

金属阳离子去除促进污泥厌氧发酵研究进展

庞鹤亮^{1,2}, 张佩祥¹, 王岩¹, 李欣怡¹, 陈希怡¹, 刘倍倍¹, 潘阅¹, 李文凯³, 卢金锁¹

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 710055, 西安;

2. 哈尔滨工业大学城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090, 哈尔滨;

3. 陕西建工第十二建设集团有限公司, 725000, 陕西安康)

摘要: 在“双碳”目标战略引领下, 厌氧发酵作为剩余污泥处理的主流技术, 仍面临水解效率低、代谢不充分和菌群协调性差等瓶颈。金属阳离子是污泥的重要组成部分, 对其进行高效去除有望成为突破上述瓶颈、实现产酸增效的关键。首先, 从污泥资源化角度综述了厌氧发酵工艺及短链脂肪酸(SCFAs)回收的研究现状, 指出现有方案多依赖高剂量化学品或能源投入以突破单一限制, 缺乏系统性增效策略。其次, 从污泥结构刚性、代谢活性不足和 SCFAs 消耗 3 个方面, 系统总结了厌氧发酵产酸的技术瓶颈, 指出金属阳离子去除可同时克服多重限制。然后, 重点剖析了金属阳离子对发酵效率的抑制机制, 详细阐明了不同价态金属阳离子的赋存状态、维持胞外聚合物(EPS)结构稳定性、阻碍电子穿梭体释放及其介导生物转化的作用路径。接着, 综述了金属阳离子去除驱动增效的三重调控机制研究进展, 指出基于阳离子交换树脂(CER)的选择性吸附与焦磷酸钠(SP)的整合作用能够显著提升系统产酸效率, 同时评估了该技术的工程应用潜力与经济性。最后, 总结了当前金属阳离子去除面临的脱除效率低、螯合剂残留和微量元素缺失等局限性, 并探讨对应的解决策略。该研究可为污泥厌氧发酵增效和 SCFAs 回收工程应用提供理论参考。

关键词: 剩余污泥; 厌氧发酵; 短链脂肪酸; 阳离子去除; “双碳”目标

中图分类号: X703 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202602010 **文章编号:** 0253-987X(2026)02-0103-10

Research Progress on Enhanced Anaerobic Sludge Fermentation via Metal Cation Removal

PANG Heliang^{1,2}, ZHANG Peixiang¹, WANG Yan¹, LI Xinyi¹, CHEN Xiyi¹,
LIU Beibei¹, PAN Yue¹, LI Wenkai³, LU Jinsuo¹

(1. College of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology,
Xi'an 710055, China; 2. State Key Laboratory of Urban Water Resources and Water Environment,
Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China; 3. No. 12 Group, Shaanxi Construction
Engineering Group Co., Ltd., Ankang, Shaanxi 725000, China)

Abstract: Under the strategic guidance of the “carbon peak and carbon neutrality” goals, anaerobic fermentation, as a mainstream technology for excess sludge treatment, still faces bottlenecks such as low hydrolysis efficiency, incomplete metabolism, and poor microbial community coordination. Metal cations are important structural components of sludge, and their

收稿日期: 2025-05-30。 作者简介: 庞鹤亮(1990—), 男, 副教授, 硕士生导师; 卢金锁(通信作者), 男, 教授, 博士生导师。
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52470161); 陕西省秦创原“科学家+工程师”队伍资助项目(2025QCY-KXJ-088); 城市水资源与水环境国家重点实验室开放课题重点资助项目(ESK202402)。

网络出版时间: 2025-09-12

网络出版地址: <https://link.cnki.net/urlid/61.1069.T.20250912.1037.002>

efficient removal is expected to be a key approach to overcoming these bottlenecks and enhancing acid production. First, from the perspective of sludge resource utilization, the current status of anaerobic fermentation processes and short-chain fatty acid (SCFA) recovery is reviewed, pointing out that existing solutions mostly rely on high doses of chemicals or energy inputs to overcome single limitations, and lack systematic enhancement strategies. Second, technical bottlenecks in anaerobic fermentation for acid production are systematically summarized from three aspects: sludge structural rigidity, insufficient metabolic activity, and SCFA consumption, indicating that metal cation removal can simultaneously overcome multiple limitations. Then, the inhibitory mechanisms of metal cations on fermentation efficiency are analyzed in detail, clarifying the occurrence states of metal cations with different valences, their role in maintaining the structural stability of extracellular polymeric substances (EPS), hindering the release of electron shuttles, and mediating biotransformation pathways. Subsequently, research progress on the triple regulatory mechanisms for efficiency enhancement driven by metal cation removal is reviewed, highlighting that selective adsorption by cation exchange resins (CER) and chelation by sodium pyrophosphate (SP) can significantly improve system acid production efficiency, while the engineering application potential and economic feasibility of the technology are evaluated. Finally, current limitations in metal cation removal—such as low removal efficiency, chelating agent residues, and trace element deficiencies—are summarized, and corresponding solutions are discussed. This study provides a theoretical reference for enhancing anaerobic sludge fermentation and promoting the engineering application of SCFA recovery.

Keywords: excess sludge; anaerobic fermentation; short-chain fatty acids; cation removal; the “dual carbon” goal

近年来,随着我国污水处理设施在政策法规与治理需求驱动下的迅速扩建,剩余污泥的产量也随之持续攀升。根据《污泥无害化处理和资源化利用实施方案》相关信息,到2025年,我国污泥年产量(以含水率80%计)预计将突破1亿t。“十四五”城镇污水发展规划中明确指出,污泥处理应优先达成稳定化、无害化目标,然后在此基础上有序推动资源化利用工作。剩余污泥兼具环境污染风险与资源利用的双重特性,其资源化处置已逐渐成为行业主流方向。污泥中含有大量生物质,具有巨大的能源和资源回收潜力。厌氧发酵在剩余污泥资源化利用方面起着至关重要的作用,其不但能实现污泥固体减量化和稳定化,缓解固废压力,而且能回收甲烷、短链脂肪酸(SCFAs)等高附加值产物。厌氧发酵凭借其较短的反应周期、工艺调控简便等优势,以及无需应对产甲烷阶段常见的酸抑制风险,因而被视为污泥资源化更为可行的技术路径^[1]。

在剩余污泥厌氧发酵过程中,金属阳离子发挥着复杂而关键的作用。一方面,金属阳离子是厌氧发酵生态系统中水解菌、产酸菌、产甲烷菌等微生物进行正常生理代谢和酶催化反应所不可或缺的参与

者,可为其基础功能提供支持。另一方面,高浓度的金属阳离子会限制水解效率和SCFAs累积。高温热水解、超声破碎、碱处理等传统污泥预处理方法旨在破解细胞壁和溶解有机质以提升产酸效率,但其过程往往伴随大量金属阳离子的释放,导致发酵系统中阳离子浓度升高。较高的金属阳离子浓度会对水解酶活性和产酸菌的代谢活动产生抑制作用,进而降低有机物的转化效率和SCFAs产率。同时,金属阳离子作为产甲烷菌生长和代谢的重要促进因子,其高浓度环境会显著刺激并加速产甲烷阶段的活性^[2]。尽管金属阳离子是微生物活动的基础,但其过量存在仍有可能成为抑制水解产酸效能、限制SCFAs积累的关键瓶颈。综上所述,去除和调控系统中的金属阳离子对于优化污泥厌氧发酵过程、实现SCFAs产量最大化至关重要。

1 污泥厌氧发酵与资源回收

剩余污泥作为污水处理厂的必然副产物,兼具环境污染风险和资源再生潜力,其组分中存在重金属污染物、病原微生物等毒害物质,需经稳定化、无害化处置阻断生态污染风险。同时,其组分中也富

含可转化的有机质,具备有机资源回收潜力^[3]。污泥处理工艺革新聚焦“减污降碳”协同目标,污泥无害化及资源化处理是环境工程治理低碳转型的核心策略。从减污维度看,传统污泥处理过程中因处置不当引发的重金属泄漏、病原体扩散等环境风险,可通过革新工艺实现污泥中有害物质的稳定化与无害化降解,从源头阻断污染物向水、土壤等生态介质的迁移路径。在降碳层面,新型工艺注重将污泥中蕴含的有机质转化为 SCFAs、生物气等,减少因传统填埋或焚烧方式导致的二氧化碳直接排放。

厌氧发酵技术凭借其高效稳定且经济性良好的工艺特性,已成为剩余污泥处理处置的核心技术之一。该技术不仅能实现污泥的减量化、稳定化与无害化,还能将发酵产物 SCFAs 回收用于污水处理系统,推动污泥资源化利用。图 1 给出了污泥厌氧发酵技术 SCFAs 回收利用过程的示意图。然而,该技术虽被公认为污泥处理的优先选择,但却面临水解效率低、代谢不充分以及菌群紊乱关系对发酵效能的抑制三大关键瓶颈。现有研究主要关注依靠高剂量化学品或能源投入突破上述瓶颈,而对其根本机制阐述不清,尤其是忽略了金属阳离子的贡献作用。

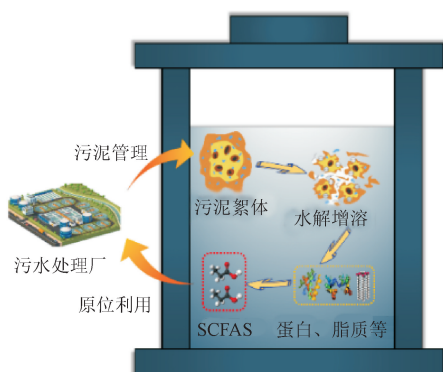


图 1 污泥厌氧发酵技术 SCFAs 回收利用过程示意图

Fig.1 Schematic diagram of SCFAs recycling and utilization process in sludge anaerobic fermentation technology

2 厌氧发酵的技术瓶颈

作为从剩余污泥中回收 SCFAs 的核心手段,厌氧发酵技术已获得行业普遍认可。厌氧发酵过程依次经历水解、酸化和产甲烷 3 个阶段。其中,污泥水解阶段是厌氧发酵的主要限速步骤;酸化阶段完成后即可回收 SCFAs;进入产甲烷阶段后,乙酸等组分被消耗用于生产甲烷^[4]。由此可见,通过定向调控增效厌氧发酵体系中水解、酸化功能菌群代谢活动,并优化菌群组成及协调关系,可促使 SCFAs 高

效积累,提高污泥中 SCFAs 的回收效率。

在水解阶段,污泥厌氧发酵受限于污泥胞外聚合物(EPS)结构、传质效率和电子低传递速率;在产酸阶段,其受限于高的热力学能垒和低的产酸功能菌群发酵代谢活性。同时,产酸菌与产甲烷菌协调关系差,也限制了产酸积累和富集回收。因此,在抑制甲烷生成的同时,迫切需要提高污泥水解、酸化效能,以实现碳回收效益的最大化。

2.1 污泥刚性结构限制

污泥水解阶段主要受限于 EPS 刚性致密结构^[5]。微生物细胞壁和细胞膜结构紧实细密,且具备较高的机械强度,往往难以破裂。EPS 包裹微生物细胞,形成物理屏障,从而降低了发酵过程中的传质速率,且自身成分复杂难以降解。此外,pH、温度、污泥停留时间、有机负载率和可生物降解有机物水平等亦对水解速率至关重要^[6]。这些外部参数的调控虽能在一定程度上优化水解,但往往难以从根本上高效破解 EPS 和细胞壁构成的顽固物理化学屏障。水解阶段速率缓慢主要因为大分子水解底物结构稳定,所以其化学键难以轻易断裂。同时,由于不同水解底物通常需要特定酶进行催化,而污泥中混合底物的复杂性导致水解过程异常复杂,因此酶催化效率普遍低下。

剩余污泥中的有机质主要包覆于 EPS 形成的凝胶态基质和胞内结构,其致密的三维网状构型显著抑制了水解酶对底物的接触效率。此外,有机质多以复杂高分子形态存在,自然环境下降解缓慢,故而高效解构上述物理屏障,使其释放出有机质,提升底物对酶的可及性,是突破水解限制环节、进而决定整个厌氧发酵产酸效率的决定性因素。因此,针对此屏障的定向破解策略具有核心研究价值。

2.2 发酵代谢活性低

产酸过程主要由产乙酸菌群主导,酸化代谢的核心是将小分子有机物转化为 SCFAs、氢气等产物^[7]。然而,该过程常面临多重限制:不同污泥来源、处理工艺和环境波动等导致产酸菌与其他微生物竞争激烈,同时复杂底物转化的高能垒特性和代谢路径的低效性阻碍了 SCFAs 的高效合成。虽然可溶性内源电子穿梭体具有优异的氧化还原特性和高效的电子转移能力,但通常被束缚在污泥基质内部而难以有效释放和利用,导致电子传递受阻,代谢活性受限。因此,创造有利于产酸菌群竞争优势的环境并激活内源电子传递网络,是提升酸化效率的关键突破口。

此外,酸化代谢中产生的氢气若未及时被同型产乙酸菌或产甲烷菌消耗,会导致氢分压升高^[8]。高氢分压不仅会抑制同型产乙酸菌利用氢气和二氧化碳合成乙酸的能力,减少乙酸的生成路径,还会反馈抑制产酸菌自身的产氢代谢,形成恶性循环,进而显著降低整体产酸效率。这便凸显出维持低氢分压环境对稳定和最大化 SCFAs 积累的重要性。

2.3 产甲烷阶段消耗 SCFAs

污泥中,多种产酸菌和产甲烷菌共存于复杂体系内,二者存在共生、互抗关系。一方面,产甲烷菌能够消耗 SCFAs,从而缓解其累积造成的产物反馈抑制。另一方面,产甲烷菌本身代谢缓慢,与产酸菌难以稳定协作,这种不协调性极易干扰产酸菌的正常代谢,导致整个系统产酸效率受限。而当产甲烷菌活性过高时,产酸菌则会受限于反应底物供应不足,进而快速消耗 SCFAs,导致系统产酸效率受限^[9]。因此,亟需对污泥厌氧发酵系统的微生物群落进行优化调节。

产酸发酵菌对环境波动具备较强的耐受能力,可在 pH 为 4.0~8.5 的范围内维持代谢活性;而产甲烷菌对酸碱度变化敏感,仅在 pH 为 6.6~7.5 的窄幅区间内能保持最佳功能活性^[10]。Zhang 等^[11]研究发现,当系统 pH 升高时,SCFAs 的合成量呈上升趋势,同时其降解速率下降,显著促进污泥厌氧产酸效能。有研究通过添加甲烷抑制剂从而达到协调菌群关系的效果^[12],常见的抑制剂有 2-溴乙磺酸盐(BES)、氯仿、氟乙酸盐等。利用 pH 调节或化学抑制剂虽能有效抑制产甲烷菌,但前者操作成本较高且可能影响后续处理,后者则面临化学残留、额外成本和潜在生态毒性问题。因此,实现菌群优化调控的重要发展方向在于开发更为精准、经济且环境友好的非化学抑制策略。其中,基于金属阳离子去除的物理化学调控手段是极具潜力的典型代表。

2.4 污泥产酸发酵强化处理研究现状

由于剩余污泥具有含水率(95%~99%)高、成分复杂的特点,因此对其进行妥善处理已成为必不可少的一环,且直接影响到后续处理的处置效率和经济性^[13]。现有研究主要依赖多种外源强化策略来突破污泥厌氧发酵过程中的核心瓶颈,然而这些主流策略存在显著的共性局限,即其大多侧重于通过投加药剂、能量输入等外部干预强行突破瓶颈,却对瓶颈形成的本质原因,尤其是关键因子如金属阳离子的核心作用机制研究不足。

针对污泥水解反应迟缓的瓶颈,通常采用热处

理^[14]、溶菌酶处理、热-碱处理等物理、化学、生物及物化耦合技术破坏污泥胶体结构^[15],促进有机物分解,提高厌氧发酵效能,同时亦可改善污泥脱水性能^[16]。针对产酸阶段发酵代谢活性低瓶颈,可通过投加外源导电材料生物炭^[17]、磁铁矿^[18]以及电辅助厌氧发酵(EF)^[19]等,降低代谢能垒,提高发酵代谢活性。针对发酵菌群协调性差的瓶颈,目前主要通过碱性发酵或者投加 BES 等产甲烷抑制剂,改变菌群组成,实现菌群筛选,以减少 SCFAs 的消耗。因此,针对上述污泥厌氧产酸发酵过程中所面临的水解、产酸、产甲烷阶段的 3 个瓶颈,当前研究着重强调投加外源药剂或辅助措施突破瓶颈^[20]。然而,对污泥水解速率慢、发酵代谢活性低、发酵菌群协调性差本质原因的研究仍不足,尤其是金属阳离子在 3 个瓶颈中的功能作用尚未得到阐明。

3 金属阳离子对厌氧发酵的限制约束

3.1 金属阳离子在污泥中的赋存状态

城镇污水处理厂剩余污泥中的金属阳离子一般来源于进水^[21],主要包括 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等离子。 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 离子主要以可交换态、碳酸盐结合态和有机物结合态赋存,通过阳离子络合桥联作用参加 EPS 构建;而 Fe^{3+} 和 Al^{3+} 离子主要赋存于残渣态,其形态稳定性高,不易随环境改变而发生转化。金属阳离子价态对污泥中离子赋存方式和化学行为的影响显著,三价金属阳离子(Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等)结构稳定,而二价金属阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等)则作为 EPS 结构的桥联主体。

二价金属阳离子随污水厂进水带入生化处理系统,经生物相吸附、代谢富集,最终随排泥富集于剩余污泥中。三价金属阳离子主要源于城镇污水厂污泥混凝脱水工艺的药剂添加,如聚合氯化铝(PAC)、硫酸铝、氯化铁和聚合硫酸铁等混凝剂^[22]。研究表明^[23],投加含 AlCl_3 的混凝剂会抑制厌氧发酵过程中 SCFAs 的生成,这可能是由于 Al^{3+} 离子对污泥颗粒的包覆作用减缓了水解速率。当 PAC 中 Al^{3+} 离子的投加量高于 232 mg(以 1 L 体系计,下同)时,有机底物向 SCFAs 的转化效率大幅下降,降幅可达 93%。即使 PAC 中 Al^{3+} 离子的投加量较低(16~24 mg),SCFAs 的生成量也减少了 8%~35%。同样,当铁基混凝剂中 Fe^{3+} 离子的投加量超过 232 mg 时,有机质向 SCFAs 的转化效率也会降低 30%。铝/铁混凝剂导致 SCFAs 产量下降,一方面可归因于混凝剂形成的包覆层阻碍了水解酶接触有

机底物;另一方面,EPS中的 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 离子与有机底物之间的紧密结合也降低了水解速率。金属阳离子在污泥中的赋存状态受到离子性质、污泥组分、处理工艺及环境因子的综合影响,其赋存状态直接制约着污泥无害化处置效率与资源回收潜力。

金属阳离子在剩余污泥各组分间呈差异性分布。绝大部分二价金属阳离子主要富集于上清液中,其质量分数为55.8%~92.2%;相反,二价金属阳离子在EPS中的质量分数则低至5%~23%。而 Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等三价金属阳离子则高度富集于污泥絮体的深层结构内,与絮体结合,在上清液和EPS中的含量趋近于0^[24]。

3.2 金属阳离子在EPS中的作用

EPS作为微生物代谢产物,是由蛋白、多糖及腐殖酸等物质构成的多组分聚合物,其存在于细胞外部,是构成污泥絮体的重要组分^[25]。EPS不但是剩余污泥主体成分,而且在污泥絮体中发挥着结构性支撑作用,维系着污泥絮体结构和生化功能的稳定性^[26]。

当前研究普遍认为,金属阳离子在污泥絮凝过程中起着关键作用,一方面通过中和污泥表面负电荷促进颗粒聚集,另一方面通过强化絮体内部作用力提升其机械稳定性^[27]。围绕污泥絮体形成及稳定化机制,学界相继提出双电层理论(DLVO)、藻酸盐理论和二价阳离子架桥(DCB)理论,其中DCB桥联机制在污泥絮凝领域已达成广泛共识。EPS作为微生物分泌的黏性物质,富含羧基、羟基等阴离子基团,可大量吸附溶液中的金属阳离子,形成“EPS-阳离子-EPS”的三维网络结构。基于DCB理论框架,污泥絮体组分(如EPS中蛋白类大分子和微生物细胞)表面显负电性,其与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子通过电荷中和及吸附桥联等作用实现配位结合,形成具有稳定三维空间结构的生物絮凝体系。污泥中的有机物主要存在于EPS中,其稳定结构限制了微生物对有机质的利用效率,导致污泥水解速率慢、SCFAs回收率低。

然而,现有研究对金属阳离子维系污泥絮体网络的关键动态过程,以及对水解酶接近底物能力的微观作用认识依然不够深入。这些动态过程包括不同种类金属阳离子之间的竞争性吸附、与有机质结合强度的差异性等。未来研究必须重点突破这一局限,可通过采用高分辨率成像技术、原位光谱分析等先进表征手段,揭示金属阳离子如何介导EPS稳定化的微观机制,并探索有效破坏这种稳定性的途径。

这些基础性研究的深化,将从根本上为提升污泥水解效率提供不可或缺的理论支撑。

3.3 金属阳离子阻碍电子穿梭体释放及其介导生物转化作用

内源电子穿梭体是EPS中天然存在的、由微生物在生长代谢过程中分泌的小分子或大分子物质,主要功能是介导细胞内生化反应、细胞间电子传递等过程。EPS中的电子穿梭体作为电子介导物质,通过循环往复的氧化还原反应发挥电子接收/供给功能。电子转移速率直接决定生物转化效率,内源电子穿梭体的功能状态对厌氧发酵效能至关重要。以腐殖酸为代表的醌类电子穿梭体是污泥絮体EPS中的主要成分之一,其在促进底物转化过程中扮演着核心角色。Li等^[28]研究发现,随着腐殖酸浓度的逐步提高,SCFAs产量随之升高至对照组的105%,可见腐殖酸能够显著提高产酸效能。Liu等^[29]研究了不同化学结构腐殖酸对SCFAs产量的提升效能,结果表明具备更高疏水性的腐殖酸提高了乙酸的产量,最终使得SCFAs产量提高了1.7~3.5倍。这些数据有力证实了腐殖酸作为高效电子穿梭体的核心价值,其通过促进电子在供体与受体间的快速转移,引导发酵代谢路径趋向于产酸发酵,同时抑制产甲烷活性,进而实现SCFAs的大量生成和富集。

然而,电子穿梭体功能的充分发挥高度依赖其游离状态。以游离形式存在时,其能够正常发挥氧化还原和电子转移介导功能,显著提高微生物胞外呼吸活性,促进水解产物转化为SCFAs^[30-31]。然而,以腐殖酸、胡敏素为代表的醌类物质因富含羧基、酚羟基等阴离子基团,具有较强阳离子结合能力,易与金属阳离子形成稳定络合物。有研究表明^[32]:单位质量腐殖酸可络合数倍量级的金属阳离子,具有显著阳离子络合潜能。这种络合作用构成了电子穿梭体功能的主要限制。金属阳离子与污泥中腐殖酸和胡敏素等内源介体可通过压缩双电层、桥接等作用结合,抑制其电子介导功能的发挥^[33],限制厌氧发酵速率。因此,如何有效阻断金属阳离子对关键电子穿梭体的束缚,释放其电子传递潜能,是未来强化污泥厌氧发酵亟待解决的核心科学问题。

4 金属阳离子去除对厌氧发酵的驱动机制

如上所述,金属阳离子络合污泥有机组分及内源电子穿梭体,是污泥水解和发酵代谢过程的核心限制因子。如图2所示,若能去除金属阳离子,破坏

阳离子桥联作用所维持的 EPS 稳定结构,有望促进污泥解构,并释放内源电子穿梭体,显著提高厌氧发酵效能。同时,金属阳离子去除条件下对发酵菌群的筛选调节作用也应引起关注,适当的金属阳离子去除有望协调产酸菌和产甲烷菌关系,可在减少产甲烷菌数量的同时增强产酸菌富集,促使 SCFAs 高效累积。

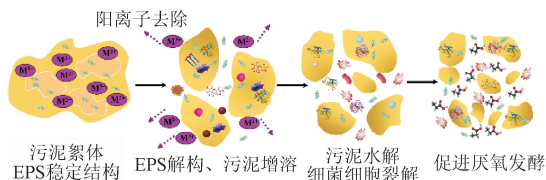


图2 金属阳离子去除促进污泥厌氧产酸发酵示意图

Fig.2 Schematic diagram of promoting anaerobic acid fermentation of sludge by removing metal cations

高效去除金属阳离子有望成为突破当前技术瓶颈和实现产酸增效的关键。如图3所示,金属阳离子去除对污泥厌氧发酵的增效调控存在三重驱动机制:①采用不同处理方式去除污泥中的金属阳离子,破坏污泥刚性结构,削弱结构性金属阳离子与有机物的络合桥联作用,同时促使 EPS 瓦解和细胞裂解,驱动污泥水解;②污泥水解过程中,内源电子穿梭体与金属阳离子的桥联结合削弱,选择性释放进入液相环境,由于内源电子穿梭体具有良好的氧化还原特性和电子转移能力,可介导微生物胞外呼吸,构建电子传递的快速通道,从而提升有机物向 SCFAs 的生物转化效率;③金属阳离子缺失环境中,依赖金属阳离子生存的敏感菌如产甲烷菌等凋亡,而金属阳离子缺失耐受性的功能菌群水解、酸化菌等富集并演变为优势菌种^[34]。金属阳离子缺失环境对发酵菌群的筛选作用驱使微生物群落向水解酸化功能演变,提高了产酸代谢活性,并抑制了 SCFAs 消耗,可实现最大程度的产酸积累和回收。

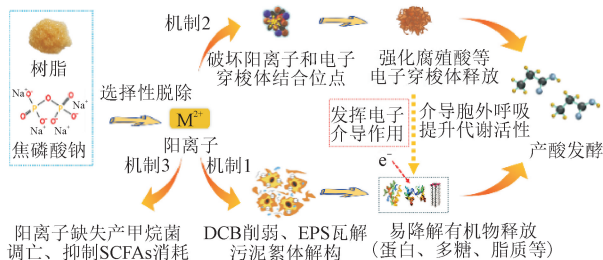


图3 金属阳离子去除对污泥厌氧发酵增效的三重驱动机制示意图

Fig.3 Triple driving mechanism diagram for enhancing the anaerobic fermentation of sludge by removing metal cations

4.1 阳离子交换树脂调控的污泥发酵及 SCFAs 回收

通过离子交换作用,阳离子交换树脂(CER)能够高效地选择性吸附阳离子。因此,可利用 CER 去除污泥中的金属阳离子。在此条件下,阳离子在 EPS 和微生物细胞中的作用有望被大大削减,解构污泥絮体稳态并促使内源有机物溶出,同步提升污泥增溶、水解效能,优化产酸发酵转化路径。该机制阐明了 CER 的核心作用在于破坏金属阳离子维持的关键物理化学平衡(如电荷中和与架桥作用等)以及微生物环境,从而系统性地解除污泥增溶、水解直至酸化过程中的多重限制。然而,不同种类金属阳离子的相对贡献以及去除后的差异化效应仍需深入探究。

Pang 等^[35]研究发现,二价金属阳离子缺失可促使产酸菌富集、产甲烷菌抑制,同时促进污泥酸化、抑制产甲烷作用。随着厌氧发酵的限制瓶颈被同步克服后,SCFAs 可实现最大化累积。研究证实^[36],在污泥半连续流厌氧发酵系统中,CER 可长期维持对水解和产酸过程的稳定强化效能,在长期循环运行条件下,SCFAs 的产量(以化学需氧量(COD)计)平均可达到 2 815.58 mg/L,而对照组 SCFAs 的产量仅为 970.16~1 290.33 mg/L,表明前者的产量显著提高了 2.52 倍。

综上所述,CER 通过解构污泥物理化学结构并定向调控微生物菌群,显著提升了厌氧发酵产酸效能,但进一步提升该技术的经济性、深化作用机制研究以及推进工程化应用仍是未来需要重点突破的方向。

4.2 焦磷酸钠驱动剩余污泥厌氧发酵

焦磷酸钠(SP)是一种高效、经济、稳定的整合/络合剂,能与二价金属阳离子形成配位键,生成稳定的环状螯合物,使得阳离子失去结构功能。在此条件下,有望破坏 EPS 的稳定结构并诱导污泥絮体分解,促进污泥水解增溶。与此同时,SP 与金属阳离子整合造成游离金属阳离子缺乏,从而限制了阳离子参加微生物代谢和酶促反应,抑制产甲烷菌,协调了产酸菌与产甲烷菌之间的关系^[37]。SP 诱导的金属阳离子螯合作用一方面可促进污泥水解,另一方面可协调菌群关系,均有助于提高 SCFAs 产量。然而,SP 对不同种类二价金属阳离子整合的选择性,以及其后续对污泥资源化的潜在影响需重点关注。

Pang 等^[38]研究表明,在 SP 处理下经过 4 d 厌氧发酵,SCFAs 的产量(以单位挥发性悬浮固体

(VSS)计)可达 237.43 mg/g,是未投加 SP 时的 2.77~2.80 倍。同时,阳离子螯合对甲烷生成的抑制作用促进了 SCFAs 的积累。SP 诱导的螯合作用抑制甲烷生成,促进了污泥的水解和酸化,有助于实现 SCFAs 最大化累积。该研究数据有力证实了 SP 在短期内能显著提升 SCFAs 产率,并抑制产甲烷的有效性,但 SP 残留物可能会对后续处理或环境产生未知影响,因此对其长期运行稳定性和经济成本效益开展全面评估应是未来工程应用前必须解决的课题。

基于文献[38]数据,采用拟一级反应动力学模

型(PFO)对不同 SP 投加量下的产酸过程进行模拟,得到的结果列于表 1,表中的 SP 投加量基于单位质量干污泥。由表可知,拟合相关指数 $R^2 = 0.953\ 9 \sim 0.999\ 4$ 较为显著,表明该过程符合 PFO 动力学。关键动力学参数分析表明,SP 处理不仅大幅提高了产酸速率常数 k_1 ,使其在 0.6 g 的 SP 最佳投加量下达到对照组的 1.85 倍,还极大改善了系统的平衡产酸性能指标 Q_e ,使其在最佳投加量下达到 2 910.98 mg/L(以 COD 计),为对照组的 3.23 倍。综上所述,SP 处理有效克服了剩余污泥厌氧发酵的生物转化效率限制,显著提升了产酸速率和整体效能。

表 1 不同 SP 投加量下厌氧发酵过程的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the anaerobic fermentation process under different SP dosages

参数	0 g	0.1 g	0.2 g	0.4 g	0.6 g
k_1/d^{-1}	0.54	0.39	0.69	0.97	1.00
$Q_e/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	899.87	1 922.40	1 995.21	2 534.32	2 910.98
R^2	0.953 9	0.996 5	0.990 9	0.998 4	0.997 7

5 工程应用及经济性分析

当前工程实践中,通过投加 CER 或 SP 去除金属阳离子,已成为强化污泥厌氧发酵产酸的常用策略。其核心目标在于削弱金属阳离子对污泥絮体结构的稳定作用以及对微生物代谢路径的影响,从而同步提升污泥增溶水解效率并优化产酸过程。然而,这类策略迈向大规模工程应用时,仍面临巨大的经济性挑战。

如表 2 所示,经核算,不同预处理方式下污泥厌氧发酵生产成本差异显著,表中的投加量基于单位质量干污泥,挥发酸产量为以 VSS 计的 SCFAs 产

量。其中,CER 处理干污泥的成本约为 1 100 元/t,而 SP 法处理成本为 1 000 元/t。相比之下,其他化学预处理法因药剂采购费用较高,成本范围处于 1 100~10 764 元/t,波动较大。在实际工程应用中,CER 驱动策略因其独特优势备受关注:一方面,CER 可回收并重复利用;另一方面,其处理过程不向系统引入额外化学物质,具有环境友好性。尤为重要的是,该策略展现出了良好的经济效益。通过 CER 强化 SCFAs 的可循环回收工艺,每处理 1 t 干污泥可产生约 227~438 元的净收益。综合分析表明,CER 驱动厌氧发酵技术不但具备环境可持续性潜力,而且拥有显著的经济可行性前景。

表 2 不同预处理方式下 SCFAs 的生产成本

Table 2 Production costs of SCFAs under different pretreatment methods

投加材料	投加量/g	挥发酸产量/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	成本/ $(\text{元} \cdot \text{t}^{-1})$	数据来源
CER	1.75	259.65	1 100	文献[36]
SP	0.40	237.43	1 000	文献[38]
高铁酸钾	0.78	164.24	10 764	文献[39]
鼠李糖脂	0.05	311.00	2 750	文献[40]
皂苷	0.10	292.00	1 100	文献[38]

6 结论与展望

金属阳离子去除通过三重调控机制,显著提升了污泥厌氧发酵产酸效率,并实现了 SCFAs 的定向

回收,已成为推动“双碳”目标下有机固废资源化与低碳处理的关键技术策略。本文的系统综述与分析结果表明:传统增效方法存在局限性,目前尚缺乏系统性的增效视角,且多数方法因操作复杂或成本高

昂而难以长期稳定应用。相比之下,金属阳离子去除技术,特别是 CER 和 SP 等,能够同时从污泥结构解构、电子传递强化和功能菌群筛选 3 个层面协同作用,形成三重驱动机制,全面增强厌氧发酵效能。具体机制包括以下方面:①破坏污泥刚性结构和 EPS 稳定性,促进有机质释放与水解;②释放内源电子穿梭体,增强胞外电子传递能力,从而推动有机物高效转化为 SCFAs;③抑制产甲烷菌等敏感微生物,富集水解酸化菌,优化群落结构,最终提高产酸代谢活性并减少 SCFAs 的无效消耗。

然而,金属阳离子去除的大规模应用仍面临诸多挑战:其一,SP 等螯合剂过量残留干扰微生物代谢、破坏絮体结构,提高了产物分离成本;其二,金属阳离子-有机质结合机制不明导致解构失准,非选择性去除行为引发微量元素缺失,抑制了酶活性与系统稳定性;其三,产酸强化与产甲烷抑制的多层级协调存在技术瓶颈。为突破上述限制,未来研究需重点突破以下方向。

(1)开发可降解螯合剂等环境友好材料并优化工艺路线,降低末端产物分离难度和处理成本,保证工艺连贯性、可持续性。

(2)开发具有高选择性的金属阳离子去除技术,优先去除对结构稳定贡献大但非代谢必需的金属阳离子,同时实施精准的剂量控制策略,结合在线监测及时进行必需微量元素回补。

(3)构建智能模型协调功能菌群关系,对微生物进行定向筛选,维持系统功能菌群平衡与活性。

参考文献:

- [1] 崔鹏,池淑珍,张达,等. 不同预处理方法强化剩余污泥厌氧发酵产酸研究进展 [J]. 能源环境保护, 2025, 39(2): 83-94.
CUI Peng, CHI Shuzhen, ZHANG Da, et al. Research progress on enhancing acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge by different pretreatment methods [J]. Energy Environmental Protection, 2025, 39(2): 83-94.
- [2] 樊祎春,刘星雨,倪茂飞,等. 钙镁影响下胞外聚合物对藻源有机物的吸附特征 [J]. 中国环境科学, 2025, 45(7): 3896-3904.
FAN Yichun, LIU Xingyu, NI Maofei, et al. Adsorption characteristics of algal organic matter by extracellular polymeric substances under the influence of Ca^{2+} and Mg^{2+} [J]. China Environmental Science, 2025, 45(7): 3896-3904.
- [3] 郭文萱,张壹超,杨鹏飞,等. 正渗透耦合厌氧工艺回收市政污水碳源 [J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2023, 45(4): 461-466.
GUO Wenxuan, ZHANG Yichao, YANG Pengfei, et al. Carbon source recovery of municipal sewage by forward osmosis coupled anaerobic process [J]. Journal of Nanjing Tech University(Natural Science Edition), 2023, 45(4): 461-466.
- [4] 董滨,高君,陈思思,等. 我国剩余污泥厌氧消化的主要影响因素及强化 [J]. 环境科学, 2020, 41(7): 3384-3391.
DONG Bin, GAO Jun, CHEN Sisi, et al. Main influencing factors and strengthening of anaerobic transformation of excess sludge in China [J]. Environmental Science, 2020, 41(7): 3384-3391.
- [5] 马金莲,马晨,汤佳,等. 电子穿梭体介导的微生物胞外电子传递:机制及应用 [J]. 化学进展, 2015, 27(12): 1833-1840.
MA Jinlian, MA Chen, TANG Jia, et al. Mechanisms and applications of electron shuttle-mediated extracellular electron transfer [J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(12): 1833-1840.
- [6] 熊惠磊,张晓聪,杨海洋,等. 剩余污泥中温和高温厌氧水解酸化产 VFAs 性能研究 [J]. 工业水处理, 2022, 42(8): 78-86.
XIONG Huilei, ZHANG Xiaocong, YANG Haiyang, et al. Study on VFAs production performance of anaerobic hydrolytic acidification of excess sludge at mesophilic and thermophilic condition [J]. Industrial Water Treatment, 2022, 42(8): 78-86.
- [7] 丁聪,万思卓,王茹,等. "双碳"政策背景下厌氧消化产氢产乙酸过程控制的研究进展 [J]. 环境污染与防治, 2022, 44(10): 1392-1396.
DING Cong, WAN Sizhuo, WANG Ru, et al. Research progress on process control of hydrogenesis and acetogenesis in anaerobic digestion under the carbon peaking and carbon neutrality policy [J]. Environmental Pollution and Control, 2022, 44(10): 1392-1396.
- [8] 徐恒,汪翠萍,颜锟,等. 颗粒型厌氧生物膜改善高氢分压下丙酸降解抑制研究 [J]. 中国环境科学, 2016, 36(5): 1435-1441.
XU Heng, WANG Cuiping, YAN Kun, et al. Granule-based anaerobic biofilm enhances propionic acid degradation under high H_2 partial pressure [J]. China Environmental Science, 2016, 36(5): 1435-1441.
- [9] 李澳新,韩咏辰,李治波,等. 钠盐、锌离子和环丙沙星对厌氧产甲烷的影响 [J]. 中国环境科学, 2025, 45(7): 3814-3822.

- LI Aoxin, HAN Yongchen, LI Zhibo, et al. Effects of sodium salt, zinc ions and ciprofloxacin on anaerobic methanogenesis process [J]. *China Environmental Science*, 2025, 45(7): 3814-3822.
- [10] LIU Wenzong, HE Zhangwei, YANG Chunxue, et al. Microbial network for waste activated sludge cascade utilization in an integrated system of microbial electrolysis and anaerobic fermentation [J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2016, 9: 83.
- [11] ZHANG Peng, CHEN Yinguang, ZHOU Qi, et al. Understanding short-chain fatty acids accumulation enhanced in waste activated sludge alkaline fermentation: kinetics and microbiology [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(24): 9343-9348.
- [12] 扶郡, 刘和, 王新华, 等. pH值和产甲烷抑制剂对两相耦合系统污泥发酵定向产乙酸的影响 [J]. *工业微生物*, 2011, 41(6): 58-63.
- FU Jun, LIU He, WANG Xinhua, et al. Selective acetate production by a coupling acetogenesis and homoacetogenesis process from sewage sludge: impact of pH and methanogenesis inhibition [J]. *Industrial Microbiology*, 2011, 41(6): 58-63.
- [13] 任明政, 方磊, 张新勇, 等. 双碳背景下水泥窑协同处置市政污泥的途径 [J]. *水泥*, 2024(6): 24-26.
- REN Mingzheng, FANG Lei, ZHANG Xinyong, et al. Approach of co-processing of municipal sludge by cement kilns under dual carbon background [J]. *Cement*, 2024(6): 24-26.
- [14] 殷世忠, 张亚, 杨美琦, 等. 城市污泥预处理提升有机质及热值研究与应用 [J]. *节能*, 2024, 43(3): 88-90.
- YIN Shizhong, ZHANG Ya, YANG Meiqi, et al. Research and application on improving organic matter and calorific value of municipal sludge pretreatment [J]. *Energy Conservation*, 2024, 43(3): 88-90.
- [15] 陈伟, 贾原媛, 郑伟, 等. 胞外多聚物对酶催化污泥厌氧水解的影响研究 [J]. *环境科学*, 2011, 32(8): 2334-2339.
- CHEN Wei, JIA Yuanyuan, ZHENG Wei, et al. Influence of extracellular polymeric substance on enzyme hydrolysis of sludge under anaerobic condition [J]. *Environmental Science*, 2011, 32(8): 2334-2339.
- [16] 余维金, 常芳瑜, 黄文海, 等. 城镇污水处理厂污泥处理处置工程设计 [J]. *能源与环境*, 2024(1): 23-26.
- YU Weijin, CHANG Fangyu, HUANG Wenhai, et al. Engineering design of sludge treatment and disposal in urban sewage treatment plants [J]. *Energy and Environment*, 2024(1): 23-26.
- [17] WEI Lingling, WAN Jinqian, YAN Zhicheng, et al. Fe-N-modified sludge biochar for enhanced acetic acid production from sludge anaerobic fermentation [J]. *Sustainability*, 2025, 17(7): 3247.
- [18] LU Denglong, SONG Yang, GE Huanying, et al. Combination of magnetite and sodium percarbonate to enhance acetate-enriched short-chain fatty acids production during sludge anaerobic fermentation [J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 952: 175854.
- [19] SUN Xiaoyan, CHEN Hui, CUI Ting, et al. Enhanced medium-chain fatty acid production from sewage sludge by combined electro-fermentation and anaerobic fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2024, 404: 130917.
- [20] 吴艳阳, 刘亚, 师保伟, 等. 离子交换树脂对水中 Ca^{2+} 的吸附性能研究 [J]. *应用化工*, 2025, 54(6): 1658-1664.
- WU Yanyang, LIU Ya, SHI Baowei, et al. Adsorption of Ca^{2+} in aqueous solution by ion exchange resins [J]. *Applied Chemical Industry*, 2025, 54(6): 1658-1664.
- [21] 任丽飞, 杨新萍, 张雯雯. 外源 Ca^{2+} 对 SBR 启动期活性污泥胞外多聚物的动态影响 [J]. *环境科学*, 2017, 38(6): 2470-2476.
- REN Lifei, YANG Xinping, ZHANG Wenwen. Evolution of extracellular polymeric substances of the activated sludge with calcium ion addition during set-up period of sequencing batch reactors [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(6): 2470-2476.
- [22] 桑建伟, 黄家榜, 杨宏星, 等. 不同药剂对城市厌氧污泥脱水性能的影响 [J]. *环境保护与循环经济*, 2019, 39(12): 15-20.
- SANG Jianwei, HUANG Jiabang, YANG Hongxing, et al. The influence of different chemicals on the dewatering performance of urban anaerobic sludge [J]. *Environmental Protection and Circular Economy*, 2019, 39(12): 15-20.
- [23] KIM J O, CHUNG J. Inhibitory effects of inorganic and organic coagulants on acidogenic fermentation [J]. *KSCE Journal of Civil Engineering*, 2015, 19(3): 572-577.
- [24] 张海丰, 王嘉雍, 于海欢. 高价金属离子对 MBR 中胞外聚合物影响的研究进展 [J]. *硅酸盐通报*, 2016, 35(5): 1498-1503.
- ZHANG Haifeng, WANG Jiayong, YU Haihuan. Research progress on the effect of multivalent cations on the extracellular polymeric substances of MBR [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2016, 35(5): 1498-1503.

- [25] 盛宴, 向明姣, 童炜, 等. 动态厌氧生物膜的培养及其处理高浓度有机废水研究 [J]. 环境科学与管理, 2025, 50(2): 95-100.
- SHENG Yan, XIANG Mingjiao, TONG Wei, et al. Study on the cultivation of dynamic anaerobic biofilm and its treatment of waste pressure filtrate [J]. Environmental Science and Management, 2025, 50(2): 95-100.
- [26] QASEM N A A, MOHAMMED R H, LAWAL D U. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review [J]. NPJ Clean Water, 2021, 4(1): 36.
- [27] 宋光辉, 朱光辉, 陈亮, 等. 重金属离子吸附螯合树脂研究进展 [J]. 高分子通报, 2025, 38(3): 430-459.
- SONG Guanghui, ZHU Guanghui, CHEN Liang, et al. Recent progress in chelating resins for heavy metal ion adsorption [J]. Polymer Bulletin, 2025, 38(3): 430-459.
- [28] LI Ji, HAO Xiaodi, VAN LOOSDRECHT M C M, et al. Effect of humic acids on batch anaerobic digestion of excess sludge [J]. Water Research, 2019, 155: 431-443.
- [29] LIU Siqi, EDARA P C, SCHÄFER A I. Influence of organic matter on the photocatalytic degradation of steroid hormones by TiO_2 -coated polyethersulfone microfiltration membrane [J]. Water Research, 2023, 245: 120438.
- [30] 马心阳, 蒋心远, 贺金岭, 等. 离子液体强化剩余污泥厌氧发酵产酸效能研究 [J]. 中国环境科学, 2024, 44(5): 2562-2567.
- MA Xinyang, JIANG Xinyuan, HE Jinling, et al. Enhanced bioproduction of short-chain fatty acids by ionic liquid during anaerobic digestion of waste activated sludge [J]. China Environmental Science, 2024, 44(5): 2562-2567.
- [31] ALEXANDRATOS S D. Ion-exchange resins: a retrospective from industrial and engineering chemistry research [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(1): 388-398.
- [32] 曾蕾, 易诚, 周崇文, 等. 洞庭湖沉积物腐殖酸的配位性与酸碱性研究 [J]. 资源调查与环境, 2010, 31(2): 136-143.
- ZENG Lei, YI Cheng, ZHOU Chongwen, et al. Study on coordination properties and acidity-basicity of humic acids extracted from sediments of Dongting Lake [J]. Resources Survey & Environment, 2010, 31(2): 136-143.
- [33] 唐兴. 腐殖质对污泥厌氧消化的影响及其屏蔽方法研究 [D]. 北京: 北京建筑大学, 2017.
- [34] 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.
- [35] PANG Heliang, MA Weiwei, HE Junguo, et al. Hydrolase activity and microbial community dynamic shift related to the lack in multivalent cations during cation exchange resin-enhanced anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 398: 122930.
- [36] PANG Heliang, AN Lei, DING Jiangbo, et al. Recyclable cation exchange resin-driven fermentation of waste activated sludge in sequential batch-parallel pattern: long-term resin/regenerant recycle stability and triple driving mechanisms [J]. Water Research, 2025, 281: 123654.
- [37] PANG Heliang, XU Yumeng, ZHANG Yuyao, et al. Endogenous biopolymer hydrolysis for enhancing short-chain fatty acids recovery from excess sludge: combination of lysozyme-catalyzing and cation exchange resin-mediated metal regulation [J]. Chemosphere, 2023, 341: 140102.
- [38] PANG Heliang, AN Lei, ZHANG Yuyao, et al. Divalent cation chelation enhancing carbon migration and recovery from anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457: 141374.
- [39] 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.
- [40] HUANG Xiangfeng, SHEN Changming, LIU Jia, et al. Improved volatile fatty acid production during waste activated sludge anaerobic fermentation by different biosurfactants [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 280-290.

(编辑 李慧敏)