

有机溶剂对污泥厌氧发酵产酸的影响

李溯¹, 李秀芬¹, 陈坚^{1,2}, 刘和¹

1 江南大学环境与土木工程学院环境生物技术研究室, 无锡 214122

2 工业生物技术教育部重点实验室, 无锡 214122

摘要: 有机酸是重要的化工原料, 从市政污泥厌氧发酵过程提取有机酸、用于生产高附加值的产品可以实现废物资源化。本研究在确定最佳有机溶剂和萃取剂的基础上, 考察了有机溶剂对城市污泥厌氧发酵生产有机酸的影响。结果表明, 较合适的溶剂和萃取剂分别为磺化煤油和三烷基氧磷。少量磺化煤油对城市污泥发酵产生有机酸有一定促进作用。

关键词: 有机溶剂, 城市污泥, 有机酸, 厌氧发酵

Effect of Organic Solvent on Production of Organic Acids from Municipal Sludge

Su Li¹, Xiufen Li¹, Jian Chen^{1,2}, and He Liu¹

1 *Laboratory of Environmental Biotechnology, School of Environmental and Civil Engineering, Wuxi 214122, China*

2 *Key Laboratory of Industrial Biotechnology, Ministry of Education, Southern Yangtze University Jiangnan University, Wuxi 214122, China*

Abstract: Organic acids are important chemicals. Municipal sludge can be reused by anaerobic fermentation, from which organic acids could be obtained with liquid-liquid extraction and useful substances be produced. Based on the determination of optimum organic solvent and extractant, its effect on production of volatile fatty acid (VFA) from municipal sludge was investigated in this research. The results showed that the proper organic solvent and extractant were sulfonated kerosene and trialkyl phosphine oxide. And, the VFA production was improved by a slight amount of sulfonated kerosene.

Keywords: organic solvent, municipal sludge, volatile fatty acid anaerobic fermentation

城市污水处理厂运行过程中会产生大量剩余污泥, 而污泥处理是非常棘手的问题。目前最常用的处理手段是污泥填埋和农用。前者并没有起到解决污染的作用, 而且还要消耗大量运输、填埋费用, 占用宝贵土地。后者由于污泥中含有重金属、病原体, 可能污染地表水和地下水等, 应用也受到很大限制。而利用污泥进行厌氧发酵生产有机酸, 不仅可以解决环境污染问题, 还可以变废为宝, 前景良好。

有机酸中的乙酸不仅可以作为工业原料, 更是许多微生物发酵的良好底物, 因此, 从混合酸厌氧发酵液中提取乙酸是实现污泥资源化的重要途径。液-液萃取^[1-3]由于具有适于低浓度体系、分离效果较好等优点被笔者采用。本文在确定了适于发酵液中乙酸提取的萃取体系后, 考察了有机溶剂对污泥发酵产酸的影响, 为萃取技术在乙酸提取中的应用提供基本保证。

Received: January 16, 2008; **Accepted:** June 20, 2008

Supported by: the National Natural Science Foundation of China (NSFC) (No. 50508014) and the National High Technology Research and Development Program of China (No. 2006AA062315).

Corresponding author: Xiufen Li. Tel/Fax: +86-510-85918307; E-mail: lxfen97@163.com

国家自然科学基金(No. E50508014)和 863 项目(No. 2006AA06Z315)资助。

1 实验部分

1.1 污泥来源和污泥驯化

剩余污泥取自无锡芦村污水处理厂脱水机房外的脱水泥饼,其含水率为 82%。剩余污泥采用 1 L UASB 反应器进行处理。其接种污泥取自无锡市某柠檬酸厂 UASB 段的厌氧颗粒污泥,并以葡萄糖作底物进行厌氧驯化,期间,进水 COD 浓度从 1000 mg/L 逐渐提高到 20 000 mg/L^[10]。进水 pH 用 2 mol/L 氢氧化钠溶液调整为 8,以接近葡萄糖溶液的 pH,使驯化过程缩短;出水 pH 稳定为 4 左右即认为污泥已经酸化,适合作为后续厌氧发酵产酸的种泥。污泥驯化为期 2 周左右,所得驯化污泥用于后续试验。

1.2 溶剂和萃取剂的选择

萃取技术中,溶剂的选择原则为:和待分离混合液不相溶,并对目标产物有较强选择性,有较好的稳定性,较低的毒性和腐蚀性的溶剂^[1];萃取剂的选择原则为:易溶于溶剂而难溶于待分离混合液,且对待分离有机酸有较高的分离系数。基于此,选择了磺化煤油和玉米油作为溶剂、三烷基氧膦^[4,5](Trialkyl phosphine oxide,下文简称 TRPO)和磷酸三丁脂(Tributyl phosphate,下文简称 TBP)^[6]为萃取剂进行了条件优化试验。

磺化煤油的密度是 0.81 g/cm³,运动粘度(20°C)是 2.31 mm²/s。玉米油的密度是 0.92 g/cm³,运动粘度(20°C)在 8.5 mm²/s 左右。

在 250 mL 分液漏斗中添加不同浓度和比例的溶剂、萃取剂和乙酸溶液,手动振荡进行混合萃取,以乙酸的萃取率为评价指标,选择最佳的溶剂、萃取剂和相关的工艺条件。

一般来说,与其他有机酸提取方法相比,溶剂萃取法的优势是目标物的提取率高,纯度也好,但基本没有成本优势。本研究为小试,很多条件和因素尚未最终确定,因此没有进行成本核算。同时,考虑到有机相可重复使用,成本应该可以控制在可接受范围内。因此,通过综合权衡认为,采用溶剂萃取法提取有机酸有一定的竞争力,这也是进行本项研究的依据所在。

1.3 磺化煤油对污泥产酸的影响

取 500 mL 的锥形瓶 6 个(编号为 1、2、3、4、5、6),分别加入 25 mL 驯化种泥,75 g 泥饼,加水至

250 mL,获得厌氧发酵混合液,同时,分别加入 0、7.8、15.6、31.3、62.5 和 125 mL 的磺化煤油(即磺化煤油与混合液的体积比分别为 1/32、1/16、1/8、1/4、1/2),置于 35°C、120 r/min 摇床上培养^[7]。每 2 天用移液管从 6 个瓶中各抽取 3 mL 样品,15 000 r/min 离心 15 min 后,分析产酸情况。同时,控制锥形瓶中混合液的 pH 为 8,以减少产物抑制的影响,使系统适合产酸^[8,9]。

1.4 分析项目和测定方法

有机酸的含量采用气相色谱法进行测定。15 000 r/min 离心有机酸发酵液 15 min,上清液倒入干净离心管中,再离心后,0.45 μm 膜过滤,取 0.5 mL 清液,加入等体积的 3 mol/L 磷酸酸化,再加入等体积的 0.835 g/L 4-甲基戊酸作为内标物进行气相色谱分析^[9,10]。

乙酸的萃取率用差量法计算而得。

2 结果与讨论

2.1 溶剂和萃取剂的选择

2.1.1 有机溶剂对乙酸萃取率的影响

图 1 给出了不同溶剂的乙酸萃取率。其中,有机相和水相的体积比即相比为 1:2,有机相中萃取剂和总有机相体积之比为 1:5,萃取剂为 TRPO,萃取时间为 3 min,之后静置 3 min,取水相滴定分析。乙酸浓度分别为 0.93 g/L、1.86 g/L、3.71 g/L、5.57 g/L、7.42 g/L。

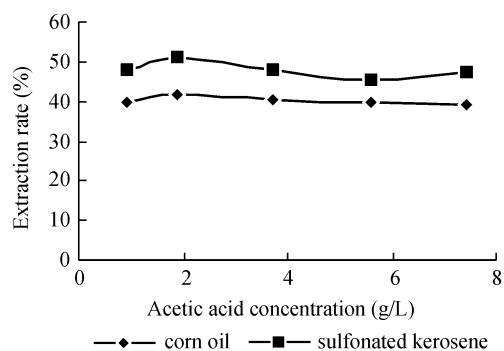


图 1 溶剂对乙酸萃取率的影响

Fig. 1 Effect of organic solvent on the extraction rate of acetic acid

从图中结果可以看出,对于不同浓度的乙酸,磺化煤油的萃取能力均优于玉米油,平均高 8%左右。不加萃取剂的情况下,磺化煤油和玉米油对乙酸的萃取率都在 3%以下,几乎可以忽略不计,也就

是说, 乙酸的萃取源于萃取剂, 溶剂本身没有萃取能力, 之所以磺化煤油的萃取效果好, 可能是因为磺化煤油的密度和粘度要比玉米油小, 导致分相和传质都要快一些, 从而提高了萃取率。另外, 乙酸浓度对萃取率影响不大, 两种溶剂适应的有机酸浓度范围较宽, 可用于不同浓度乙酸污泥发酵液的萃取。

2.1.2 萃取剂对乙酸萃取率的影响

图 2 给出了萃取剂对乙酸萃取率的影响, 有机溶剂为磺化煤油, 其他条件同上。可以看出, TBP 的萃取率最高只有 20%左右, 而 TRPO 作萃取剂的萃取率均在 50%左右。这可能和 TRPO 碱性更强, TRPO 中烷基对氢原子的缔合能力比 TBP 中烷氧基对氢原子的缔合能力强有关^[11]。因此认为 TRPO 对乙酸的萃取能力较强, 是较为理想的萃取剂。同样地, 乙酸浓度对萃取率影响不大。

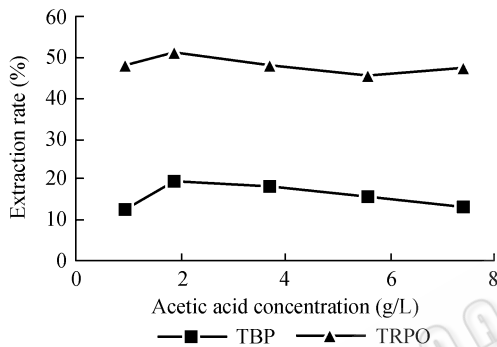


图 2 萃取剂对乙酸萃取率的影响

Fig. 2 Effect of extractant on the extraction rate of acetic acid

2.1.3 相比对乙酸萃取率的影响

试验条件为: 有机溶剂为磺化煤油, 萃取剂为 TBP, 萃取剂和有机溶剂用量之比为 1:1, 乙酸浓度为 7.42 g/L, 其他条件同上。相比对乙酸萃取率的影响如图 3 所示, 相比即水相和有机相体积之比。

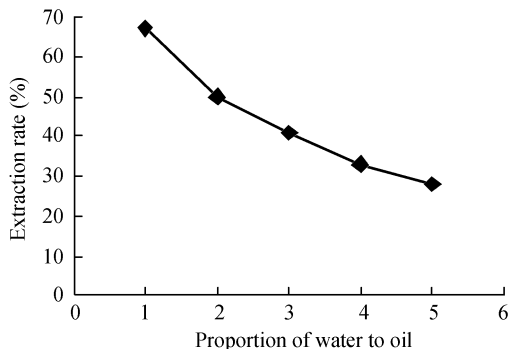


图 3 相比对乙酸萃取率的影响

Fig. 3 Effect of volume ratio of organic solvent on the extraction rate of acetic acid

随着相比的减少, 有机溶剂和萃取剂的用量加大, 萃取到的乙酸量增多。相比从 1 提高到 5 时, 乙酸的萃取率从 67%减少到 28%。由于有机相的添加量越大, 萃取的成本越高, 因此, 相比的选择应慎重。综合权衡, 后续实验的相比定为 2。

2.1.4 TRPO 添加量对乙酸萃取率的影响

TRPO 的添加量可用 TRPO 和有机相的总体积之比衡量。由图中结果可以看出(实验条件同上), 萃取率随着有机相中 TRPO 的比例增加而增大, 从 0.1 的 33%增加到 0.5 的 64%。为了节省萃取剂, 降低成本, 选择有机相中 TRPO 比率为 0.2。

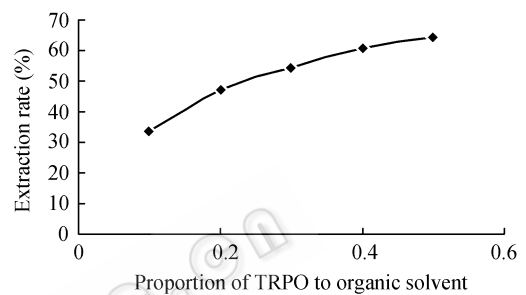


图 4 TRPO 的添加量对乙酸萃取率的影响

Fig. 4 Effect of TRPO dosage and water on the extraction rate of acetic acid

2.2 磺化煤油对污泥厌氧发酵产酸的影响

2.2.1 磺化煤油对污泥厌氧发酵总酸产量的影响

图 5 中 V_s/V_w 表示磺化煤油和发酵液的体积比(下图同上)。

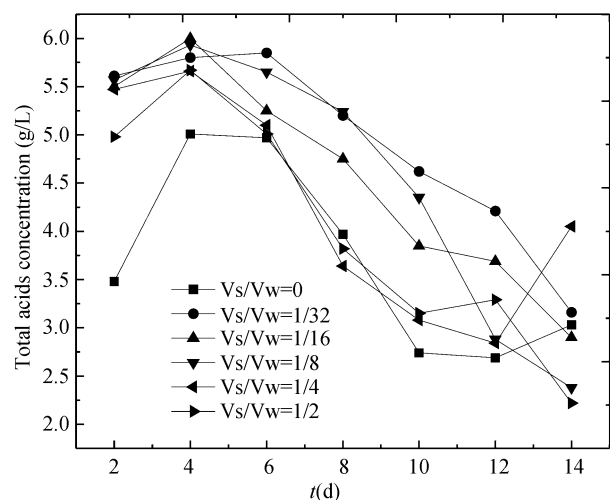


图 5 磺化煤油对污泥厌氧发酵总酸产量的影响

Fig. 5 Effect of sulfonic kerosene on production of volatile fatty acid (VFA) from municipal sludge

可见,磺化煤油添加体积为 1/32 时,总酸平均产量最高,而空白样中的总酸含量最少,如发酵到第 4 天时,分别为 5.8 g/L 和 5 g/L,说明添加少量的有机溶剂对系统产酸有一定的促进作用,而添加过多的溶剂对产酸的促进作用不明显。无论磺化煤油的添加比例是多少,基本都是第 4 天产酸达到最高,后呈明显的下降趋势,这可能和后期系统中营养的消耗,以及产生的有机酸被残余的产气细菌利用有关。

2.2.2 磺化煤油对污泥厌氧发酵产乙酸的影响

可见,磺化煤油对污泥发酵产乙酸的影响与总酸基本一致。厌氧发酵至第 6 天时,磺化煤油添加量为 1/16 和 1/32 的乙酸产量较大,分别为 2.85 g/L 和 2.88 g/L,而不添加溶剂时,乙酸浓度最低,为 2.39 g/L。说明有机溶剂对系统产乙酸过程有一定的促进作用,即产乙酸过程对有机溶剂的量有一个耐受范围,为萃取提取乙酸提供了很好的前提。

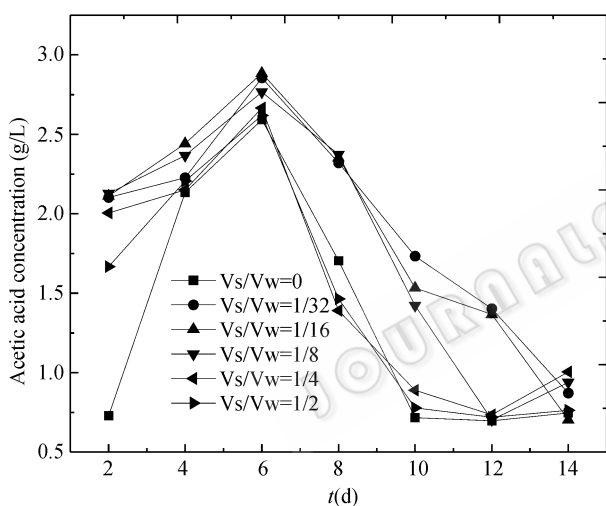


图 6 磺化煤油对污泥厌氧发酵产乙酸的影响

Fig. 6 Effect of sulfonic kerosene on production of acetic acid from municipal sludge

2.2.3 磺化煤油对污泥厌氧发酵产丙酸的影响

除乙酸外,丙酸在污泥厌氧发酵体系中的浓度也较高,但变化趋势不同于总酸和乙酸。由图 7 可知,丙酸产量是前期升高,中期降低,后期又回升。这可能因为丙酸向甲烷转化的速率较慢^[15],不易作为产气细菌的碳源,微生物优先利用容易降解的碳源,如乙酸等,这从另一个角度说明体系中可能仍然存在少量产甲烷菌。另外,空白样的产丙酸量依然是最少的。

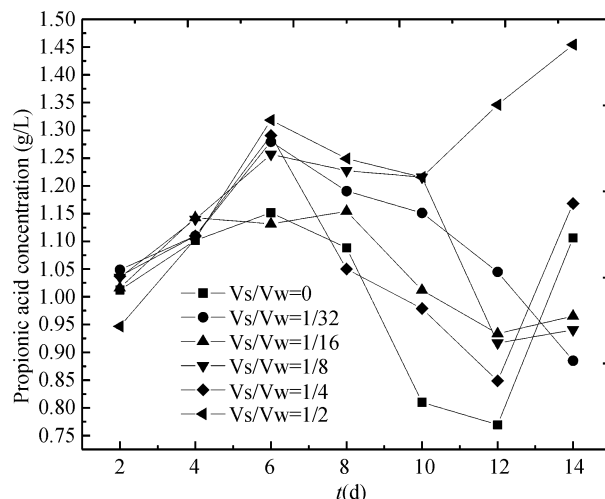


图 7 磺化煤油对污泥厌氧发酵产丙酸的影响

Fig. 7 Effect of sulfonic kerosene on production of propionic acid from municipal sludge

2.2.4 产酸动力学及机理分析

发酵产酸的快慢可用发酵产酸速率,即单位时间内酸含量的增量表示。

$$\frac{dS_{VFA}}{dt} = \frac{S_{VFA2} - S_{VFA1}}{t_2 - t_1}$$

(1)各参数意义如下:

S_{VFA1} -起始有机酸浓度,

S_{VFA2} -测量时的有机酸浓度,

t_1 -起始测量时的时间。

t_2 -未了测量时的时间。

在图 5-图 7 中,曲线的斜率就是它的产酸速率^[16]。以图 6 为例,在开始第 2 天到第 4 天,空白样虽然产乙酸量相对最低,但是产酸速率很大, $dS_{VFA}/dt = (2.74 - 0.73)/2 = 1.05$ g/d;而添加磺化煤油的样品斜率则变化不大,产乙酸最多的添加磺化煤油 1/32 的样品中,其 $dS_{VFA}/dt = (2.23 - 2.10)/2 = 0.065$ g/d,这说明其产乙酸速率较慢,而此时它的酸含量比空白样高。因此我们也可以推测,加入有机溶剂的样品产酸速率最大的时间应该在第 1 天或第 2 天,与空白样相比,其产酸高峰提前了,也就是说其发酵产酸加快了,这为工业应用提供了很好的依据。

为何有机溶剂对污泥厌氧发酵总酸产量有一定的促进作用呢?分析认为,原因可能如下:

(1) 城市污水处理厂的处理对象为市政综合污水,成分复杂,磺化煤油可能溶解了其中对产酸菌有毒害作用而易溶于有机溶剂的物质,客观上减轻

了这些物质对产酸菌的抑制作用, 提高了污泥的酸化率。肉眼观察发现, 随着实验的进行, 摇瓶中的磺化煤油由开始的无色变为棕黄色, 这也间接证明了上述推测。

(2) 磺化煤油对利用有机酸的产甲烷细菌可能有一定抑制作用^[3], 被抑制的产甲烷菌无法消化有机酸, 导致总酸产量增大。众所周知, 相对于产酸菌, 产甲烷细菌对外界环境的变化更为敏感, 尤其对毒性物质。磺化煤油作为一种大分子溶剂, 可能对这些敏感微生物造成了一定伤害, 从而促进了有机酸的积累。

(3) 溶剂的添加可能会加快水解酸化, 从而加快产酸速率^[12]。陈银广等^[13]研究发现, 表面活性剂的添加对污泥厌氧产酸有很大促进作用。磺化煤油是由煤油和浓硫酸经过磺化反应配置而成的, 煤油中的芳香烃和不饱和烃会与浓硫酸反应生成苯磺酸、烷基苯磺酸及酸性硫酸酯等表面活性剂类似物, 其中含有亲水的磺酸基和烷基等疏水基团, 它们可在油水界面处, 促进污泥中的蛋白质等大分子水解, 从而提高了产酸速率。

(4) 磺化煤油作为一种溶剂, 本身也是有机物, 因此在水解阶段可能被部分水解产酸细菌水解为小分子的有机物^[14], 从而为产酸细菌提供了更多底物, 提高总酸产量。

关于磺化煤油在厌氧发酵过程中是否产生变化, 以及残留是否会对有机酸质量造成影响, 笔者也进行了思考。磺化煤油是煤油磺化而成的, 不溶于水, 与普通煤油相比对微生物毒性较小, 受热不易氧化, 是溶剂萃取技术中最常用的有机溶剂之一。笔者认为, 磺化煤油对有机酸产量的影响非常关键, 也是我们最关注的, 试验结果表明, 磺化煤油能够促进产酸, 至于过程中是否会发生转化则是一个复杂的问题, 我们会在后续试验中进行研究。

相关资料表明, 磺化煤油和 TRPO 在水中的溶解度极低, 而有有机酸是水溶性的, 实验中也并没有观察到乳化现象, 可以说有机相和水相分离很完全, 有机相在水相中的残留极少, 因此, 也就不存在残余磺化煤油影响有机酸质量的问题。

3 结论

(1) 最适合从污泥厌氧发酵液中提取有机酸的

萃取体系由磺化煤油和 TRPO 组成, 相比和 TRPO 在有机相中的最佳比例分别为 2 和 1:5。

(2) 少量磺化煤油对污泥产酸有较明显的促进作用, 而过多的磺化煤油对产酸的促进作用不明显。磺化煤油的添加量为 1/32 时, 总酸和乙酸的产量分别比不添加时高 20% 左右。

REFERENCES

- [1] Gu ZM. State of art and recent progress of liquid membrane separation processes. *Memb Sci Technol*, 2003, **23**(4): 214-223.
顾忠茂. 液膜分离技术进展. 膜科学与技术, 2003, **23**(4): 214-223.
- [2] Shih-Yao B, Jin Li, John M Wienczek. Feasibility of surfactant-free supported emulsion liquid membrane extraction. *J Colloid Interf Sci*, 2003, **266**: 430-437.
- [3] Jin Li. Feasibility of supported emulsion liquid membrane extraction for fermentation media rejuvenation. United States: Chemical and Biochemical Engineering in the Graduate College of the University of Iowa, 2003.
- [4] Wang YD, Li Y, Li YX, et al. Extraction of monocarboxylic acids with trialkyl phosphine oxide by reversible chemical complexation. *Chem Eng*, 2003, **31**(6): 8-11.
王运东, 李屹, 李玉鑫, 等. 三烷基氧磷络合萃取一元有机羧酸. 化学工程, 2003, **31**(6): 8-11.
- [5] Li Zhenyu, Qin Wei, Dai Youyuan. Liquid-liquid equilibria of acetic, propionic, butyric, and valeric acids with trioctylamine as extractant. *Chem Eng*, 2002, **47**(2): 843-848.
- [6] Chai JL, Jiang XC, Wen CL, et al. Extraction of some monocarboxylic acids with TBP. *J Shandong Univ*, 1998, **33**(3): 302-308.
柴金岭, 蒋绪川, 温成林, 等. TBP 萃取一元有机酸的研究. 山东大学学报, 1998, **33**(3): 302-308.
- [7] Zhou HB, Chen J, Zhao YC, et al. Methanogenic activity of anaerobic granular sludge by long-chain fatty acids. *Technology of Water Treatment*, 2002, **28**(2): 93-96.
周洪波, 陈坚, 赵由才, 等. 长链脂肪酸对厌氧颗粒污泥产甲烷毒性研究. 水处理技术, 2002, **28**(2): 93-96.
- [8] Yuan HY, Chen YG, Zhang HX, et al. Improved bioproduction of short-chainfatty acids(SCFAs) from excess sludge under alkaline conditions. *Environ Sci Technol*, 2006, **40**: 2025-2029.
- [9] Nie YQ, Liu H, Du GC, et al. Acetate production by acidification-homoacetogenesis. two-phase coupling process: effect of initial pH. *Chin J Biotech*, 2007, **23**(4): 686-691.
聂艳秋, 刘和, 堵国成, 等. 初始 pH 值对产氢产乙酸/

- 耗氢产乙酸两段耦合工艺定向生产乙酸的影响. 生物工程学报, 2007, **23**(4): 686–691.
- [10] Chen YY, Liu H, Du GC, *et al.* Effect of 2-bromoethanesulfonate addition on acetate accumulation and variation of bacterial community in anaerobic fermentation of sludge. *Chin J App Environ*, 2007, **13**(1): 108–111.
陈艺阳, 刘和, 堵国成, 等. 2-溴乙烷磺酸盐对污泥厌氧发酵过程中乙酸累积及细菌种群的影响. 应用与环境生物学报, 2007, **13**(1): 108–111.
- [11] Dli B, Yang YY, Dai YY. Extraction of acetic acid from dilute solution by reversible chemical complexation. *J Chem Eng Chin Univ*, 1993, **7**(2): 174–179.
嫡丽巴哈, 杨义燕, 戴猷元. 醋酸稀溶液的络合萃取. 高校化学工程学报, 1993, **7**(2): 174–179.
- [12] Jiang S, Chen YG, Zhou Q, *et al.* Biological short-chain fatty acids (SCFAs) production from waste-activated sludge affected by surfactant. *Water Res*, 2007, **41**: 3112–3120.
- [13] Zhang LP, Chen YG, Jiang S, *et al.* A comparative study on the influence of two surfactants on acidogenesis of waste activated sludge. *J Environ Sci*, 2007, **27**(1): 96–100.
张礼平, 陈银广, 姜苏, 等. 两种表面活性剂对剩余污泥产酸影响的比较研究. 环境科学报, 2007, **27**(1): 96–100.
- [14] Chen Y, Li Y, Zhao LQ, *et al.* Factors influencing biodegradation of kerosene. *Chin J App Environ*, 2002, **8**(2): 184–189.
陈燕, 李寅, 赵丽菁, 等. 环境和营养条件对煤油生物降解的影响. 应用与环境生物学报, 2002, **8**(2): 184–189.
- [15] Zhao JH, Zhang B, Cai WM. Research progress on propionic acid accumulation and control in anaerobic digestion system. *China Water Wastewater*, 2005, **21**(3): 25–27.
赵杰红, 张波, 蔡伟明. 厌氧消化系统中丙酸积累及控制研究进展. 中国给水排水, 2005, **21**(3): 25–27.
- [16] Tian KX, Dai YZ, Ling YL. Research on the acidolysis process of anaerobic acidification bacterium. *Microbiology*, 2007, **34**(1): 108–111.
田凯勋, 戴友芝, 凌运林. 厌氧酸化菌产酸过程研究. 微生物学通报, 2007, **34**(1): 108–111.

欢迎订阅《遗传学报》和《遗传》杂志

《遗传学报》、《遗传》杂志是中国遗传学会和中国科学院遗传与发育生物学研究所主办、科学出版社出版的核心期刊, 已被美国化学文摘(CA)、生物学数据库(BIOSIS)、生物学文摘(BA)、医学索引(Medical Index)、俄罗斯文摘杂志(AJ)以及NCBI、CABI等20多种国内外重要检索系统与数据库收录。刊登内容包括遗传学、发育生物学、基因组学、细胞生物学以及分子进化。读者对象为基础医学、农林牧渔、生命科学领域的科研与教学人员、研究生、大学生、中学生物学教师等。

2005年,《遗传学报》获得第三届国家期刊奖提名奖,2006–2008年,连续获得中国科协精品科技期刊工程项目(B类)资助。2007年,《遗传学报》的外文刊名变更为*Journal of Genetics and Genomics*,2008年被SCI-E收录。

《遗传学报》(ISSN 1673-8527, CN11-5450/R)为月刊,全年12期,国内邮发代号2-819,国外发行代号:M63。2009年定价50元,全年600元。

《遗传学报》编辑部 E-mail: jgg@genetics.ac.cn, <http://www.jgenetgenomics.org>

《遗传》(ISSN 0253-9772, CN11-1913/R)为月刊,全年12期。国内邮发代号2-810,国外发行代号:M62。2009年定价50元,全年600元。

《遗传》编辑部 E-mail: yczz@genetics.ac.cn, <http://www.chinagene.cn/yc/index.asp>

欢迎订阅, 欢迎网上注册投稿, 欢迎发布广告!

联系地址: 北京市安定门外大屯路 中国科学院遗传与发育生物学研究所 **邮政编码:** 100101

主编: 薛勇彪; **编辑室主任:** 李绍武

电话: 010-64889354; 64807669; **传真:** 010-64807786