

# 甲醛与有机酯类废水的厌氧共降解及抑制效应研究

刘战广<sup>1,2</sup>

(1. 上海市市政工程设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200092; 2. 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:** 针对某精细化工废水中的高浓度甲醛(FA)及有机酯类化合物,采用单级 EGSB 反应器研究厌氧共降解效果及其机理。结果表明,甲醛的厌氧共降解效果与有机物负荷(OLR)和有机酯类废水(WW)的含量显著相关,WW 和甲醛负荷分别为  $1.65 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  和  $0.06 \sim 0.26 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时 COD 去除率稳定在  $93.0\% \sim 95.5\%$ ,对应的甲醛抑制浓度为  $1\,380 \text{ mg/L}$ ;WW 和甲醛负荷分别为  $0.56 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  和  $0.25 \sim 2.70 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  时 COD 去除率为  $90.2\% \sim 97.6\%$ ,对应的甲醛抑制浓度高达  $14\,000 \text{ mg/L}$ 。甲醛的降解受甲醛负荷冲击影响较小,但甲醛对产甲烷具有强烈抑制作用,且与 OLR 和甲醛浓度呈正相关。降低 OLR 和进水甲醛浓度可部分恢复有机物降解效果,但甲醛浓度较高时恢复时间明显延长。甲醛通过生成中间产物甲醇的途径进行厌氧降解,提高 OLR 或进水甲醛浓度可能导致甲醇积累,进而降低甲醛的厌氧转化速率。

**关键词:** 甲醛; 有机酯类化合物; 厌氧降解; 抑制效应

**中图分类号:** X703      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-4602(2017)03-0007-06

## Anaerobic Co-degradation and Inhibitory Effect of Formaldehyde and Organic Ester Compounds

LIU Zhan-guang<sup>1,2</sup>

(1. Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co. Ltd., Shanghai 200092, China;  
2. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract:** The anaerobic co-degradation of high strength formaldehyde (FA) and organic ester compounds in the fine chemical wastewater and its mechanism were studied using a single-stage EGSB reactor. The results showed that the anaerobic co-degradation of FA was significantly related to organic loading rate (OLR) and the content of organic ester compounds. The removal rate of COD was  $93.0\% \sim 95.5\%$  when organic ester compounds and FA were  $1.65 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  and  $0.06 \sim 0.26 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  in the influent, and the corresponding FA inhibition concentration was  $1\,380 \text{ mg/L}$ . The removal rate of COD was  $90.2\% \sim 97.6\%$  when organic ester compounds and FA were  $0.56 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  and  $0.25 \sim 2.70 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$  in the influent, and the corresponding FA inhibition concentration was as high as  $14\,000 \text{ mg/L}$ . The degradation of formaldehyde was slightly influenced by formaldehyde load, but formaldehyde had strong inhibition on methane production, and the inhibition was positively correlated with OLR and formaldehyde concentration. However, the degradation of organic compounds could be re-

covered to some extent through decreasing OLR and FA concentration, but the recovery time at high FA concentration was significantly prolonged. FA was degraded through the formation of intermediate methanol, higher OLR or FA concentration might lead to methanol accumulation and then decrease FA transformation rate.

**Key words:** formaldehyde; organic ester compounds; anaerobic degradation; inhibition effect

甲醛(FA)广泛地应用于化工生产<sup>[1]</sup>,华东地区某精细化工厂在生产聚马来酸酐、聚丙烯酸类水处理药剂过程中,产生含有高浓度甲醛及甲醇、马来酸酯、磷酸甲酯等其他化工原料残余物的各类生产废水。厌氧生物处理可在降解有机污染物的同时产生沼气,大大降低企业污水处理成本,但甲醛对微生物的毒性可能影响厌氧生物处理的正常运行<sup>[1,2]</sup>。目前甲醛厌氧生物降解的研究主要集中在单一基质或成分简单的基质共降解,而且得到的甲醛抑制浓度相差较大<sup>[3]</sup>,对于含高浓度甲醛且成分复杂的化工生产废水处理缺乏指导意义。增加甲醛预处理设施可能降低甲醛的负面影响,但势必增加污水处理成本,而且研究表明某些基质存在条件下可强化甲醛的厌氧生物降解<sup>[4]</sup>,因此有必要针对甲醛与含有高浓度酯类物质的废水进行复杂基质条件下的厌氧共降解研究,并探索不同废水条件下甲醛的抑制效应,为含甲醛高浓度有机工业废水的处理提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验装置

厌氧膨胀颗粒污泥床反应器(EGSB)由有机玻璃制成,反应区容积为3.0 L,高度为0.6 m,直径为0.08 m,高径比为7.5。反应区上部设置三相分离器和沉淀区,通过外循环系统保证反应器内的上升流速为5 m/h。进水置于4℃冰箱内,通过蠕动泵与回流液一起通入反应器底部,水力停留时间为4 d。试验在温度为22℃的室内进行,反应器外部设置加热保温层和温控装置以维持反应温度在(35±1)℃。反应器产生的气体经洗气瓶后进入湿式气体流量计测定体积。

### 1.2 进水水质

进水为某精细化工厂有机酯类废水与甲醛溶液的混合液。废水中含有较高浓度的甲醇洗脱液和以马来酸酯、磷酸甲酯、丙酸甲酯等有机酯类化合物为主的化工原料残余物,COD为(49 470±2 060) mg/L,甲醇为(3 200±210) mg/L,pH值为3.1±0.1。

进水采用碳酸氢钠溶液调节pH值至6.8~7.2。

### 1.3 接种污泥

接种污泥为处理柠檬酸废水的内循环厌氧反应器排出的颗粒污泥,含水率为83.7%,VS/TS值为64.9%,接种量为1.8 L。

### 1.4 试验方法

#### 1.4.1 连续流试验

采用EGSB反应器进行的连续流试验共运行了259 d,分为三个主要阶段,各阶段的进水COD组分如图1所示。阶段I为反应器的启动阶段,持续约30 d,在进水中加入了一定浓度的甲醇溶液以加快反应器的启动。阶段II为低甲醛负荷运行阶段,运行了80 d左右,在生产废水比例较高的进水中逐步递增加入低浓度甲醛溶液。阶段III为高甲醛负荷运行阶段,运行了150 d左右,在生产废水比例较低的进水中逐步递增加入高浓度甲醛溶液。

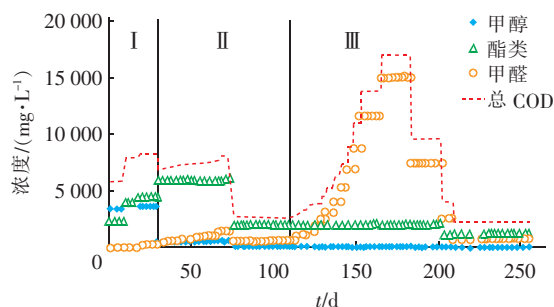


图1 连续流试验的进水COD组分

Fig. 1 Influent COD component in continues-flow assay

#### 1.4.2 血清瓶试验

采用血清瓶试验进一步研究甲醛与甲醇的厌氧共降解机理,血清瓶总容积为200 mL,液体体积为150 mL。接种污泥为连续流试验反应器中排出的颗粒污泥,打碎并用磷酸盐缓冲溶液清洗3次。血清瓶用橡胶塞和铝盖密封,采用高纯氮气吹扫15 min后,根据设定的甲醛和甲醇浓度,通过注射器分别注入一定体积的接种污泥、甲醛溶液、甲醇溶液、饱和碳酸氢钠溶液和去离子水。每组试验设定3个

平行血清瓶, 置于 25 ℃ 恒温振荡箱中培养。

## 2 结果与讨论

### 2.1 连续流试验运行效果

#### 2.1.1 阶段 I

阶段 I 的容积负荷为 1.47 ~ 2.09 kgCOD/(m<sup>3</sup> · d), 其中甲醛浓度由 50 mg/L 逐步递增至 200 mg/L。由于外加了甲醇溶液, 进水中甲醇的比例较高。阶段 I 的运行效果见图 2。连续流试验之前反应器采用低浓度的有机酯类废水进行了较长时间的试运行, 因此污泥的适应性较好, 反应器的出水 COD 浓度较稳定, COD 去除率为 93.3% ~ 98.1%, 50 ~ 200 mg/L 的甲醛未表现出明显的抑制效应。

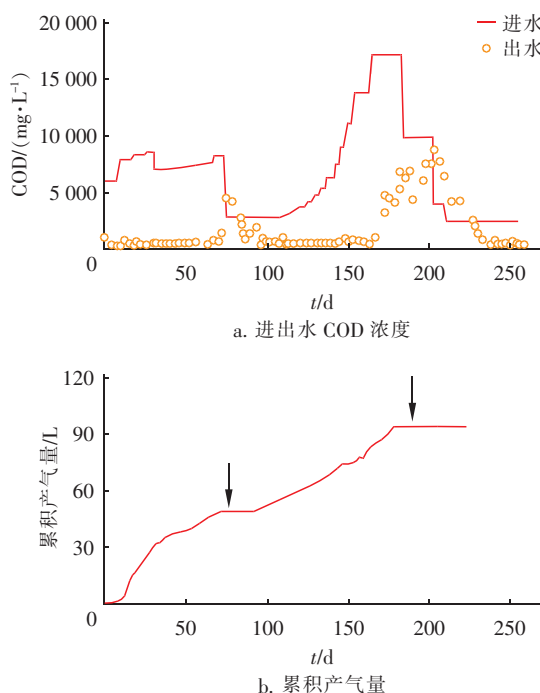


图 2 连续流试验结果

Fig. 2 Influent and effluent COD and cumulative biogas production in continuous-flow test

#### 2.1.2 阶段 II

阶段 II 的容积负荷为 1.72 ~ 2.02 kgCOD/(m<sup>3</sup> · d), 在维持有机酯类废水 COD 浓度为 6 600 mg/L 不变的前提下, 甲醛的浓度由 250 mg/L 逐步递增至 1 380 mg/L, 对应的甲醛容积负荷为 0.06 ~ 0.35 kg/(m<sup>3</sup> · d)。当甲醛浓度在 250 ~ 1 050 mg/L 之间时, 反应器对 COD 的去除率稳定在 93.0% ~ 95.5%。在第 68 天将甲醛浓度提升至 1 380 mg/L 后, 出水 COD 浓度逐步上升, 第 71 天达到 1 230 mg/L, 去除率下降至 84.9%。同时, 如图 2(b) 所

示, 第 70 天产气基本停止, 反应器出现洗泥现象, 出水 SS 浓度快速上升至 2 070 mg/L, 表明较高浓度的甲醛对厌氧生物反应产生了明显的抑制作用。第 75 天甲醛浓度和有机酯类废水 COD 含量分别降至 470 和 2 230 mg/L, 反应器逐步得到恢复, 出水 COD 从 4 380 mg/L 逐渐降至 500 mg/L 以下, 第 97 ~ 109 天的 COD 去除率回升至 (81.9 ± 3.3)%, 反应器产气也开始恢复, 但与恶化前相比处理效果有所下降, 表明通过降低甲醛浓度和有机物负荷可部分恢复厌氧生物活性, 这与文献中甲醛同时具有可逆和不可逆两种抑制作用的结论相符合<sup>[4]</sup>。

#### 2.1.3 阶段 III

阶段 III 的容积负荷为 0.68 ~ 4.31 kgCOD/(m<sup>3</sup> · d), 在维持有机酯类废水 COD 浓度为 2 220 mg/L 不变的前提下, 甲醛的浓度由 470 mg/L 逐步递增至 14 000 mg/L, 对应的甲醛容积负荷为 0.12 ~ 3.50 kg/(m<sup>3</sup> · d)。如图 2(a) 所示, 第 109 ~ 163 天甲醛浓度从 470 mg/L 提升至 10 800 mg/L, 但 COD 去除率从 84% 左右逐渐上升至 96% 左右, 这是因为经过洗泥过程, 且随着低有机负荷运行时间的延长, 反应器运行效果得到进一步恢复, 甲醛降解菌群逐渐成为优势种群。

第 118 ~ 130 天出水 COD 浓度继续降至 400 mg/L 以下, 此后出水 COD 浓度随着甲醛容积负荷的增加而逐渐升高。在第 149 天进水甲醛负荷增加至 2.07 ~ 2.70 kg/(m<sup>3</sup> · d) 的初期, 反应器出水 COD 上升至 600 ~ 700 mg/L, 但随着运行时间的延长可再次降至 500 mg/L 以下, 表明在进水甲醛负荷为 2.70 kg/(m<sup>3</sup> · d) 的条件下, 甲醛可与有机酯类废水实现良好的厌氧共降解, 反应器能较快适应甲醛负荷的冲击。

第 164 天将进水甲醛负荷提升至 3.50 kg/(m<sup>3</sup> · d), 反应器迅速恶化, 出现洗泥现象, 且出水 COD 浓度快速上升, 产气也逐渐下降甚至停止。第 186 天将甲醛容积负荷降低一半至 1.75 kg/(m<sup>3</sup> · d), 出水 SS 在 190 d 后恢复至 136 ~ 480 mg/L, 但出水 COD 浓度进一步上升, 第 202 天的出水 COD 高达 8 880 mg/L, 去除率仅为 8.9%, 反应器基本丧失处理功能。此后将甲醛容积负荷大幅降低至 0.20 kg/(m<sup>3</sup> · d), 出水 COD 浓度开始逐渐下降, 至第 239 天时重新降至 500 mg/L 以下, 第 239 ~ 259 天的 COD 去除率平均值为 (85.0 ± 4.4)%。由此可见,

经过洗泥过程及采取降低甲醛负荷等措施,反应器运行效果可得到部分恢复,但高浓度甲醛的抑制效应更显著,阶段Ⅲ的恢复时间为阶段Ⅱ的3倍,且产气恢复困难。

## 2.2 甲醛的抑制效应

### 2.2.1 甲醛对有机物降解的影响

连续流试验中,假设总有机物负荷为1,按甲醛当量 COD 计算的甲醛负荷占总有机物负荷的比例如图3所示。阶段Ⅱ和阶段Ⅲ有机物去除率快速下降时的甲醛负荷当量分别为0.18和0.87,后者是前者的4.8倍,但两者对应的总有机物负荷分别为2.02和4.31 kgCOD/(m<sup>3</sup>·d),仅相差约1倍。由此可见,进水中有机酯类废水的含量对甲醛的抑制效应有显著影响,阶段Ⅱ中有机酯类废水 COD 含量较高,甲醛浓度为1380 mg/L时即表现出显著抑制效应,阶段Ⅲ中有机酯类废水含量为阶段Ⅱ的33.8%,甲醛浓度为14000 mg/L时才开始显著抑制有机物的降解,阶段Ⅲ的甲醛抑制浓度是阶段Ⅱ的10.1倍。尽管如此,较高甲醛负荷下出现抑制效应后的恢复时间延长,增加了运行安全风险,在恢复至 COD 去除率为80%~85%的条件下,阶段Ⅲ所用的时间是阶段Ⅱ的3倍。因此,在甲醛与有机酯类废水的厌氧共处理过程中,应注意控制进水总有机负荷,并根据两种废水的处理量,合理分配甲醛与有机酯类废水的比例。

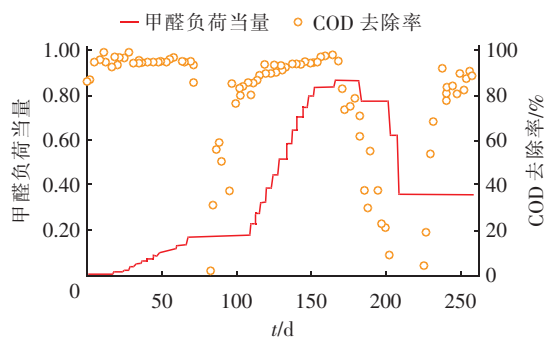


图3 进水中甲醛的比例对有机物降解的影响

Fig.3 Effect of formaldehyde ratio on COD removal

### 2.2.2 甲醛对产甲烷的影响

厌氧生物处理可在降解有机物的同时产生甲烷,如图2(b)所示,在连续流试验中有机物降解良好的(5~29)、(30~71)和(110~163)d的总产气量分别为28.72、20.18和26.60 L,对应的容积产气率平均值分别为0.38、0.16和0.16 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d),

按进水中有机物降解率为90%、产气中甲烷的比例为60%计算得到对应的理论最大产气率平均值分别为1.03、0.95和0.90 m<sup>3</sup>/(m<sup>3</sup>·d),因此实际产气率占理论最大产气率的比例分别为37.4%、16.9%和18.2%。此外,如图2(b)中箭头所示,阶段Ⅱ和阶段Ⅲ末期出水COD浓度快速下降时,反应器产气均出现停止现象,是反应器性能整体恶化的重要标志。由此可见,甲醛对污泥中的产甲烷菌具有强烈的抑制作用<sup>[4]</sup>,且随着甲醛浓度的升高而增强,甲醛浓度较高时产甲烷停止后再恢复较困难。

## 2.3 甲醛的降解机理

### 2.3.1 连续流试验分析

连续流试验中甲醛与甲醇浓度的变化见图4。

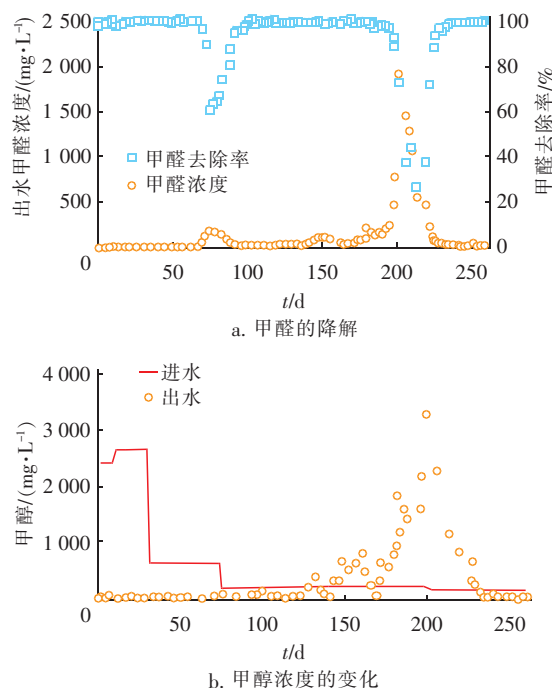


图4 连续流试验中甲醛的降解与甲醇浓度的变化

Fig.4 Degradation of formaldehyde and methanol concentration in continues-flow assay

阶段Ⅰ的出水甲醛浓度和甲醛去除率的平均值分别为(1.0±0.5) mg/L和(99.1±0.6)%。在阶段Ⅱ,当进水甲醛浓度为250~950 mg/L时出水甲醛浓度稳定在(0.8±0.4) mg/L,甲醛去除率的平均值为(99.8±0.1)%,进水甲醛浓度提升至1050 mg/L后,出水甲醛浓度轻微上升至(5.6±1.2) mg/L,第68天进水甲醛浓度进一步提升至1380 mg/L,出水甲醛浓度快速上升,在第75天达到峰值为178.2 mg/L,此后随着进水甲醛负荷的降



低,甲醛去除率逐渐上升,第101~109天甲醛去除率恢复至 $(99.5 \pm 0.3)\%$ 。阶段Ⅲ的进水甲醛浓度较高,尽管甲醛去除率仍保持在较高水平,但出水甲醛浓度总体上呈升高趋势,因此在对出水甲醛浓度有要求时需加以注意。在阶段Ⅲ的第164天提升甲醛负荷后出水COD浓度快速升高,但出水甲醛浓度在第196天之后才开始快速升高,表现出明显的滞后性,而且恢复时间相对较短,表明反应器中的甲醛降解菌群受甲醛负荷提升的影响相对较小。

化工生产废水中含有较高浓度的甲醇,连续流试验中进出水甲醇浓度的变化如图4(b)所示。阶段Ⅰ的进水甲醇浓度为2440~2650 mg/L,出水甲醇浓度为0.3~1.9 mg/L;阶段Ⅱ的进水甲醇浓度为600 mg/L,出水甲醇浓度为0.8~4.2 mg/L,表明反应器具有较好的去除甲醇效能;阶段Ⅲ的进水甲醇浓度下降至200 mg/L,但是出水甲醇浓度却明显上升,甚至长期出现出水甲醇浓度显著高于进水甲醇浓度的现象,表明进水中的甲醛可能经甲醇途径进行降解<sup>[4]</sup>,这可以合理解释反应器中甲醛快速降解而甲醇浓度逐渐积累的现象,同时也说明甲醇降解菌群比甲醛降解菌群更容易受到高浓度甲醛的抑制。

### 2.3.2 血清瓶试验验证

采用不同浓度配比的甲醛和甲醇溶液进行了血清瓶试验,结果如图5所示。为便于比较不同试验组之间的降解效果,对甲醛和甲醇浓度进行了归一化处理。从图5可以看出,三组试验中前10 h 甲醛和甲醇浓度均快速下降,但甲醇的浓度在12~28 h 之间出现了明显的停滞甚至回升,28 h 之后甲醇浓度重新开始下降,同时甲醛浓度也加速下降,32 h 左右对甲醛的去除率均可达到90%以上,以上结果表明在甲醛的降解过程中生成了中间产物甲醇,并且甲醇含量较高时不利于甲醛的转化。对比图5(a)和(b)可以发现,在甲醇浓度相同时,适当提高甲醛的浓度有利于甲醛和甲醇的厌氧共降解。对比图5(b)和(c)可以发现,在甲醛和甲醇浓度比例相同时,提高有机负荷可能导致甲醇的积累,但在未达到甲醛的抑制浓度之前,对甲醛转化为甲醇的过程影响较小。因此,该试验中甲醛是通过生成甲醇的途径进行降解,同时应注意甲醛与甲醇浓度比例和总有机负荷对厌氧共降解的影响。

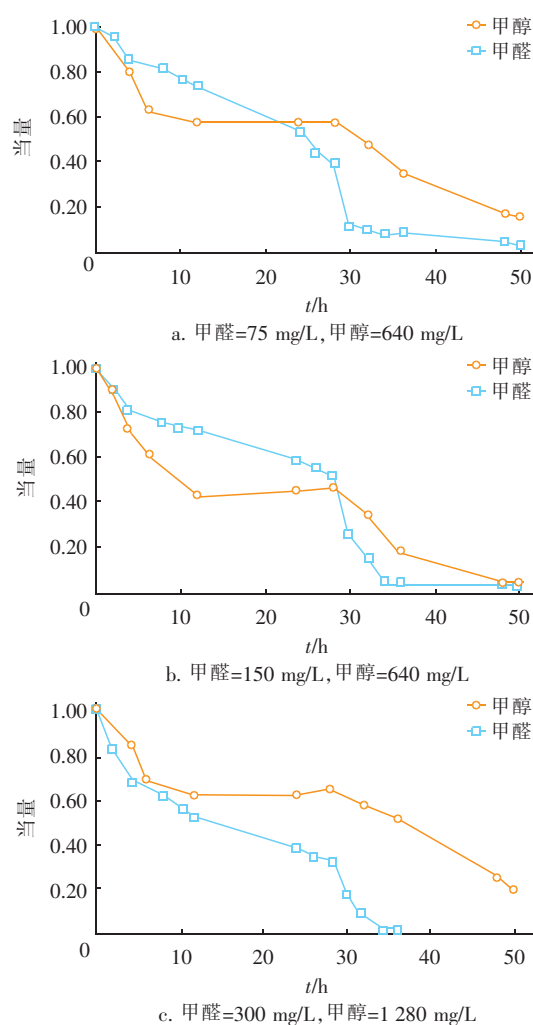


图5 血清瓶试验结果

Fig. 5 Serum bottle assay

## 3 结论

① 甲醛与有机酯类废水的厌氧共降解受有机负荷及有机酯类废水含量的影响较大,在有机负荷一定的条件下,有机酯类废水含量较低时反应器可承受的甲醛负荷显著提高,实际处理过程中,应注意控制进水总有机负荷,并根据两种废水的处理量,合理分配甲醛与有机酯类废水的比例。

② 甲醛对有机物降解的抑制浓度与有机酯类废水的含量呈负相关,进水中有机酯类废水负荷为 $0.56 \text{ kgCOD}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时甲醛的抑制浓度高达 $14000 \text{ mg/L}$ ,对应的甲醛负荷为 $3.50 \text{ kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ ,通过降低有机负荷和进水甲醛浓度可部分恢复有机物降解效果,但在较高甲醛负荷下出现抑制效应后的恢复时间明显延长。

(下转第17页)