

厨余垃圾厌氧发酵制备乙酸技术及应用进展

刘峰^{1,2}, 陈银广^{1,3}, 贺北平², 吴朝锋²

(1. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092; 2. 启迪环境科技发展股份有限公司, 北京 100084;

3. 同济大学污染控制与资源化研究国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 我国垃圾分类全面实施后厨余垃圾产量骤增, 目前采用主流的厌氧消化工艺因沼气利用率低、产品附加值低、沼液处理成本高等问题导致项目经济效益不佳, 厨余垃圾资源化利用技术亟需升级。有机物厌氧发酵制备的有机酸工业用途广泛, 其中乙酸是医药、化工等行业的基础原料或者重要中间体, 近年来由于能源危机、原材料稀缺以及环境问题促使生物基乙酸需求量日益增加, 厨余垃圾发酵制备乙酸为有机固废高值化利用和能源绿色低碳转型提供新出路。通过梳理厨余垃圾厌氧发酵产乙酸过程及其生物代谢机制, 阐述不同参数条件对乙酸产量的影响, 分析探索提高乙酸产量的方法, 为厨余垃圾厌氧产乙酸实际工程应用推广提供参考。

关键词: 厨余垃圾; 厌氧发酵; 乙酸

中图分类号: X705

文献标志码: A

Review on Acetic Acid Preparation and Application By Anaerobic Fermentation of Kitchen Waste

LIU Feng^{1,2}, CHEN Yinguang^{1,3}, HE Beiping², WU Chaofeng²

(1. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. TUS Environmental Science and Technology Development Co., Ltd., Beijing 100084, China; 3. State Key Laboratory of Pollution Control and Resources Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China;)

Abstract: The production of kitchen waste has increased rapidly with the implementation of garbage classification in China. However, the low utilization rate of biogas, low added value of products and high cost of biogas slurry treatment led to poor economic benefits of the mainstream anaerobic digestion project, which promoted the utilization technology of kitchen waste to be upgraded. Organic acids prepared in the anaerobic fermentation of organic matter are widely used, among which acetic acid

can be used as basic raw material in pharmaceutical and chemical industries. In recent years, the demand of bio-based acetic acid is increasing, due to energy crisis, raw material scarcity and environmental problems. Acetic acid prepared by fermentation of kitchen waste might provide a new way for high-value utilization of organic solid waste and low-carbon energy transformation. In this paper, the biological metabolic mechanism, the influences of different parameters and the reinforcement strategies of acetic acid production in organic waste anaerobic fermentation treatment were expounded, so as to provide references for the practical engineering application of anaerobic acetic acid production of kitchen waste.

Keywords: kitchen waste; anaerobic fermentation; acetic acid

随着我国垃圾分类全面实施, 厨余垃圾产量骤增^[1], 据《2021 中国生态环境状况公报》数据, 截至 2021 年底, 全国城市生活垃圾无害化处理能力 99.49 万 t·d⁻¹ (无害化处理率 99.9%), 按厨余垃圾约占生活垃圾的 40%~60% 计算^[2], 厨余垃圾产量高达 50 万 t·d⁻¹。据不完全统计, 截止 2020 年底, 国内已建成厨余垃圾处理设施 216 座, 在建近 200 座, 处理规模仅约 6.3 万 t·d⁻¹, 厨余垃圾实际处理能力和处理设施缺口巨大, 资源化率较低。厨余垃圾是指居民日常生活及食品加工、餐饮服务、单位供餐等活动中产生的垃圾, 富含碳水化合物、蛋白质、脂肪等有机质^[3], 常规的厨余垃圾处理方法包括厌氧消化、好氧发酵以及昆虫转化, 且目前以厌氧消化产气为主流路线^[4]。厌氧消化生产的沼气发电上网难, 产品附加值不高, 产生的沼液和沼渣处理成本高, 导致厨余垃圾处理收益主要依赖政府补贴和粗油脂提取,

收稿日期: 2023-02-10

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC1906304); 山东省重点研发计划(2022CXGC021001-01)

第一作者: 刘峰, 高级工程师, 工学博士, 主要研究方向为有机固废处理与资源化。E-mail: liufeng412@126.com



论
文
拓
展
介
绍

严重制约着行业发展。2021年10月24日国务院印发的《2030年前碳排放达峰行动方案》中提出“到2030年,生活垃圾资源化利用比例提升至65%”,探索厨余垃圾高值化利用技术,提高资源化利用率迫在眉睫。

乙酸作为一种重要的化工原料中间体,广泛应用于食品、化工、医药等行业,常用于生产精对苯二甲酸、乙酸乙烯、乙酸酯、乙酸酐以及氯乙酸等化合物。由于能源危机、化石燃料紧缺促使全球对生物乙酸的需求量稳步成长^[5]。厨余垃圾发酵过程中产生乙酸、丙酸、丁酸等多种挥发性脂肪酸(VFAs),其中乙酸作为主要化工原料之一,受到各界广泛关注。因此,利用厨余垃圾制备生物基乙酸不仅能够提高厨余垃圾资源化产品的附加值,还能够助力能源绿色低碳转型,具有重要意义。本文将通过文献调研梳理总结厨余垃圾产乙酸的研究进展及应用情况,为厨余垃圾产乙酸工程化应用提供支撑。

1 厨余垃圾厌氧发酵产乙酸机理

厨余垃圾发酵过程中各组分的降解途径复杂,发酵产物种类繁多。有学者^[6]深入研究了有机物

降解途径,总体来看,厨余垃圾厌氧产乙酸主要包括丙酮酸产乙酸、同型产乙酸或其他酸转化成乙酸三种途径,且以丙酮酸产乙酸途径为主,该途径主要历经三个阶段:首先是多糖、蛋白质、脂质等大分子物质水解成单糖、氨基酸、甘油、长链脂肪酸等;其次是乙酸合成前体物乙酰辅酶A(乙酰-CoA)的形成,主要是由丙酮酸脱氢乙酰基转移形成或者由氨基酸和长链脂肪酸转化而来。丙酮酸主要来自糖酵解过程,少量来自氨基酸和甘油代谢。葡萄糖首先经糖酵解途径转化为丙酮酸,丙酮酸首先通过丙酮酸脱氢酶复合体的催化作用下经过脱羧反应、乙酰基转移等系列反应转化成乙酰-CoA;同时,长链脂肪酸可以经过其特有的 β 氧化途径产生乙酰-CoA。第三,乙酰-CoA在磷酸转乙酰酶(PTA)作用下转化成乙酰磷酸,乙酰磷酸是磷酸与乙酸的混合酸酐,是细菌合成乙酸或利用乙酸时重要的中间代谢产物,它在乙酰激酶(AK)的作用下转化成乙酸,该过程简称为PTA-AK途径。另外,发酵过程中诸如PTA-AK途径、 β 氧化途径均可在相关微生物或者酶的作用下逆向进行,这一点对厨余垃圾发酵产乙酸过程中的微生物代谢调控及副产物控制具有重要意义。

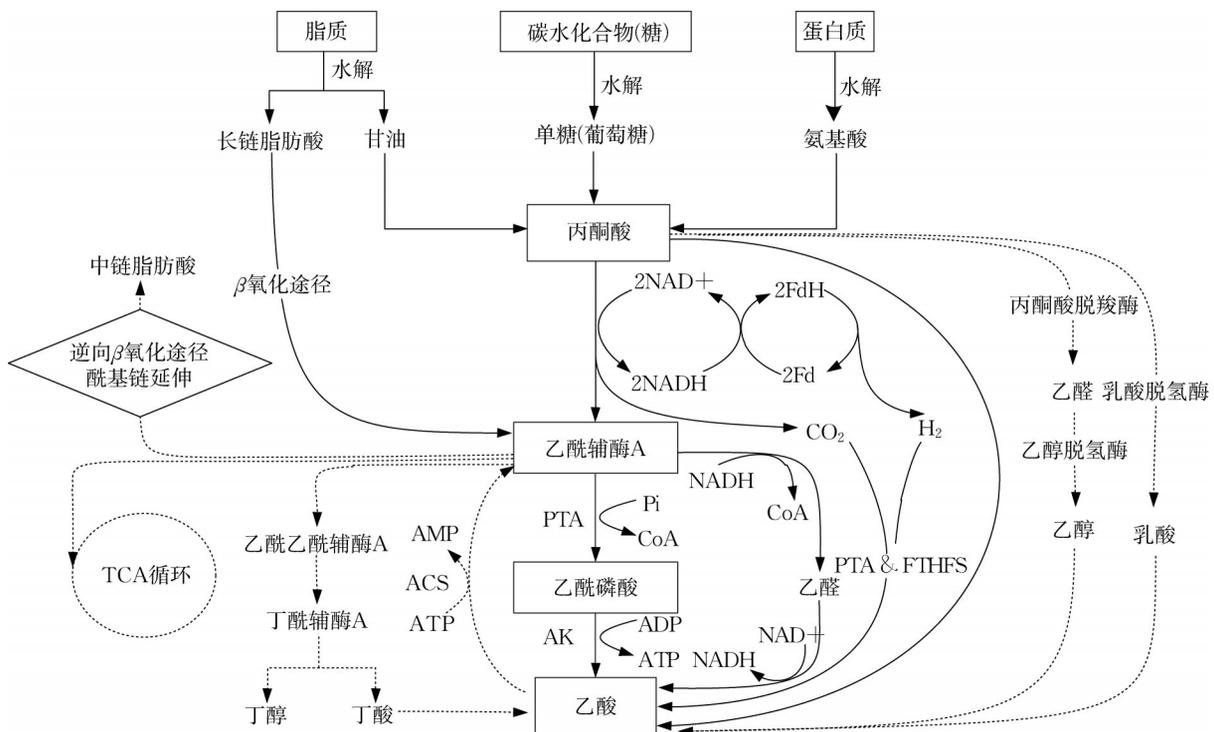


图1 厨余垃圾发酵产乙酸主要途径示意图(仅给出了关键步骤和关键酶)

Fig. 1 Schematic diagram of main ways to produce acetic acid by fermentation of kitchen waste (only key steps and key enzymes were shown)

2 乙酸发酵的主要影响因素

不同运行条件对发酵系统中的微生物群落结构和生物作用影响程度不等,进而导致发酵产物种类及产量出现差别,因此研究发酵过程中的影响因子及贡献率对定向调控产乙酸意义重大。

2.1 温度对乙酸产量的影响

适当提高发酵高温可一定程度上改变发酵原料的特性,例如高温可以提高细胞破壁、胞内有机物质溶出、有机物液化、大分子有机物降解为可溶性的小分子以及溶解态有机物向有机酸转化的速度^[7]。从机理上看,发酵温度升高可以提高关键水解酶如 α -葡萄糖苷酶和蛋白酶的活性,进而加快碳水化合物和蛋白质等物质的水解和酸化^[8],同时有助于增加水解和酸化细菌丰度提高^[9],这些菌为产乙酸的贡献者,能够通过乙酰辅酶a途径将 CO_2 转化为乙酸。研究者^[10]通过热预处理提高酸发酵速率,WEI Fang^[11]通过热预处理(121℃蒸煮30min)处理活性污泥发酵后VFAs产量提高7.5倍(195.2 mgCOD·(gVS)⁻¹),其中乙酸产量提高,占比达到近65%。然而,温度过高或过低对微生物生长并非有利,而且增加外部热源必然增加运行成本,因此,寻求合适的温度条件对厨余垃圾发酵产酸至关重要。张咏梅^[7]、LI Xiaoling^[9]研究发现虽然高温可以提高颗粒态有机物的水解速率,但在中温35℃时厚壁菌门和变形菌门中产酸微生物的多样性和丰富度更高,VFAs和乙酸浓度高于室温和高温;魏玉莲^[12]发现100℃热预处理后,厨余垃圾发酵6天时VFAs产量达到最大 $11.99 \pm 0.77 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (VS 15.32%),相比于130℃和160℃预处理时提升40.62%~75.47%。LEE M等^[13]研究发现在70~80℃时COD和蛋白质增溶率较高,温度变化引起了明显的细菌群落变化,65℃以下以产甲烷菌为主,73℃以上以产酸菌为主,该研究者观察到微生物生长的温度上限,醋酸氧化菌为73℃,丙酸氧化菌为65℃,异丁酸氧化菌为70℃,80℃用于乳酸氧化菌,65℃用于甲烷发酵罐中的蛋白质降解菌。因此,为考察实际工程不可忽略的“高温蒸煮”提油处理对乙酸发酵的影响,应当取提油后的物料进行生产性实验研究,方可为厨余垃圾发酵产乙酸工程应用提供有利支撑。

2.2 pH对乙酸产量的影响

碱性条件的 $\cdot\text{OH}$ 不仅能破坏有机垃圾的絮体结构,水解、皂化蛋白质和脂多糖,破坏多孔介质结构,增加溶解性COD(SCOD)、溶解性碳水化合物

(SPS)、尤其是溶解性蛋白质(SPN)的溶出,还可以促进不溶物质转化为可溶性物质移至液相,能迅速地被微生物代谢所利用,进而促进发酵底物酸化^[14]。pH对VFAs产量以及产物组成影响显著,当不控制pH值时发酵产物中乙醇约占60%,属乙醇型发酵,且反应器中pH值在24h内由6.6迅速降至3.8;调控pH能有效提高VFAs产量,发酵产物随pH变化,乙酸占比呈现先降后增趋势^[15]。当pH值处于弱酸性或中性时(5.0、6.0、7.0),均为丁酸型发酵,但pH=5.0时,乙酸为主要产物;pH=6.0时,丁酸为主要产物,占比超40%^[16];pH=7.0时,乙酸与丁酸比例相当。pH=8,乙酸和丁酸为主,且乙酸占比超过70%^[15]。pH=10~12时VFAs主要有乙酸、丙酸、异丁酸、正丁酸、异戊酸和正戊酸,其中pH=10时乙酸占比50.3%,丙酸30.9%^[17]。WANG Kun^[18]利用厨余垃圾发酵经调控pH发现VFAs产量在pH为6.0时最高,在发酵20d产量达 $0.918 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1}$,以丁酸为主,乙酸约占20% $(0.183 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1})$;pH=4时VFAs产量 $0.124 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1}$,乙酸占比81% $(0.101 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1})$;pH=5时VFAs产量 $0.651 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1}$,乙酸占比仅约8% $(0.052 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1})$,不控制pH时VFAs产量 $0.337 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1}$,乙酸占比约62% $(0.209 \text{ g} \cdot (\text{gVSS})^{-1})$ 。

2.3 其他运行条件对乙酸产量的影响

氧化还原电位ORP:厨余垃圾中有机物降解和微生物代谢过程中涉及一系列氧化还原反应,负ORP水平利于发酵底物尤其是蛋白质的增溶降解^[19]和兼性酸菌(厚壁菌门、变形菌门等)的生长^[20]。产乙酸菌通常是严格的厌氧菌,有研究者对比研究不同ORP条件下产酸情况发现,当ORP为-350mV时VFAs的产率最高,而ORP为-450mV时乙酸和甲酸产量最高^[21]。但并非氧浓度越低越好,有限曝气能刺激兼性细菌和厌氧菌的有效共存,促进发酵菌分泌功能酶进而对VFAs生产的积极影响^[22]。

有机负荷OL:OL直观上是发酵底物量,直接影响系统群落结构,体现微生物处理有机物的能力^[23],负荷过低微生物“吃不饱”,过高微生物负担重,都会导致发酵效率低下。厌氧反应器内的微生物群落结构随着有机负荷变化呈现明显的阶段性演替^[24],SLEZAK R^[25]研究了厨余垃圾在不同初始有机负荷下产物情况,OL为4.1~48.2 gVS·L⁻¹时产物以乙酸和丁酸为主,且在48.2 gVS·L⁻¹时,VFAs最高浓度为 $9.81 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ (VFA产量为 $0.20 \text{ gCOD} \cdot (\text{gVS})^{-1}$);

OL 低于 $8.2 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1}$ 时乙酸占总 VFAs 的 60% 以上,生物菌群以厚壁菌门和螺旋体门最高;OL 高于 $26.1 \text{ gVS} \cdot \text{L}^{-1}$ 的反应器丁酸占比 50% 以上,厚壁菌门(Firmicutes)占主导地位(43%)。因此,提高乙酸产量需要精准调控系统中有机负荷进而掌握微生物以及发酵产物变化的规律,确定最佳 OLR 以及拐点,指导给料补料方式。

碳氮比:合适的碳氮比是微生物生长所必须的重要条件,为提高厌氧发酵 VFAs 的产量,常用的方法有添加额外碳源、氮源等。JIA Shuting^[26] 添加多年生黑麦草作碳源调节活性污泥发酵系统的碳氮比发现,当碳氮比在 18~26 之间时,乙酸占比最高(39.1%~48.7%);当碳氮比为 20 时,可溶性 COD、可溶性蛋白质和可溶性碳水化合物增加,酶活性最高,梭菌、螺旋藻和拟杆菌是优势菌群, VFAs 产量最高为 $0.369 \text{ g} \cdot (\text{gTS})^{-1}$,乙酸占 39.7%。

2.4 厨余垃圾内部组分对乙酸发酵的影响

盐和油脂:厨余垃圾中富含盐分和油脂,两者浓度过高均会对微生物生长产生一定的限制。王权^[27] 研究发现厨余垃圾发酵产 VFAs 浓度随 NaCl 含量增加而下降,当 NaCl 含量达到 $12.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, VFAs 最高浓度仅为未添加 NaCl 时的 10%;NaCl 并未显著影响发酵类型,但当 NaCl 含量超过 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时丁酸积累阶段时间延长。LIU Nuo^[28] 利用厨余垃圾发酵产生 VFAs 的适宜条件是盐浓度 $< 6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 或油脂浓度 $< 5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;当含盐低于 $6 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下,乙酸为主占比 40% 以上,其次是丁酸(26.4%~35.3%);含盐 $9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 VFAs 中丁酸为主(占比达 51.2%),含盐 $12 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时产酸总量很低($4.14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,乙酸为主 25.2%)。厨余垃圾除盐的成本很高且意义不大,控制油脂含量不仅可以对餐厨企业提高油脂提取率有正面激励,同时对发酵产酸具有一定参考价值。

其他成分:除了有机组分、盐份、油类等主要成分外,厨余垃圾中亦会掺杂少量的其他组分,如硫代亚砷(俗称“大蒜素”)、聚丙烯酸等。硫代亚砷存在于葱属植物的各个部位,会在厨余垃圾中积累,可转化为多种含活性硫基团的衍生物,构成广谱抑菌功能影响细菌的生长和繁殖^[29],进而影响酸化阶段功能酶乙酰辅酶 a、半胱氨酸蛋白酶和 NADH 的相对活性,导致 VFAs 产量下降,丙酸积累^[30]。还有人发现阳离子聚丙烯酰胺阳离子聚丙烯酰胺及其代谢产物聚丙烯酸因静电作用影响蛋白质等生物转化,且其官能团如羧酸基团和酰胺基团与有机物形成竞争,一定程度上抑制了污泥的溶解、水解、产酸,产乙

酸和同型产乙酸过程,显著降低了污泥发酵时 VFAs 的积累^[31]。

3 提高 VFA 产率和乙酸占比的策略

厨余垃圾产酸发酵过程复杂,存在酸产量不高且种类分散等诸多问题。从产酸机理和微生物代谢途径看,提高乙酸产量首先考虑从正向促进丙酮酸和乙酰辅酶 A 的生成;其次,应避免乙酸消耗或抑制其他代谢路线;最后,原位剥离系统中已产生的乙酸,从而减少酸抑制促进发酵反应继续进行^[32]。研究者经常在发酵前(预处理)和发酵过程(过程调控)两个阶段采用不同处理方法刺激加速乙酸发酵,强化功能菌群和关键功能酶的活性提高产酸率,常用的方法有物理(超声法^[33]、热水解^[34])、化学法(碱法^[35]、加铁^[36]或缓冲/中和剂^[37]、游离亚硝酸、表面活性剂、抗菌剂^[38])、物理化学法和生物预处理^[39]等,本文将选择研究较多的方法和其效果进行总结,为后续研究中提高乙酸产量提供参考。

3.1 酸碱催化耦合物理预处理方法提高乙酸产量

如前文所述,适当提高温度或者控制碱性条件有利于大分子的水解和有机酸的产生。为提高有机酸的产量,研究者一般首先考虑利用调控温度和 pH,吴云^[40] 对厨余垃圾进行热碱预处理(70°C 条件下 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度 NaOH 溶液浸泡处理 6 h)后,对比未预处理的厨余垃圾,在 $\text{pH}=4\sim 5$ 条件下,发酵使得产物中总 VFAs 累积浓度提高了 68%,其中乙酸约占 57%,热碱预处理方法能够促进垃圾絮体结构解体,提高原料的可降解性进而提高产酸量。KUMAR A N^[41] 采用 1% NaOH (v/v) 碱催化耦合高压灭菌和超声波处理废活性污泥可提高有机物的增溶度 SCOD 增加 14 倍以上,在 $\text{pH}=10$ 下,发酵短链羧酸 VFAs 产量较高(产率约 $0.7 \text{ gVFAs} \cdot (\text{gSCOD})^{-1}$,乙酸占比 11.3%;但在 $\text{pH}=6$ 条件下,乙酸占比最高 13.1%。用酸催化(催化条件 1% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HCl}$: $42.4/40.8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 处理蔬菜垃圾可提高还原糖的增溶效果,在 $\text{pH}=6$ 条件下,发酵产物 VFAs 产量最高($0.62 \text{ gVFAs} \cdot (\text{gRS})^{-1}$),乙酸占比最高(23.2%)^[42]。用酸催化处理脱脂藻类生物质残渣, $\text{pH}=6$ 下进行发酵产 VFAs 最高($0.54 \text{ g SCA} \cdot (\text{gRS})^{-1}$),乙酸占比最高 14.3%^[6]。

3.2 添加金属等活性成分提高产酸量

有研究者发现,虽然采取高温、碱性能提高短链脂肪酸产量和积累,但因为有机物溶解速率的限制,

仍需较长发酵时间,因此额外添加活性成分成为研究热点。铁是微生物生长过程中的必须元素,添加铁(如零价铁^[43]、纳米零价铁、Fe/C^[44]、磁铁矿^[45])可以提高代谢过程中丙酮酸-铁还蛋白氧化还原酶、 α -葡萄糖苷酶、蛋白酶、乙酰辅酶A和乙酸激酶A的活性及产酸微生物如梭状芽胞杆菌等的丰度,增加短链脂肪酸的产量,有效提高乙酸产率。例如,JIN Yong^[46]添加 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 纳米零价铁剂量时,VFAs最大累积量为 $22.25\text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$,且乙酸占比72%以上。YANG Guang^[47]添加Fe0纳米颗粒促使马铃薯果皮废弃物厌氧发酵时VFAs的产量从 $325.8\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{vS})^{-1}$ 增加至 $540.5\text{ mg}\cdot(\text{g}\cdot\text{vS})^{-1}$ 。另外,加入一定量的金属离子如 Fe^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 等对厨余垃圾厌氧发酵产VFAs也有正向促进作用^[48],但金属浓度过高亦会对厌氧发酵细菌产生毒性^[49]。有人用游离亚硝酸(FNA)对活性污泥进行预处理加速了细胞外聚合物和细胞包膜的破坏,极大地刺激了水解酸化关键酶包括蛋白酶、 α -葡萄糖苷酶、PTA、AK等的活性,抑制F420活性,促进VFAs生成^[50],ZHAO Jianwei^[51]用 $1.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ FNA预处理的活性污泥在pH 10条件下发酵2d后VFAs产量即达到最

高($370.1\text{ mgCOD}\cdot(\text{g VSS})^{-1}$),产率提高近5倍,发酵时间大幅缩短^[52]。另外,还有研究者研究投加表面活性剂(十二烷基苯磺酸钠)^[50]、鼠李糖脂^[53]、表面活性素、皂苷^[54]促进污泥溶解或蛋白质水解,抑制产甲烷菌活性提高VFAs产量。

3.3 生物强化提高乙酸产量

为增强目标产物VFAs和乙酸的产量,最直接的强化手段即纯菌培养发酵,显然不适合发酵系统复杂的厨余垃圾开放式发酵。除了通过调控运行条件促使产乙酸菌群的生长,研究者还考虑充分利用菌群协同作用机制。例如,LI Yang^[55]采用酵母菌和醋酸菌菌株加强乙醇型发酵,挥发性脂肪酸产量达到 $30.22\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,乙酸产量提高到 $25.88\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$,对比没有菌株的情况下(乙酸产量 $12.81\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$)提高2倍。赵振焕^[56]研究发现当pH=7.5,酵母菌添加量为 $0.10\text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 时,反应器中乙醇转化为乙酸的转化率最高,乙酸产量可达到 $7264\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

综上,不同调控手段对提高厨余垃圾发酵乙酸产量的效果差异较大(如表1中所示)且杂酸比例相对较高,因此,探索能促进厨余垃圾中的有机质高效定向转化成乙酸的策略具有重要意义。

表1 不同发酵条件下VFAs和乙酸产量

Tab.1 The yields of VFA and acetic acid under different fermentation conditions

发酵底物	操作条件	VFA产量	乙酸	引文
WAS和厨余垃圾	pH 8、C/N比22、温度37°C、发酵时间6d	$0.692\text{ gCOD}\cdot(\text{gVS})^{-1}$	29.9%	CHEN Yinguang ^[7]
废活性污泥	1% NaOH (v/v) 碱催化耦合高压灭菌和超声波处理	$0.7\text{ gSCA}\cdot(\text{gSCOD})^{-1}$	$0.15\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	KUMAR AN ^[8]
厨余垃圾	pH6, RT20d, 30°C, 接种厌氧活性污泥	$0.918\text{ gVFA}\cdot(\text{gVSS})^{-1}$	17%	WANG Kun ^[25]
厨余垃圾	接种5%污泥, 添加 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 纳米零价铁剂量	$22.25\text{ gCOD}\cdot\text{L}^{-1}$	72%	JIN Yong ^[82]
马铃薯果皮废弃物	Fe0纳米颗粒	$0.710\text{ gCOD}\cdot(\text{gVS})^{-1}$	70%	YANG Guang ^[83]
活性污泥	$1.54\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 游离亚硝酸预处理, pH10发酵2d	$\text{SCFAs } 0.370\text{ gCOD}\cdot(\text{gVSS})^{-1}$	/	ZHAO Jianwei ^[93]
厨余垃圾	酵母菌和醋酸菌菌株加强乙醇型发酵	$30.22\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	$25.88\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$	LI Yang ^[97]

4 乙酸分离提纯方法

乙酸纯度直接影响其后续高值化利用途径的选择。乙酸发酵液成分复杂,且涉及多种挥发性有机酸和中间产物分离难度较大,通常需要经过所示“过滤-乙酸回收-离子去除-浓缩净化-(升级转化衍生物)-配方产品”^[56]等一系列步骤,其中核心回收段研究最多的方法有吸附、蒸馏、萃取、电渗析、膜分离及多方法的组合。AGHAPOUR A S^[57]总结对比了VFAs常规回收方法的优缺点(如表2所示),但从VFAs中提纯乙酸的应用相对较少。

吸附法:选用具有选择性的吸附材料与溶液中

的乙酸相结合使其从发酵液中剥离,然后通过解析获得乙酸。厨余垃圾发酵产物复杂,各组分对活性炭等传统吸附剂都有较强的亲和力,因此传统吸附剂通常会导致产品污染,不易用于发酵物中乙酸分离。带有阳离子或阴离子交换基团的离子交换树脂则在包括乙酸在内的羧酸分离效果明显。HASAN U^[58]利用Amberlite IRA-67对乙酸的最大吸附效率约为61.36%,酸负载高达33 g乙酸/g树脂;用离子交换树脂回收棕榈油厂污泥厌氧发酵液中的乙酸,乙酸浓度从0.5M提高至1.5M,浓缩3倍^[59];用聚乙烯吡啶(PVP)树脂作吸附剂、甲醇或水作解吸剂,从10%w/w醋酸/水混合物中回收乙酸,得到回收率为

95%,纯度为99%的醋酸^[60]。吸附法分离提取乙酸的效果与材料的吸附能力有关,例如选用强碱型阴离子交换树脂IRN-78吸附处理浓度为 $25\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙酸溶液时,最大吸附量为 $104\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 树脂^[61];用分子筛13X(球团、粉末)吸附分离稀水溶液中的乙酸,吸收率为 $354.03\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,吸附饱和后需要吸附再生^[62]。另外,溶液中杂质亦可产生竞争吸附从而使得乙酸吸附效果受限。

萃取法:萃取是乙酸回收研究最多的技术,乙酸可以通过与脂肪族和芳烃、碳键合的含氧萃取剂、磷键合的含氧萃取剂的溶剂化以及与胺基化合物的相互作用被提取出来。例如,利用三正辛胺/2-乙基-1-己醇(TOA浓度90 wt.%)的溶剂从裂解油中萃取乙酸,乙酸萃取率达到90%左右^[63]。使用混合萃取剂体积分数40%三烷基胺-30%正辛醇-30%煤油处理初始浓度为 $30\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸水溶液,醋酸回收率可达95.25%^[64]。萃取剂和能源使用成本是萃取法使用过程中的限制因素,利用由二甲苯和乙酸乙酯制成的新型混合溶剂萃取-蒸馏混合工艺回收苯二甲酸生产中的乙酸,不仅显著提高了乙酸回收率,乙酸浓度从1.39 wt. %浓缩至86.62 wt. %,而且年成本相比传统的乙酸乙酯单一溶剂工艺降低了

6%^[65]。另外,也有研究发现超临界流体如超临界二氧化碳从发酵液中回收乙酸效果取得了较好的效果^[64]。

膜法:WU Haoran^[66]分别用纳滤膜和反渗透膜处理初始浓度 $9\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=6.3$, 25°C 的乙酸溶液,反渗透膜的乙酸最大截留率98.6%;纳滤膜最大渗透通量 $105\text{ L}\cdot(\text{h}\cdot\text{m}^2)^{-1}$,乙酸截留率83.1%。LABONI A^[67]将活性炭吸附-纳滤-反渗透相结合,从溶解制纸浆预水解液中回收浓缩乙酸,总回收率达到70%,乙酸浓度从 $6.94\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 提高到 $55.94\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。袁亮续^[68]提出的最新INVISTA技术PTA装置乙酸回收系统通过反渗透膜法将废水中的乙酸进行回收,系统温度 $18\sim 22^\circ\text{C}$,操作压力 $60\sim 70\text{ MPa}$,乙酸回收率可达80%。LI Shiguang^[69]采用多孔管状不锈钢支架上制备的锆取代ZSM-5膜通过渗透汽化法分离乙酸和水,Ge-ZSM-5膜具有更高的乙酸通量和更低的纯水通量,乙酸进料浓度从0.33 wt. %增加到5%。LEE S C^[70]利用乳化液膜在含有高浓度羧酸溶液中分离乙酸和琥珀酸,乙酸的表观萃取度大于95%,而且乙酸的富集率同时达到3.0以上。

表2 从发酵系统回收VFAs方法的比较^[70]

Tab.2 Comparison of VFAs recovery methods from fermentation systems^[70]

回收方法	操作步骤	优点	缺点
蒸馏	通常用氨中和酸得到羧酸铵,与酒精混合产生酯,通过蒸馏分离。	易于安装 产品纯度高 产品可作肥料	能耗高 投资高
沉淀	在溶液中加入钙基盐中和有机酸,产生羧酸钙溶液,然后进行蒸发结晶或进一步分离浓缩。	易于安装 产品收率高 产品纯度高。	产生固体废物,容易二次污染 能耗高
吸附	吸附剂和/或离子交换材料用于捕获羧酸离子或VFAs化合物的质子化形式	较低投资成本 易于安装和操作 选择性相对较高	高成本和高能耗 吸附能力较低
电渗析	依靠电场作用,带负电荷的游离VFAs通过阴离子交换膜向电渗析器的阳极移动。	可获得高浓度的羧酸盐 无需调整pH值	需进一步净化 难以扩大规模 高能耗 较高膜污染
溶剂萃取	用有机溶剂或不加萃取剂添加剂从水溶液中提取羧酸	产品回收率高 低成本 高选择性	原料需酸化 萃取剂需再生
膜法分离	膜首先保留和浓缩一部分混合出水;然后,将浓缩液或渗透液进一步分馏/纯化,以获得所需的物质。	产品回收率高 易于扩大规模 稳定可靠 低能源需求	膜污染 存在更复杂的待解决问题

综上,乙酸分离提纯方法很多,每种技术都需要一定的能量,且在实际应用中都有不同的生命周期。客观评估乙酸分离成本、进行全面的技术经济分析,

是乙酸分离提纯技术选择的重点。

5 乙酸应用

石油催化方法生产乙酸存在效率低、催化剂昂贵和反应条件极端等缺点,因此替代性生化方法制备生物乙酸逐渐受到各界关注。厨余垃圾酸发酵所得的未提纯发酵液富含小分子酸,可作为污水处理反硝化碳源,乙酸发酵液的脱氮效果与乙酸钠相似,在总氮去除率、总磷去除和有机物消耗率多方面明显优于葡萄糖^[71-72];乙酸发酵液因富含生物量还被人用来栽培真菌^[73]。

乙酸是化工、制药、能源等各个行业的基础化工原料之一,用途颇广。

众所周知,醋酸作为食品行业常用的溶剂、食品调味、酸度调节剂和风味成分^[74]。据市场研究报告^[75],2019年全球乙酸市场规模达到1728万吨,预计到2025年将达到2451万吨左右,2021年全球乙酸市场中乙酸乙烯单体的应用领域以44.5%的份额主导了市场,而乙酸是生产乙酸乙烯酯单体^[76]的主要原料,用于合成聚乙烯醇(PVA)、聚醋酸乙烯(PVAc)、醋酸乙烯(EVA)共聚物、聚羟基脂肪酸酯PHA等^[77],用于生产塑料、油漆和涂料、纸张涂料、印刷产品、乳胶漆、纺织品和粘合剂;乙酸酐则占据第二大份额约19%,广泛应用于醋酸纤维、摄影胶片和各种其他涂层材料,同时还是开发阿司匹林等药物的关键原料。

乙酸可以用于生产油漆、涂料和印刷油墨的制造用到的乙酸酯,其中,乙酸酯化乙醇制备的乙酸乙酯是一种绿色溶剂,广泛用作稀释剂、溶剂和香水^[78]。乙酸也被用于生产对苯二甲酸(PTA),一种制造聚酯纤维的替代原料,具有良好的耐化学、耐染色性、高耐候性;另外,乙酸还可用作一氯乙酸、羧甲基纤维素、甘氨酸、醋酸纤维素、除草剂、抑菌剂、实验室化学品及动物饲料添加剂的原料。

6 结语

以厨余垃圾为基质制备高浓度乙酸,不仅可以提高厨余垃圾的资源化利用率,还可从废物中创造价值,节约化石能源,为我国能源绿色低碳转型提供新思路。然而,厨余垃圾中的有机物代谢机理复杂,现有发酵手段制得的总VFAs浓度有限且乙酸占比不高,很难真正实现高值化利用,要与化石燃料乙酸竞争并占领一定的乙酸市场份额更是面临着巨大的挑战。为此,通过预处理、碱性调控、投加催化剂或

者其它活性成分等调控手段干预有机物降解途径,促使有机物和中间代谢产物能定向转化成乙酸,进而提高乙酸产率制备高浓度乙酸具有重要意义。

作者贡献声明:

刘峰:论文撰写、图表绘制及论文修改;
陈银广:论文写作指导;
贺北平:资助项目的获取,论文质量控制;
吴朝锋:论文质量控制。

参考文献:

- [1] 蒋建国,耿树标,罗维,等. 2020年中国垃圾分类背景下厨余垃圾处理热点回眸[J]. 科技导报, 2021, 39(1): 261.
JIANG Jianguo, GENG Shubiao, LUO Wei, *et al.* Review of hotspots of kitchen waste treatment in context of garbage classification in China in 2020 [J]. Science and Technology Review, 2021, 39(1): 261.
- [2] MA S, ZHOU C, CHI C, *et al.* Estimating physical composition of municipal solid waste in china by applying artificial neural network method [J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(15): 9609.
- [3] 冯雷雨,袁飞怡,刘峰,等. 餐厨垃圾发酵产乳酸研究进展[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2021, 49(12): 1688.
FENG Leiyu, YUAN Feiyi, LIU Feng, *et al.* Research progress on lactic acid production from food waste by fermentation[J]. Journal of Tongji University(Natural Science) 2021, 49(12):1688.
- [4] 靳晨曦,孙士强,盛维杰,等. 中国厨余垃圾处理技术及资源化方案选择[J]. 中国环境科学, 2022, 42(3): 1240.
JIN Chenxi, SUN Shiqiang, SHENG Weijie, *et al.* Food waste treatment technology and resource solution options in China[J]. China Environmental Science, 2022, 42(3): 1240.
- [5] 陈科宇,杨哲,李代红,等. 国内外乙酸市场及发展前景分析[J]. 石油化工技术与经济, 2023, 39(6): 10.
CHEN K Y, YANG Z, LI D H, *et al.* Analysis of acetic acid market and development prospect athome and abroad [J]. Technology & Economy in Petrochemicals, 2023, 39(6): 10.
- [6] KUMAR A N, MIN B, MOHAN S V. Defatted algal biomass as feedstock for short chain carboxylic acids and biohydrogen production in the biorefinery format [J]. Bioresource Technology, 2018, 269: 408.
- [7] 张永梅,王晓昌,程喆. 温度对餐厨垃圾自由厌氧发酵性能的影响[J]. 环境工程学报, 2017(11): 1087.
ZHANG Yongmei, WANG Xiaochang, CHENG Zhe. Effect of temperature on digestion performance in a short-term free anaerobic fermentation from food waste [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017(11): 1087.
- [8] GOEL T M H, SATOH T M. Enzyme activities under anaerobic and aerobic conditions in activated sludge sequencing

- batch reactor [J]. *Water Research*, 1998, 32: 2081.
- [9] LI Xiaoling, PENG Yongzhen, REN Nanqi, *et al.* Effect of temperature on short chain fatty acids (SCFAs) accumulation and microbiological transformation in sludge alkaline fermentation with $\text{Ca}(\text{OH})_{(2)}$ adjustment [J]. *Water Research*, 2014, 61: 34.
- [10] GONZALEZ A, HENDRIKS A, Van LIER J B, *et al.* Pre-treatments to enhance the biodegradability of waste activated sludge: elucidating the rate limiting step [J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36(5): 1434
- [11] FANG Wei, YANG Yiming, WANG Chen, *et al.* Enhanced volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of waste activated sludge by combined sodium citrate and heat pretreatment [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2022, 10(6): 108518
- [12] 魏玉莲, 叶京, 杨玮晴, 等. 热、碱预处理对厨余垃圾厌氧发酵产挥发性脂肪酸的影响[J]. *广东化工*, 2021, 48: 183.
WEI Yulian, YE Jing, YANG Weiqing, *et al.* The effect of thermophilic and alkaline pretreatment on producing volatile fatty acids with anaerobic digestion by kitchen waste [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2021, 48: 183.
- [13] LEE M, HIDAKA T, TSUNO H. Effect of temperature on performance and microbial diversity in hyperthermophilic digester system fed with kitchen garbage [J]. *Bioresource Technology*, 2008, 99(15): 6852.
- [14] WANG K, YIN J, SHEN D, *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.
- [15] 张玉静, 蒋建国, 王佳明. pH 值对餐厨垃圾厌氧发酵产挥发性脂肪酸的影响[J]. *中国环境科学*, 2013, 33: 680.
ZHANG Yujing, JIANG Jianguo, WANG Jiaming. Effect of pH value on VFA concentration and composition during anaerobic fermentation of kitchen waste [J]. *China Environmental Science*, 2013, 33: 680.
- [16] GRZELAK J, ŚLĘZAK R, KRZYSZEK L, *et al.* Effect of pH on the production of volatile fatty acids in dark fermentation process of organic waste [J]. *Ecological Chemistry and Engineering*, 2018, 25(2): 295.
- [17] YUAN Hongying, CHEN Yinguang, ZHANG Huaxing, *et al.* Improved bioproduction of short-chain fatty acids (SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions [J]. *Environmental Science Technology*, 2006, 40: 2025
- [18] 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.
- [19] YIN Jun, YU Xiaoqin, ZHANG Yeer, *et al.* Enhancement of acidogenic fermentation for volatile fatty acid production from food waste: Effect of redox potential and inoculum [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 996.
- [20] LIM Junwei, CHIAM Junan, WANG Jingyuan. Microbial community structure reveals how microaeration improves fermentation during anaerobic co-digestion of brown water and food waste [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 171: 132.
- [21] WANG Ruming, LV Nan, LI Chunxing, *et al.* Novel strategy for enhancing acetic and formic acids generation in acidogenesis of anaerobic digestion via targeted adjusting environmental niches [J]. *Water Research*, 2021, 193: 116896.
- [22] JAGADABHI P S, KAPARAJU P, RINTALA J. Effect of micro-aeration and leachate replacement on COD solubilization and VFA production during mono-digestion of grass-silage in one-stage leach-bed reactors [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(8): 2818.
- [23] 桂许维, 罗艺芳, 李振轮, 等. 餐厨垃圾协同剩余污泥发酵产酸的生物过程与影响因素研究进展[J]. *生物工程学报*, 2021, 37(2): 448.
GUI Xuwei, LUO Yifang, LI Zhenlun, *et al.* Co-fermentation of kitchen waste and excess sludge for organic acid production: a review [J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2021, 37(2): 448.
- [24] CHANDOLIAS K, PARDAEV S, TAHERZADEH M J. Biohydrogen and carboxylic acids production from wheat straw hydrolysate [J]. *Bioresource Technology*, 2016, 216: 1093.
- [25] SLEZAK R, GRZELAK J, KRZYSZEK L, *et al.* The effect of initial organic load of the kitchen waste on the production of VFA and H_2 in dark fermentation [J]. *Waste Management*, 2017, 68: 610.
- [26] JIA Shuting, DAI Xiaohu, ZHANG Dong, *et al.* Improved bioproduction of short-chain fatty acids from waste activated sludge by perennial ryegrass addition [J]. *Water Research*, 2013, 47(13): 4576.
- [27] 王权宫, 蒋建国, 张玉静. NaCl 对餐厨垃圾厌氧发酵产 VFA 浓度及组分的影响[J]. *中国环境科学*, 2014, 34: 3127.
WANG Quanguo, JIANG Jianguo, ZHANG Yujing, *et al.* Effect of NaCl content on VFA concentration and composition during anaerobic fermentation of kitchen waste [J]. *China Environmental Science*, 2014, 34: 3127.
- [28] LIU Nuo, WANG Quan, JIANG Jianguo, *et al.* Effects of salt and oil concentrations on volatile fatty acid generation in food waste fermentation [J]. *Renewable Energy*, 2017, 113: 1523.
- [29] BORLINGHAUS J, ALBRECHT F, GRUHLKE M C, *et al.* Allicin: chemistry and biological properties [J]. *Molecules*, 2014, 19(8): 12591.
- [30] TAO Ziletao, YANG Qi, YAO Fubing, *et al.* The inhibitory effect of thiosulfinate on volatile fatty acid and hydrogen production from anaerobic co-fermentation of food waste and waste activated sludge [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 297: 122428.
- [31] LIU Xuran, XU Qiuxiang, WANG Dongbo, *et al.* Unveiling the mechanisms of how cationic polyacrylamide affects short-chain fatty acids accumulation during long-term anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2019, 155: 142.

- [32] NAYAK J, PAL P. Transforming waste cheese-whey into acetic acid through a continuous membrane-integrated hybrid process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(8): 2977.
- [33] CHENG Cheng, ZHOU Zhen, QIU Zhan, *et al.* Enhancement of sludge reduction by ultrasonic pretreatment and packing carriers in the anaerobic side-stream reactor: Performance, sludge characteristics and microbial community structure [J]. *Bioresour Technol*, 2018, 249: 298.
- [34] CARLSSON L, LAGERKVIST A, MORGAN S F. Energy balance performance of municipal wastewater treatment systems considering sludge anaerobic biodegradability and biogas utilisation routes [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016(4): 4680.
- [35] LI Huan, LI Chenchun, LIU Wenjie, *et al.* Optimized alkaline pretreatment of sludge before anaerobic digestion [J]. *Bioresource Technology*, 2012, 123: 189.
- [36] LUO Kun, PANG Ya, YANG Qi, *et al.* A critical review of volatile fatty acids produced from waste activated sludge: enhanced strategies and its applications [J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26(14): 13984.
- [37] DAHIYA S, MOHAN S V. Selective control of volatile fatty acids production from food waste by regulating biosystem buffering: A comprehensive study [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 787.
- [38] WANG Yali, WANG Dongbo, LIU Yiwen, *et al.* Triclocarban enhances short-chain fatty acids production from anaerobic fermentation of waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2017, 127: 150.
- [39] 刘亚利. 剩余污泥强化预处理及其厌氧产酸产甲烷研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
LIU Yali. Study of enhanced pretreatment and anaerobic acidification and methanation of waste activated sludge [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [40] 吴云. 热碱预处理和pH协同控制厌氧酸化产物及控制机理分析[J]. *环境工程学报*, 2011, 5(6): 1381.
WU Yun. Thermokalite pretreatment and pH coordination control acidification production and mechanism analysis of controlling in anaerobic digestion [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2011, 5(6): 1381
- [41] KUMAR AN, Mohan S V. Acidogenesis of waste activated sludge—biohydrogen production with simultaneous short chain carboxylic acids [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018(6): 2983.
- [42] KUMAR AN, Mohan SV. Acidogenic valorization of vegetable waste for short chain carboxylic acids and biohydrogen production: Influence of pretreatment and pH [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 1055.
- [43] ZHANG Qin, CAO Jiashun, WU Yang, *et al.* Shifts of microbial community and metabolic function during food wastes and waste activated sludge co-fermentation in semi-continuous-flow reactors: Effects of fermentation substrate and zero-valent iron [J]. *Bioresource Technology*, 2020, 313: 123686.
- [44] WANG Pingbo, YE Meiyang, CUI Yue, *et al.* Enhancement of enzyme activities and VFA conversion by adding Fe/C in two-phase high-solid digestion of food waste: Performance and microbial community structure [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 331: 125004.
- [45] LU Donghui, XING Bo, LIU Yuhan, *et al.* Enhanced production of short-chain fatty acids from waste activated sludge by addition of magnetite under suitable alkaline condition [J]. *Bioresource Technology*, 2019, 289: 121713.
- [46] JIN Yong, GAO Ming, LI Hongai, *et al.* Impact of nanoscale zerovalent iron on volatile fatty acid production from food waste: key enzymes and microbial community [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2019, 94(10): 3201.
- [47] YANG Guang, XU Chonglin, VARJANI S, *et al.* Metagenomic insights into improving mechanisms of Fe (0) nanoparticles on volatile fatty acids production from potato peel waste anaerobic fermentation [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 361: 127703.
- [48] YADVIKA, SANTOSH, SREEKRISHNAN T R, *et al.* Enhancement of biogas production from solid substrates using different techniques--a review [J]. *Bioresour Technol*, 2004, 95(1): 1.
- [49] 王艳琴, 张洁, 赵晨曦, 等. 金属离子强化餐厨垃圾高温厌氧发酵产酸[J]. *环境工程学报*, 2016, 10(04): 2051.
WANG Yanqin, ZHANG Jie, ZHAO Chenxi, *et al.* Enhancement of volatile fatty acid production from anaerobic fermentation of food wastes under thermophilic condition by adding metal ions [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2016, 10(4): 2051.
- [50] YOON S S, COAKLEY R, LAU G W, *et al.* Anaerobic killing of mucoid *Pseudomonas aeruginosa* by acidified nitrite derivatives under cystic fibrosis airway conditions [J]. *The Journal of Clinical Investigation*, 2006, 116(2): 436.
- [51] ZHAO Jianwei, WANG Dongbo, LI Xiaoming, *et al.* Free nitrous acid serving as a pretreatment method for alkaline fermentation to enhance short-chain fatty acid production from waste activated sludge [J]. *Water Research*, 2015, 78: 111.
- [52] CHEN Yinguang, LIU Kun, SU Yinglong, *et al.* Continuous bioproduction of short-chain fatty acids from sludge enhanced by the combined use of surfactant and alkaline pH [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140: 97.
- [53] YI Xin, LUO Kun, YANG Qi, *et al.* Enhanced hydrolysis and acidification of waste activated sludge by biosurfactant rhamnolipid [J]. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2013, 171(6): 1416.
- [54] HUANG Xiangfeng, SHEN Changming, LIU Jia, *et al.* Improved volatile fatty acid production during waste activated sludge anaerobic fermentation by different bio-surfactants [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 264: 280.
- [55] LI Yang, HE Dongwei, NIU Dongjie, *et al.* Acetic acid production from food wastes using yeast and acetic acid bacteria

- micro-aerobic fermentation [J]. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 2015, 38(5): 863.
- [56] KERTES A S, KING C J, BLANCH H W. Extraction chemistry of fermentation product carboxylic acids [J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 2009, 103(3): 431.
- [57] AGHAPOUR A S, ZIREHPOUR A, MOLLAHOSEINI A, *et al.* Feasibility of membrane processes for the recovery and purification of bio-based volatile fatty acids: A comprehensive review [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 81: 24.
- [58] HASAN U I F, BAYAZIT S S. Adsorption equilibrium data for acetic acid and glycolic acid onto amberlite IRA-67 [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2010, 55: 1295.
- [59] Hassan M A, Shirai Y, Umeki H, *et al.* Acetic acid separation from anaerobically treated palm oil mill effluent by ion exchange resins for the production of polyhydroxyalkanoate by *Alcaligenes eutrophus*. [J]. *Biosci Biotech Biochem*, 1997, 61(9): 1465.
- [60] URIBE S D L, DELGADO D J A, ÁGUEDA M V I, *et al.* Recovery and purification of acetic acid from aqueous mixtures by simulated moving bed adsorption with methanol and water as desorbents [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116368.
- [61] WU Haoran, VALENTINO L, RIGGIO S, *et al.* Performance characterization of nanofiltration, reverse osmosis, and ion exchange technologies for acetic acid separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 265: 118108.
- [62] ZHANG Huanhuan, WANG Yuming, BAI Peng, *et al.* Adsorptive separation of acetic acid from dilute aqueous solutions: adsorption kinetic, isotherms, and thermodynamic studies [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 61(1): 213.
- [63] VITASARI C R, MEINDERSMA G W, DE HAAN A B. Glycolaldehyde co-extraction during the reactive extraction of acetic acid with tri-n-octylamine/2-ethyl-1-hexanol from a wood-based pyrolysis oil-derived aqueous phase [J]. *Separation and Purification Technology*, 2012, 95: 39.
- [64] 常洪委, 刘冬, 高瑞昶. 填料塔萃取回收醋酸废水的工艺研究 [J]. *现代化工*, 2013, 33(11): 86.
CHANG Hongwei, LIU Dong, GAO Ruichang. Recovery of acetic acid from waste water by packed extraction column [J]. *Modern Chemical Industry*, 2013, 33(11): 86.
- [65] HARVIANTO G R, KANG K J, LEE M. Process design and optimization of an acetic acid recovery system in terephthalic acid production via hybrid extraction - distillation using a novel mixed solvent [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(8): 2168.
- [66] WU Haoran, VALENTINO L, RIGGIO S, *et al.* Performance characterization of nanofiltration, reverse osmosis, and ion exchange technologies for acetic acid separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 265: 118108.
- [67] AHSAN L, JAHAN M S, NI Y. Recovering/concentrating of hemicellulosic sugars and acetic acid by nanofiltration and reverse osmosis from prehydrolysis liquor of kraft based hardwood dissolving pulp process [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 155: 111.
- [68] 袁亮续. 乙酸回收技术在PTA装置的应用分析 [J]. *聚酯工业*, 2021, 34: 28.
YUAN Liangxu. Application analysis of acetic acid recovery technology in PTA Unit [J]. *Polyester Industry*, 2021, 34: 28.
- [69] LI S G, VU A T, RICHARD D N. A Ge-substituted ZSM-5 zeolite membrane for the separation of acetic acid from water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(26): 6165.
- [70] LEE S C, KIM H C. Batch and continuous separation of acetic acid from succinic acid in a feed solution with high concentrations of carboxylic acids by emulsion liquid membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 367(1/2): 190.
- [71] ZHANG Yongmei, WANG Xiaochang, CHENG Zhe, *et al.* Effect of fermentation liquid from food waste as a carbon source for enhancing denitrification in wastewater treatment [J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 689.
- [72] 唐嘉陵, 王晓昌, 蒲云辉, 等. 餐厨垃圾酸性发酵及其产物为碳源的脱氮特性 [J]. *中国环境科学*, 2017, 37: 1426.
TANG Jialing, WANG Xiaochang, PU Yunhui, *et al.* Characteristics of food waste acidogenic fermentation and its products as external carbon sources for nitrogen removal [J]. *China Environmental Science*, 2017, 37: 1426.
- [73] UWINEZA C, MAHBOUBI A, ATMOWIDJOJO A, *et al.* Cultivation of edible filamentous fungus *Aspergillus oryzae* on volatile fatty acids derived from anaerobic digestion of food waste and cow manure [J]. *Bioresource Technology*, 2021, 337: 125410.
- [74] SENGUN I Y, KARABIYIKLI S. Importance of acetic acid bacteria in food industry [J]. *Food Control*, 2011, 22(5): 647.
- [75] AGNIHOTRI S, YIN D M, MAHBOUBI A, *et al.* A glimpse of the world of volatile fatty acids production and application: a review [J]. *Bioengineered*, 2022, 13(1): 1249.
- [76] QIU Pengyuan, SUN Haoyang, YANG Yunxin, *et al.* Molecular insights into the effects of N-doping on synthesis of vinyl acetate over carbon-supported zinc acetate [J]. *Catalysis Communications*, 2022, 170: 106490.
- [77] TAI L Y, MUSIVAND S, DE CAPRARIIS B, *et al.* Co-treatment of plastics with subcritical water for valuable chemical and clean solid fuel production [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 337: 130529.
- [78] ŠULGAN B, FURDA P, LABOVSKÁ Z. Effect of side reactions in hybrid distillation system: Parallel production of ethyl acetate and glycols [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 450: 138154.