了推动污泥的资源化利用并缓

解石油能源依赖,需提升这些应用的生产效率。以下方面可作为改进的重点方向:

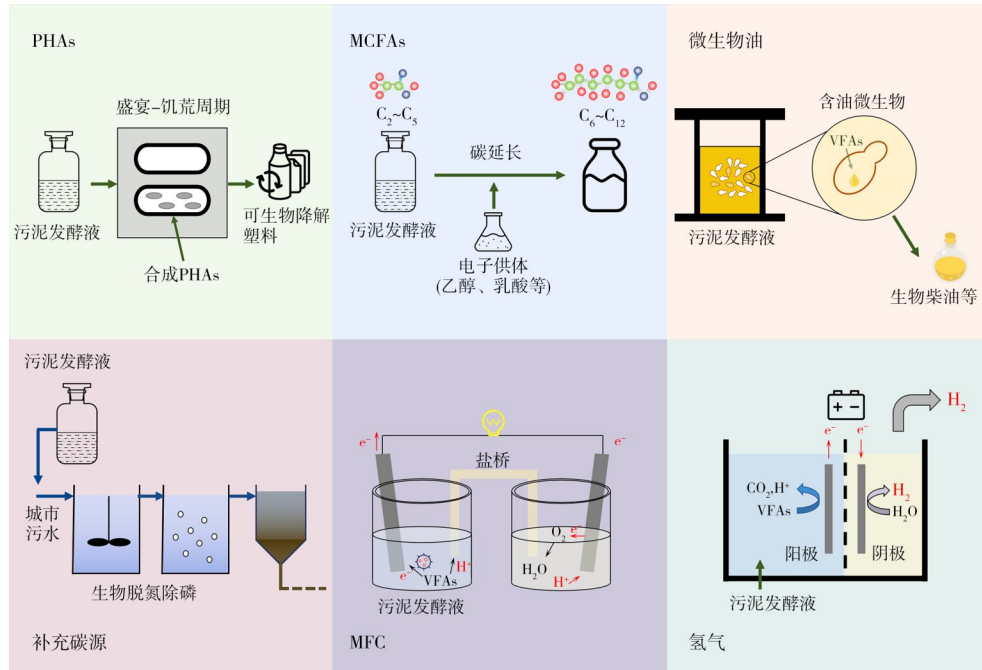


图4 发酵液中VFAs的应用

Figure 4 Applications of VFAs from fermentation broth

PHAs作为一种完全可生物降解的塑料,其经济价值显著,利用污泥发酵液合成PHAs是一种环保且可持续的资源化方法。然而,目前该技术的底物转化效率尚需进一步提升,且污泥发酵液中VFAs的奇偶比偏低,这要求对工艺进行深入优化,以增强PHAs中共聚物含量,从而提升其整体经济效益。

MCFAs在价值和提纯便捷性上超越了VFAs,已成为其应用的重要分支。链延长工艺中,电子供体的引入不可避免地提高了生产成本。鉴于此,深入探究污泥发酵过程中产生的乙醇和乳酸的综合利用,有效利用这些内源电子供体,可以显著提升整个应用流程的经济效益。

微生物油和 H_2 作为重要的生物能源,均可通过污泥发酵液中的VFAs来实现其生产,两者的核心目标在于最大化VFAs的利用效率,以推进生物能源的持续生产及其广泛应用。为提高微生物油的生产效率,需对生产工艺进行优化,并对含油微生物如酵母和微藻进行改造,以提高其对VFAs的耐受性和脂质合成能力。另一方面,为提高MEC的产氢效率,可针对MEC性能进行精细优化,抑制电极表面产甲烷菌的活性,促进VFAs向氢气的有效转化。

MFC技术利用发酵液中的VFAs和其他有机物

进行电化学转换,具有将生物质能转换为电能的潜力。然而,MFC的实用化进程受制于其较低的电压和功率输出。针对此问题,需要进一步优化电极材料、提高微生物活性以及改善能量转换效率等,推动MFC技术在可持续能源和废物资源化领域的实用化和推广。

污泥发酵液中的VFAs在氮磷去除率上与常规碳源相当,但其复杂的成分特性,尤其是较高的有机氮和氨氮水平,可能在生物脱氮过程中引起氨氮和COD的积累,对出水水质产生负面影响。因此,在将发酵液作为补充碳源应用于污水处理时,须全面分析发酵液中有有机质的组成,以评估其对出水水质的潜在影响,保障出水水质的稳定与合规性。

4 结论

近年来,众多国内外学者对污泥处置与碳资源回收问题进行了深入研究。基于对厌氧消化机理与污泥特性的理解,为进一步提升污泥厌氧发酵产酸的效果,研究者们提出了预处理、膜技术、碱性发酵及共发酵等策略。这些方法有效提高了VFAs的产量,并增强了发酵液的后续应用潜力。污泥发酵液中含大量VFAs,扩大其应用范围是污泥资源化的重要途径,常见的应用包括合成PHAs、MCFAs和生物

能源,以及用于MFC的制备和作为污水处理中的碳源等。未来研究可从以下方面深入探究:

1)尽管多种强化产酸方法和VFAs的应用都显示出良好效果,但这些研究大多仍处于实验阶段。因此,探索如何将实验室规模的研究转化为实际应用,需要全面评估其强化效果和应用潜力。

2)为了实现污泥处理的优化,可以探索将不同的强化产酸策略进行组合,以寻求最佳的生产效率。例如,可以研究预处理后的污泥与餐厨垃圾在碱性条件下共同发酵的效果,以评估3种方法对发酵效果的协同效应。

3)污泥发酵液成分复杂,其中除了VFAs外,还可能含有多种有毒有害物质。因此,将发酵液投入应用前,必须对其潜在的有害成分进行评估,以确保不会对环境造成负面影响。

4)高奇偶比的VFAs是合成PHAs共聚物的理想底物,此外,乙酸作为VFAs中最易被微生物利用的成分,往往具有更高的应用价值。因此,应聚焦于研究如何通过调控产酸条件来定向改变产物种类,以提高VFAs的应用潜力。

5)为了全面评估污泥发酵工艺对污水处理厂的技术和经济影响,需要对其经济性进行细致评估,并通过工程经济分析来确保污泥处理成本与预期的后续应用收益之间的平衡。

在不同强化产酸方法的作用下,污泥发酵的VFAs产量已有显著提升,但发酵液的利用率仍然不高。探索并实现污泥处置与资源回收的闭环工艺流程,是污泥资源化的关键研究课题。

参考文献

- [1] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 中国城市建设统计年鉴 2022 [M]. 北京:中国统计出版社, 2023.
- Ministry of Housing and Urban-Rural Development of the People's Republic of China. Statistical yearbook of urban construction in China (2022)[M]. Beijing: China Statistics Press, 2023.
- [2] YU D H, WU F, HE J G, et al. Tuned layered double hydroxide-based catalysts inducing singlet oxygen evolution; Reactive oxygen species evolution mechanism exploration, norfloxacin degradation, and catalysts screen based on machine learning[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 320.
- [3] SHENG L, LIU J Y, ZHANG C, et al. Pretreating anaerobic fermentation liquid with calcium addition to improve short-chain fatty acids extraction via in situ synthesis of layered double hydroxides [J]. Bioresource Technology, 2019, 271: 190-195.
- [4] 李夏桐, 杨林, 韩盼, 等. 生物强化污泥厌氧发酵产酸研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2022, 42(11): 155-162.
- LIX T, YANG L, HAN P, et al. Biofortification on acid production by anaerobic fermentation of sludge: a review[J]. China Biotechnology, 2022, 42(11): 155-162.
- [5] 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 Y Y, WU Y, WANG P C, et al. Research progress on anaerobic co-fermentation of waste-activated sludge to produce acid under the coal of low carbon [J]. Environmental Engineering, 2024, 42(1): 102-109.
- [6] MERVE A, ISAAC O, ELZBIETA P, et al. Bio-based volatile fatty acid production and recovery from waste streams: Current status and future challenges[J]. Bioresource Technology, 2018, 268: 773-786.
- [7] ZHOU M M, YAN B H, WANG J, et al. Enhanced volatile fatty acids production from anaerobic fermentation of food waste: A mini-review focusing on acidogenic metabolic pathways [J]. Bioresource Technology, 2018, 248: 68-78.
- [8] LIX T, YANG L, HAN P, et al. Biofortification on acid production by anaerobic fermentation of sludge: a review[J]. China Biotechnology, 2022, 42(11): 155-162.
- [9] SWARNIMA A, DONGMIN Y, AMIR M, et al. A glimpse of the world of volatile fatty acids production and application: a review[J]. Bioengineered, 2022, 13(1): 1249-1275.
- [10] WANG Z Y, LI X, LIU H, et al. Bioproduction and applications of short-chain fatty acids from secondary sludge anaerobic fermentation: A critical review[J]. RENEWABLE & SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, 2023, 183.
- [11] 姚创, 刘晖, 罗晓栋, 等. 华南地区低有机质污泥碱性厌氧产酸(VFAs)性能机理与菌群分析[J]. 化工学报, 2016, 67(4): 1565±1571.
- YAO C, LIU H, LUO X D, et al. Mechanism and microbial community analysis of anaerobic acid production (VFAs) by low-carbon sludge in South China at alkaline condition [J]. CIESC Journal, 2016, 67(4): 1565±1571.
- [12] MEEGODA J, LI B, PATEL K, et al. A review of the processes, parameters, and optimization of anaerobic digestion[J]. International Journal of Environmental Research & Public Health, 2018, 15(10): 2224.
- [13] 叶红梅, 刘祖文, 田帅. 污泥厌氧发酵产酸技术研究进展[J]. 应用化工, 2023, 52(2): 588-594.
- YE H M, LIU Z W, TIAN S. Research progress on acid production technology of sludge anaerobic fermentation [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(2): 588-594.
- [14] LI L G, Wang Y Y, LI Y, et al. Effects of substrate concentration, hydraulic retention time and headspace pressure on acid production of protein by anaerobic fermentation [J]. Bioresource Technology, 2019, 283: 106-111.
- [15] 王琳, 潘雷. 污泥厌氧发酵产酸技术的研究进展[J]. 现代化工, 2023, 43(7): 68-72, 78.
- WANG L, PAN L. Research progress on sludge anaerobic fermentation technology for acid production [J]. Modern Chemical Industry, 2023, 43(7): 68-72, 78.
- [16] XIANG Z Z, HUANG X, CHEN H F, et al. Insights into thermal hydrolysis pretreatment temperature for enhancing volatile fatty acids production from sludge fermentation: Performance and mechanism [J]. Bioresource Technology, 2023, 379: 129032.
- [17] 柯壹红, 曾艺芳, 李华藩, 等. 不同预处理方法对污泥厌氧发酵产酸

- 效果的影响[J]. 环境工程, 2020, 38(8): 21–26, 12.
- KE Y H, ZENG Y F, LI H F, et al. Effects of pretreated methods on volatile fatty acids production through sludge anaerobic fermentation [J]. Environmental Engineering, 2020, 38(8): 21–26, 12.
- [18] XIN X D, SHE Y C, HONG J M. Insights into microbial interaction profiles contributing to volatile fatty acids production via acidogenic fermentation of waste activated sludge assisted by calcium oxide pretreatment[J]. Bioresource technology, 2021, 320: 124287.
- [19] HASSARD F, BIDDLE J, HARNETT R, et al. Microbial extracellular enzyme activity affects performance in a full-scale modified activated sludge process [J]. Science of the Total Environment, 2018, 625(1): 1527–1534.
- [20] LUO J Y, LI Y, LI Y B, et al. Waste-to-energy: Cellulase induced waste activated sludge and paper waste co-fermentation for efficient volatile fatty acids production and underlying mechanisms [J]. Bioresource technology, 2021, 341: 125771.
- [21] ZHU R, ZHAO S S, JU C L, et al. Ultrasonic-assisted hypochlorite activation accelerated volatile fatty acids production during sewage sludge fermentation: Critical insights on solubilization/hydrolysis stages and microbial traits[J]. Bioresource Technology, 2023, 383: 129233.
- [22] WANG Y F, WANG X M, ZHENG K X, et al. Ultrasound-sodium percarbonate effectively promotes short-chain carboxylic acids production from sewage sludge through anaerobic fermentation [J]. Bioresource Technology, 2022, 364: 128024.
- [23] ZHOU Y Q, HUANG X, MA S L, et al. Thermo-alkaline pretreatment of excess sludge: Effects of temperature on volatile fatty acids accumulation and microbial community [J]. Journal of Environmental Management, 2023, 342: 118244.
- [24] PANG H L, JIAO Q Q, HE J G, 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.
- [25] ZHANG P F, ZHOU Y, PAN X L, et al. Enhanced acidogenic fermentation from Al-rich waste activated sludge by combining lysozyme and sodium citrate pretreatment: Perspectives of Al stabilization and enzyme activity [J]. Science of the TOTAL ENVIRONMENT, 2023, 864: 161108.
- [26] ZHOU W Y, FANG Q, DING W X, et al. Enhancement of waste activated sludge hydrolysis and decomposition by combined free nitrous acid and sodium citrate pretreatment [J]. Journal of Water Process Engineering, 2023, 54: 103945.
- [27] LIU Y, ZHAO J W, LIX M, et al. Synergistic effect of free nitrite acid integrated with biosurfactant alkyl polyglucose on sludge anaerobic fermentation[J]. Waste Management, 2018, 78: 310–317.
- [28] YUAN Q, SPARLING R, OLESZKIEWICZ J A. VFA generation from waste activated sludge: Effect of temperature and mixing [J]. Chemosphere, 2011, 82(4): 603–607.
- [29] 马惠君, 黄帅, 刘和, 等. 自生动态膜分离厌氧产酸污泥效果与特征研究[J]. 中国环境科学, 2015, (6): 1780–1785.
- MAH J, HUANG S, LIU H, et al. Efficiencies and characteristics of self-forming dynamic membrane in separating fermented sludge for acid production[J]. China Environmental Science, 2015, (6): 1780–1785.
- [30] GAO X L, ZHANG Q Q, ZHU H T. High rejection rate of polysaccharides by microfiltration benefits *Christensenella minuta* and acetic acid production in an anaerobic membrane bioreactor for sludge fermentation [J]. Bioresource Technology, 2019, 282: 197–201.
- [31] ZHANG M J, PENG W, CHEN J R, et al. A new insight into membrane fouling mechanism in submerged membrane bioreactor: Osmotic pressure during cake layer filtration [J]. Water Reseach, 2013, 47(8): 2777–2786.
- [32] HUANG J H, CHEN K, XIA X D, et al. Long-term performance on volatile fatty acids production improved in a kitchen wastewater fermenter by co-fermentation of sludge and membrane separation[J]. Chemosphere, 2023, 335: 139049.
- [33] LIU H B, WANG L, ZHANG X D, et al. A viable approach for commercial VFAs production from sludge: liquid fermentation in anaerobic dynamic membrane reactor [J]. Journal of hazardous materials, 2019, 365: 912–920.
- [34] ZHANG Q Q, WU L Y, HUANG J H, et al. Recovering short-chain fatty acids from waste sludge via biocarriers and microfiltration enhanced anaerobic fermentation [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2022, 182: 106342.
- [35] TAO B, PASSANHA P, KUMI P, et al. Recovery and concentration of thermally hydrolysed waste activated sludge derived volatile fatty acids and nutrients by microfiltration, electrodialysis and struvite precipitation for polyhydroxyalkanoates production [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 295, 11–19.
- [36] YUAN Y Y, HU X Y, CHEN H B, et al. Advances in enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133741.
- [37] CHEN Y, CHENG J, CREAMER K. Inhibition of anaerobic digestion process: a review [J]. Bioresour Technology, 2008, 99(10): 4044–4064.
- [38] SHAO Q Q, FANG S Y, FANG X Y, et al. Boosting short-chain fatty acids production from co-fermentation of orange peel waste and waste activated sludge: Critical role of pH on fermentation steps and microbial function traits [J]. Bioresource Technology, 2023, 380: 129128.
- [39] 吕景花, 李婉婷, 万芸菲, 等. pH值对剩余污泥有机物溶出和菌群结构的影响[J]. 安全与环境学报, 2020, 20(4): 1517–1525.
- LV J H, LI W T, WAN Y F, et al. Effect of pH value on organic matters solubilization and microbial community structures in sludge fermentation [J]. Journal of Safety and Environment, 2020, 20(4): 1517–1525.
- [40] WANG Y, YUN C, NAN S, et al. The influence of a stepwise pH increase on volatile fatty acids production and phosphorus release during Al-waste activated sludge fermentation [J]. Bioresource Technology, 2021, 320: 124276.
- [41] YUAN Y Y, HU X Y, CHEN H B, et al. Advances in enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. Science of the Total Environment, 2019, 694: 133741.
- [42] 毕豪华, 高春娣, 刘奕伟, 等. pH值调控方法对剩余污泥厌氧发酵的影响[J]. 中国环境科学, 2023, 43(9): 4648–4657.
- BI H H, GAO C D, LIU Y W, et al. Effects of pH control methods on anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. China Environmental Science, 2023, 43(9): 4648–4657.
- [43] LI J, XIN W Z, LIANG J H, et al. Alkaline fermentation of refinery waste activated sludge mediated by refinery spent caustic for volatile

- fatty acids production[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 324: 116317.
- [44] KAYHANIAN M, TCHOBANOGLOUS G. Computation of C/N ratios for various organic fractions[J]. *BioCycle*, 1992, 33(5): 58.
- [45] HUANG X D, ZHAO J W, XU Q X, et al. Enhanced volatile fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation by adding to fumes residue[J]. *Bioresour Technol*, 2019, 274(1): 430–438.
- [46] 袁悦, 王博, 李永波, 等. 高温预处理强化污泥与餐厨垃圾共消化[J]. *环境工程*, 2023, 41(2): 91–97.
- YUAN Y, WANG B, LI Y B, et al. Enhancement of co-digestion of sludge and food waste by high temperature pretreatment [J]. *Environmental Engineering*, 2023, 41(2): 91–97.
- [47] FANG S Y, CAO W B, SHAO Q Q, et al. Reutilization of waste crawfish shell and sludge for efficient volatile fatty acids production by synchronously regulating the bioavailable substrates and microbial metabolic traits [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 349: 131456.
- [48] LUO J Y, HUANG W X, GUO W, et al. Novel strategy to stimulate the food wastes anaerobic fermentation performance by eggshell wastes conditioning and the underlying mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 398: 125560.
- [49] VIDAL C, PEREZ N, ASTALS S, et al. Assessing the potential of waste activated sludge and food waste co-fermentation for carboxylic acids production[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 757: 143763.
- [50] 李秋实, 郭祥, 刘彬, 等. 市政污泥与玉米秸秆混合高温厌氧发酵产甲烷研究[J]. *环境工程*, 2022, 40(7): 139–145.
- LI Q S, GUO X, LIU B, et al. Study on methane production by thermophilic anaerobic digestion of municipal sludge and corn straw [J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(7): 139–145.
- [51] LUO J Y, LI Y X, LI H, et al. Deciphering the key operational factors and microbial features associated with volatile fatty acids production during paper wastes and sewage sludge co-fermentation [J]. *Bioresour Technol*, 2022, 344: 126318.
- [52] LUO J Y, ZHU Y, SONG A Q, et al. Efficient short-chain fatty acids recovery from anaerobic fermentation of wine vinasse and waste activated sludge and the underlying mechanisms [J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2019, 145: 18–26.
- [53] SHAO Q Q, ZHANG Q, FANG S Y, et al. Upgrading volatile fatty acids production from anaerobic co-fermentation of orange peel waste and sewage sludge: Critical roles of limonene on functional consortia and microbial metabolic traits[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 362: 127773.
- [54] 郭子瑞, 陈志强, 池日光, 等. 基于GA-BP神经网络的餐厨垃圾合成PHA工艺产量预测[J]. *环境工程*, 2022, 40(4): 166–173.
- GUO Z R, CHEN Z Q, CHI R G, et al. Prediction of polyhydroxyalkanoate (PHA) production utilizing food waste based on GA-BP neural network method[J]. *Environmental Engineering*, 2022, 40(4): 166–173.
- [55] SARATALE R G, CHO S K, KADAM A A, et al. Developing microbial co-culture system for enhanced polyhydroxyalkanoates (PHA) production using acid pretreated lignocellulosic biomass[J]. *Polymers*, 2022, 14(4): 726.
- [56] RAZA Z A, ABID S, BANAT I M. Polyhydroxyalkanoates: Characteristics, production, recent developments and applications [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2018, 126: 45–56.
- [57] 崔有为, 林小媛, 冀思远, 等. SRT对富集高聚PHA能力嗜盐MMC的影响[J]. *化工学报*, 2016, 67(6): 2575–2582.
- CUI Y W, LIN X Y, JI S Y, et al. Influence of SRT on enriching halophilic MMC with capacity of PHA storage [J]. *CIESC Journal*, 2016, 67(6): 2575–2582.
- [58] WU Y Q, SONG X L, ZHANG Y H, et al. Effects of free nitrous acid combined with alkyl polyglucoside on short-chain fatty acids production from waste activated sludge anaerobic fermentation and fermentation liquor for polyhydroxyalkanoates synthesis[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 52: 103515.
- [59] LORINI L, MUNARIN G, SALVATORI G, et al. Sewage sludge as carbon source for polyhydroxyalkanoates: a holistic approach at pilot scale level[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 354: 131728.
- [60] GAMEIRO T, SOUSA F, SILVA F, et al. Olive oil mill wastewater to volatile fatty acids: statistical study of the acidogenic process [J]. *Water Air And Soil Pollution*, 2015, 226(4): 1–13.
- [61] GABRIELA M, TERESA G, ADRIANA A, et al. Towards PHA production from wastes: the bioconversion potential of different activated sludge and food industry wastes into VFA through acidogenic fermentation[J]. *Waste and Biomass Valorization*, 2021, 12(12): 6861–6873.
- [62] 朱文彬, 高明, 阴紫荷, 等. 有机废物厌氧发酵生物合成己酸研究进展[J]. *环境工程*, 2020, 38(1): 128–134.
- ZHU W B, GAO M, YIN Z H, et al. Research progress on caproic acid production from organic waste by anaerobic fermentation [J]. *Environmental Engineering*, 2020, 38(1): 128–134.
- [63] GROOTSCHOLTEN T, STRIK D, STEINBUSCH K, et al. Two-stage medium chain fatty acid (MCFA) production from municipal solid waste and ethanol[J]. *Applied Energy*, 2014, 116: 223–229.
- [64] WU Q L, BAO X, GUO W Q, et al. Medium chain carboxylic acids production from waste biomass: current advances and perspectives (Review)[J]. *Biotechnology Advances*, 2019, 37(5): 599–615.
- [65] TANG J, DAI K, WANG Q T, et al. Caproate production from xylose via the fatty acid biosynthesis pathway by genus *Caproiciproducens* dominated mixed culture fermentation[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 351: 126978.
- [66] 吴清莲, 邓琳, 任韦同, 等. 微生物碳链延长技术转化废弃生物质合成中链脂肪酸[J]. *环境工程学报*, 2023, 17(7): 2099–2108.
- WU Q L, DENG L, REN W T, et al. Medium chain fatty acids biosynthesis from waste biomass by microbial chain elongation technology [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2023, 17(7): 2099–2108.
- [67] WU S L, WEI W, WANG Y, et al. Transforming waste activated sludge into medium chain fatty acids in continuous two-stage anaerobic fermentation: demonstration at different pH levels [J]. *Chemosphere*, 2022, 288(1): 132474.
- [68] WANG Y F, WANG X M, WANG D B, et al. Ferrate pretreatment-anaerobic fermentation enhances medium-chain fatty acids production from waste activated sludge: performance and mechanisms[J]. *Water Research*, 2023, 229: 119457.
- [69] LIU H, LI X, ZHANG Z H, et al. Urine pretreatment enhances energy recovery by boosting medium-chain fatty acids production from waste activate sludge through anaerobic fermentation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148842.
- [70] HYUN U, JONG M. Biodiesel production by various oleaginous

- microorganisms from organic wastes[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 256(1): 502–508.
- [71] MERCEDES L, JOSE A, CRISTINA G, et al. Volatile fatty acids as novel building blocks for oil based chemistry via oleaginous yeast fermentation[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2020, 117(1): 238–250.
- [72] EMMANUEL D, ALEX Z, RAFAEL H, et al. Microbial lipid production through integrated anaerobic-aerobic biotreatment process: an urban-based biorefinery concept[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(34): 11439–11447.
- [73] JUAN F, PAULA O, SERGIO C, et al. Production of biolipids from volatile fatty acids of sewage sludge by *Yarrowia lipolytica*[J]. *Fuel*, 2023, 348: 128488.
- [74] SONG Q Q, KONG F Y, LIU B F, et al. Insights into the Effect of Rhamnolipids on the Anaerobic Fermentation and Microalgae Lipid Production of Waste Activated Sludge: Performance and Mechanisms[J]. *ACS ES&T Engineering*, 2023, 3(3): 438–448.
- [75] SATYA R, NITAI B. Optimization of process parameters for enhanced biohydrogen production using potato waste as substrate by combined dark and photo fermentation[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2024, 14(4): 4791–4811.
- [76] VENKATA M. Understanding acidogenesis towards green hydrogen and volatile fatty acid production – Critical analysis and circular economy perspective[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 464: 141550.
- [77] LU L, XING D, XIE T, et al. Hydrogen production from proteins via electrohydrogenesis in microbial electrolysis cells[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2010, 25(12): 2690–2695.
- [78] 吴婷婷, 朱葛夫, 邹然, 等. 发酵制氢废液的微生物电解池产氢[J]. *化工进展*, 2013, (6): 1435–1438, 1456.
- WU T T, ZHU G F, ZOU R, et al. Hydrogen production via single-chamber microbial electrolysis cell fed with fermentation effluent[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, (6): 1435–1438, 1456.
- [79] WANG L, YANG C X, THANGAVEL S, et al. Enhanced hydrogen production in microbial electrolysis through strategies of carbon recovery from alkaline/thermal treated sludge[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2021, 15(4): 56.
- [80] CHOI Y, KIM D, CHOI H, et al. A study of electron source preference and its impact on hydrogen production in microbial electrolysis cells fed with synthetic fermentation effluent[J]. *Bioengineered*, 2023, 14(1): 2244759.
- [81] 马晓军, 江天宇, 李冬娜, 等. 污泥厌氧发酵产酸的研究进展及应用[J]. *天津科技大学学报*, 2022, 37(5): 71–80.
- MA X J, JIANG T Y, LI D N, et al. Research progress of acid production from anaerobic fermentation of sludge and its application[J]. *Journal of Tianjin University of Science & Technology*, 2022, 37(5): 71–80.
- [82] 郝小旋, 周秀秀, 张姣, 等. 厌氧发酵污泥燃料电池处理含铬废水的效能及机理[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(10): 2581–2587.
- HAO X X, ZHOU X X, ZHANG J, et al. Efficacy and mechanism of microbial fuel cell treating Cr(VI)-containing wastewater with anaerobically fermented sludge as substrate[J]. *China Environmental Science*, 2014, 34(10): 2581–2587.
- [83] XIN X D, QIU W. Linking microbial mechanism with bioelectricity production in sludge matrix-fed microbial fuel cells: Freezing/thawing liquid versus fermentation liquor[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 752: 141907.
- [84] HE J G, XIN X D, PEI Z, et al. Microbial profiles associated improving bioelectricity generation from sludge fermentation liquid via microbial fuel cells with adding fruit waste extracts[J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337: 125452.
- [85] XIN X D, WANG B X, HONG J M, et al. Microbial community profiles related to volatile fatty acids production in mesophilic and thermophilic fermentation of waste activated sludge pretreated by enzymolysis[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2020, 27(4): 60–73.
- [86] 王建龙, 彭永臻, 刘莹, 等. 水解酸化/AAO工艺的同步脱氮除磷及污泥减量研究[J]. *中国给水排水*, 2007, 23: 1–6.
- WANG J L, PENG Y Z, LIU Y, et al. Hydrolysis Acidification/AAO Process for simultaneous nitrogen and phosphorus removal and excess activated sludge reduction[J]. *China Water & Wastewater*, 2007, 23: 1–6.
- [87] 李健弟, 张伟, 张小玲, 等. 超声预处理污泥发酵液作为反硝化聚磷补充碳源研究[J]. *中国给水排水*, 2019, 35(9): 9–15.
- LI J D, ZHANG W, ZHANG X L, et al. Additional carbon source for denitrifying phosphorus removal based on hydrolysis acidification of sludge pretreated by ultrasound[J]. *China Water & Wastewater*, 2019, 35(9): 9–15.
- [88] AESOY A, ODEGAARD H. Nitrogen removal efficiency and capacity in biofilms with biologically hydrolysed sludge as a carbon source[J]. *Water Science & Technology*, 2015, 30(6): 63–71.
- [89] ZHANG M J, WANG X M, YANG J W, et al. Nitrogen removal performance of high ammonium and high salt wastewater by adding carbon source from food waste fermentation with different acidogenic metabolic pathways[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133512.
- [90] LI L, LIAO Q Q, LIU C H, et al. Enhanced biological wastewater treatment supplemented with anaerobic fermentation liquid of primary sludge[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 347: 119086.
- [91] Mahmoud A, Hamza R, Elbeshbishy E. Enhancement of denitrification efficiency using municipal and industrial waste fermentation liquids as external carbon sources[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 816: 151578.
- [92] SUN J, SUN M, GUO L, et al. The effects of denitrification with sludge alkaline fermentation liquid and thermal hydrolysis liquid as carbon sources[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(76): 72333–72341.
- [93] LIU X Y, YANG H, CHANG J, et al. Re-hydrolysis characteristics of alkaline fermentation liquid from waste activated sludge: Feasibility as a carbon source for nitrogen removal[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 165: 230–240.
- [94] YOU J H, TANG S L, ZONG Y C, et al. Effects of adding different ratios of residual sludge and food waste co-anaerobic fermentation liquid to AAO wastewater treatment process[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 53: 103735.
- [95] ZHANG F Y, CHEN Y, ZHAO F, et al. Use of magnetic powder to effectively improve the denitrification employing the activated sludge fermentation liquid as carbon source[J]. *Journal of Environmental Management*, 2023, 348: 119049.