

研究论文

# 移动床生物膜法处理垃圾渗滤液 COD 降解动力学

陈 胜<sup>1</sup>, 孙德智<sup>1</sup>, 陈桂霞<sup>1</sup>, Chung Jongshik<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> 哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090;

<sup>2</sup> 浦项工科大学化学工程系, 韩国 浦项 790-784)

**摘要:** 采用移动床生物膜反应器间歇处理城市垃圾渗滤液, 并建立了其 COD 降解的动力学模型。试验结果表明, 模型能够很好地描述渗滤液 COD 的好氧降解过程, 其中动力学参数  $K_2$  可用来指示基质的降解速率,  $S_n$  可用作渗滤液可生化性和可降解程度的评价指标。在不同底物浓度下模拟出的参数  $K_2$  和  $S_n$  均与底物浓度  $S_0$  呈线性关系。在不同填料填充比下的拟合结果表明动力学参数  $K_2$  与生物量浓度无关。两级 MBBR 串联运行能够有效处理该垃圾渗滤液, 当总 HRT 为 4 d, 平均 COD 去除率达 89.24%, 其出水 COD 平均为  $452.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 与模型得出该进水浓度下含有的惰性 COD 相近, 直接证明了模型对评价该渗滤液可生化性具有较高的可靠性。

**关键词:** 动力学模型; 垃圾渗滤液; 生物膜; 移动床; 可生化性

中图分类号: X 703

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 03-0733-06

## Kinetics of COD degradation in landfill leachate treatment using moving-bed bioreactor

CHEN Sheng<sup>1</sup>, SUN Dezhi<sup>1</sup>, CHEN Guixia<sup>1</sup>, Chung Jongshik<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> School of Municipal & Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090,

Heilongjiang, China; <sup>2</sup> Department of Chemical Engineering, Pohang University

of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea)

**Abstract:** Batch tests were carried out to investigate the COD degradation of landfill leachate by using a moving-bed bioreactor (MBBR), and a modified bio-kinetic model was established to describe the biological reaction. The experimental results showed that the model could describe the biodegradation of leachate, and the kinetic parameter  $K_2$  could be used as indicator of degradation rate and  $S_n$  could be used to estimate the biodegradability of leachate. The simulations under different initial leachate concentrations found that  $K_2$  and  $S_n$  were linear to the initial leachate concentration  $S_0$ . The data of different bio-carrier volumes also perfectly conformed to the model and further proved that the kinetic parameters in the model were independent of the biomass. The continuous operation of two MBBR in series could effectively remove the landfill leachate, when the total hydraulic retention time (HRT) was 4 d, the average COD removal efficiency was 89.24% and the effluent COD was about  $452.10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , which was similar to the predicted value by the model under the same initial concentration. The performance of two MBBR in series gave a direct proof of the reliability of the model that was used to estimate the biodegradability of leachate.

**Key words:** kinetic model; landfill leachate; biofilm; moving-bed bioreactor; biodegradability

2005-12-19 收到初稿, 2006-09-26 收到修改稿。

联系人: 孙德智。第一作者: 陈胜 (1978—), 男, 博士。

基金项目: 国家重点基础研究发展计划项目

(2004CB418505)。

Received date: 2005-12-19.

Corresponding author: Prof. SUN Dezhi. E-mail: sdzlab@126.com

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2004CB418505).

# 引 言

移动床生物膜法是 20 世纪 90 年代在生物接触氧化法和生物流化床的基础上开发的一种新型高效低能耗的废水处理工艺<sup>[1-2]</sup>，它解决了固定床需要反冲洗、流化床需要能量使载体流化、淹没式生物滤池堵塞需要经常清洗滤料和更换曝气器等问题。十几年来，该技术已成功应用于工业废水和生活污水，并具有脱氮除磷作用<sup>[3-6]</sup>。研究表明，该工艺具有以下优点：生物量大，运行负荷高；没有污泥膨胀问题，剩余污泥量少；耐冲击负荷和抗毒性强；结构紧凑，占地少，能耗低，投资和运行成本低<sup>[1-2]</sup>。除了研发各种新型生物填料和优化工艺之外，人们对其降解机理和动力学做了相应的理论研究<sup>[7]</sup>。而从工程实践方面来考虑，动力学的研究重点主要是研究底物降解速度与底物浓度、生物量等因素之间的关系，构建基质的降解动力学模型。目前在活性污泥法中广泛应用的动力学模式是 Monod 模型和 Haldane 基质抑制模型。但对于成分复杂的垃圾渗滤液，对其好氧降解动力学尤其是在生物膜工艺上的建模还缺少研究。本文的目的在于建立一种适用于生物膜降解渗滤液的动力学模型，力求用所设的参数来评价渗滤液的降解速率和可生化性。进而有助于选择最佳的填料填充比以及更好地确定反应器的体积和水力停留时间等。

# 1 试验方法与试验装置

## 1.1 试验用垃圾渗滤液

试验所用垃圾渗滤液来自哈尔滨某垃圾填埋场调节池，pH 值为 6.88~7.45，主要污染物及其浓度如表 1 所示。根据试验所需进行不同比例的稀释以获得不同浓度的试验用水。

## 1.2 试验装置及分析方法

处理城市垃圾渗滤液的实验在一个 10 cm × 10 cm × 25 cm 的好氧移动床生物膜反应器中进行，有效体积为 2.1 L。所用填料为自行开发的混有无机粒子的聚乙烯空心圆柱体，规格为直径 8 mm、高 12 mm；壁厚 0.5 mm；比表面积约为 900 m<sup>2</sup> · m<sup>-3</sup>；密度为 0.9~0.95 g · cm<sup>-3</sup>，略比水轻，停止曝气时悬浮在水面以下。反应器及填料生物膜如图 1 所示。

试验前用清水将填料生物膜浸泡 10 min 左右，然后排出反应器。倒入经稀释不同比例的垃圾渗滤液，pH 值控制在 7.0，曝气开始反应，测定不同反应时间后的 COD 浓度，此处 COD 的测定均是经过过滤的反应液。反应在室温 25℃ 左右进行。试验需要测定的指标均采用国家标准分析方法：COD，重铬酸钾法；BOD<sub>5</sub>，五日恒温培养法；NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N，纳氏比色法；pH 值，酸度计；阴离子，离子色谱法；金属离子，原子吸收法；VSS，碱液浸泡超声波剥落 15 min，过滤灼烧称量法。

表 1 试验所用垃圾渗滤液水质特性

Table 1 Characteristics of landfill leachate/mg · L<sup>-1</sup>

COD	BOD <sub>5</sub>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	TP	SS	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
5800— 7800	3198— 4216	233.9— 489	10.2— 15.3	212— 358	241— 336	1035— 1871	<0.05	0.74— 1.06	8.4— 12.7	<0.05	<0.10

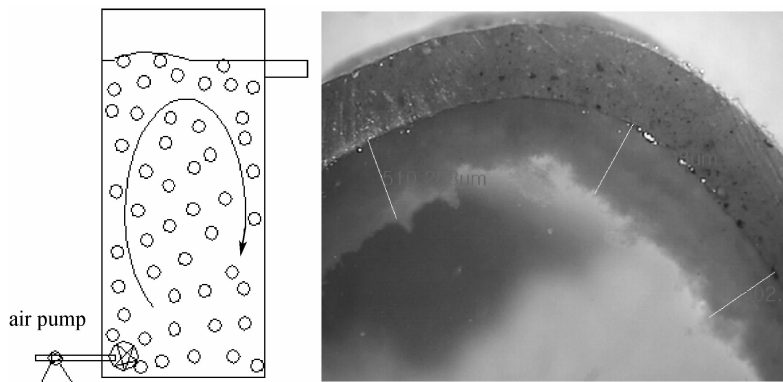


图 1 移动床生物膜反应器示意图和填料及生物膜照片

Fig. 1 Schematic diagram of MBBR and photo of bio-carrier with attached biofilm

### 1.3 动力学模型假设及建立

在稳定运行的工况条件下，为了简化模型，进行如下的假设：载体在曝气的作用下流化顺畅，不存在液相传质问题；生物膜厚度适中，表面疏松多绒，认为基质在膜内分布均匀并与液相浓度一致；溶解氧浓度控制在  $6 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  以上，认为氧气在膜内不存在氧传质问题，由于水中有机物浓度低，膜上生物量大，在试验过程中生物量认为不变。

传统的 Monod 模型和 Haldane 基质抑制模型同样也被用于生物膜反应器<sup>[7]</sup>。当废水中底物浓度和抑制物浓度较低时，即当  $S \ll K_s$  时，底物的含量已成为有机物降解的限制性因素，有机底物的降解遵循一级反应。两个模型都可以简化为

$$-\frac{dS}{dt} = \frac{v_{\max}}{K_s}XS = K_2XS \quad (1)$$

积分得

$$S = S_0 \exp(-K_2Xt) \quad (2)$$

考虑到城市垃圾渗滤液组分复杂，且含有有毒抑制物和难降解有机物，假设基质浓度  $S$  中有一部分无限长时间仍然不能好氧生物降解的惰性污染物，用  $S_n$  表示；用  $S - S_n$  代替  $S$ ，用  $S_0 - S_n$  代替  $S_0$ 。这样的修正既考虑到渗滤液的可生化性，又考虑到其中部分基质的抑制性，更重要的是这样使方程变成了一个线性方程，容易求解。模型的适用性可以通过线性回归系数 ( $R^2$ ) 来确定。因而式 (2) 可变形为

$$S = (S_0 - S_n) \exp(-K_2Xt) + S_n \quad (3)$$

式中  $S$  为基质浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $S_n$  为不能好氧生物降解的基质浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $S_0$  为初始基质浓度， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $K_2 = v_{\max}/K_s$ ， $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ， $v_{\max}$  为比基质最大降解速率， $\text{h}^{-1}$ ， $K_s$  为半速率常数， $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $X$  为生物量浓度， $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ； $t$  为反应时间， $\text{h}$ 。

这样，模型中的参数  $K_2$  就可以直接地反映垃圾渗滤液的生物降解速率； $S_n$  可以用来表征渗滤液的可生化性和其降解的最大程度，可为选择深度处理的方法提供参考依据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同底物浓度下 COD 降解动力学

控制载体填充比为 60%，改变垃圾渗滤液的初始浓度。应用模型式 (3) 对反应器中 COD 浓度随时间的变化进行拟合，拟合结果如图 2 和表 2 所示。

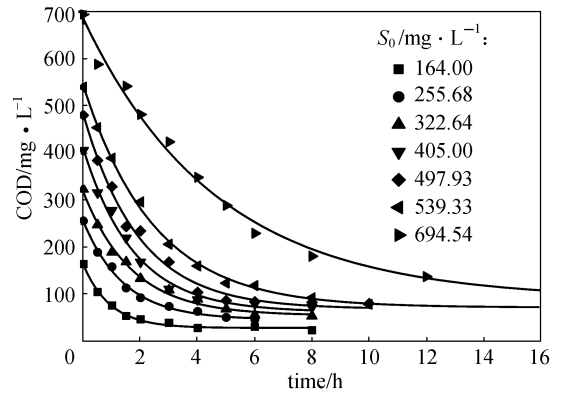


图 2 不同初始浓度下 COD 随时间的降解曲线

Fig. 2 Simulated curves of COD degradation versus time

从图 2 可以看出，随着反应时间的延长，COD 浓度逐渐降低，最后趋于某一值而不变，说明渗滤液中含有不可好氧降解的成分；而且初始浓度越低，曲线下降得越快。同时从表 2 中的线性相关系数  $R^2$  可以看出，均在 0.99 以上，说明该模型对实际数值的拟合线性好，初步证明了该模型对好氧生物膜处理垃圾渗滤液的适用性。另外对模型计算出来的  $S_n$  和初始底物浓度  $S_0$  的关系进行拟合，如图 3。

表 2 不同初始 COD 浓度下动力学方程及参数

Table 2 Simulated equation and kinetic parameters at different initial concentrations

$S_0$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	Simulated equation	$R^2$	$S_n$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$X$ / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$K_2$ / $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
164.00	$S = 135.35 \exp(-1.07125t) + 28.65$	0.9951	28.65	2.948	0.36338
255.68	$S = 209.43 \exp(-0.70779t) + 46.25$	0.9954	46.25	2.305	0.30707
322.64	$S = 271.21 \exp(-0.63140t) + 51.43$	0.9916	51.43	2.289	0.27584
405.00	$S = 344.08 \exp(-0.55656t) + 61.45$	0.9916	61.45	2.315	0.24041
479.93	$S = 411.53 \exp(-0.50895t) + 68.40$	0.9921	68.40	2.321	0.21928
539.33	$S = 468.26 \exp(-0.40068t) + 71.28$	0.9983	71.28	2.401	0.16688
694.54	$S = 601.58 \exp(-0.22239t) + 92.96$	0.9906	92.96	2.417	0.09201

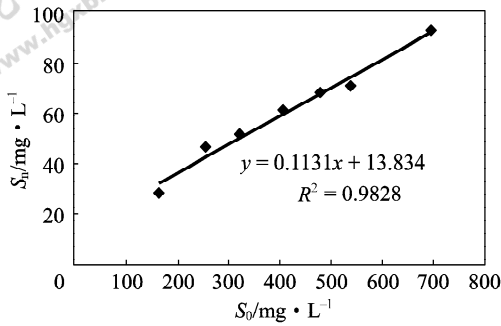


图 3  $S_0$ - $S_n$  的线性拟合关系

Fig. 3 Linear correlation of  $S_0$  and  $S_n$

由图 3 可以看出,  $S_n$  和初始底物浓度  $S_0$  呈良好的线性递增关系, 表达式为

$$S_n = 0.1131S_0 + 13.83 \quad (4)$$

式 (4) 反映了垃圾渗滤液中不可好氧生物降解的组成部分, 底物浓度越高, 不可降解部分越多, 是符合其特点的。由于垃圾渗滤液可生化性受到多种因素的影响, 欲对此类废水的可生化性进行较准确的估计, 必须辅以生物处理的模型试验<sup>[8]</sup>。由此可见式 (4) 在一定程度上可以用来估计试验用垃圾渗滤液的可生化性。同时对表 2 中的动力学参数  $K_2$  和底物浓度  $S_0$  进行拟合, 由图 4 可知, 在生物量浓度基本相近的情况下, 随着初始底物浓度的增加,  $K_2$  线性递减, 见式 (5)

$$K_2 = 0.4414 - 0.0005S_0 \quad (5)$$

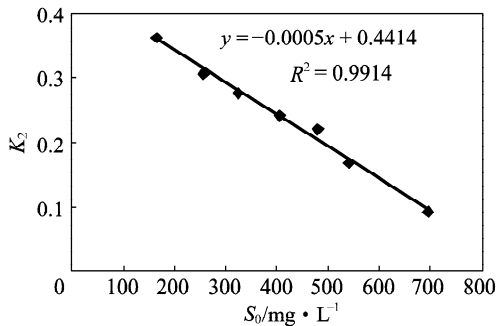


图 4  $K_2$ - $S_0$  的线性拟合关系

Fig. 4 Linear correlation of  $K_2$  and  $S_0$

$K_2$  与  $S_0$  的线性递减关系表明垃圾渗滤液中含有的抑制性基质对微生物产生了抑制效应。底物浓度越高, 抑制作用越明显。同时由于  $K_2 = v_{max}/K_s$ , 那么  $K_s$  与初始底物浓度  $S_0$  呈线性递增的关系。这说明提高有机底物的含量, 能够提高微生物的活性, 半速率常数  $K_s$  有所增加。因为在低底物浓度条件下, 有机底物的含量已成为有机物降解的控制因素, 微生物增殖处于衰减增殖期或内源呼吸期, 微生物酶系统多未被饱和。

## 2.2 不同填料填充比下 COD 降解动力学

将垃圾渗滤液的底物浓度控制在  $539 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 填料填充比 (填料的堆积体积与反应器体积比) 依次为 60%、40%、30%、20%。试验前测定 60% 填充比时反应器内填料上生物量为  $2.9489 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测定反应液的 COD 浓度随时间的变化, 由于不同填充比条件下初始 COD 浓度相同, 因此可以直接采用式 (6) 进行拟合, 拟合的结果如图 5 和表 3 所示。

$$S = (539 - S_n) \exp(-K_2 X t) + S_n \quad (6)$$

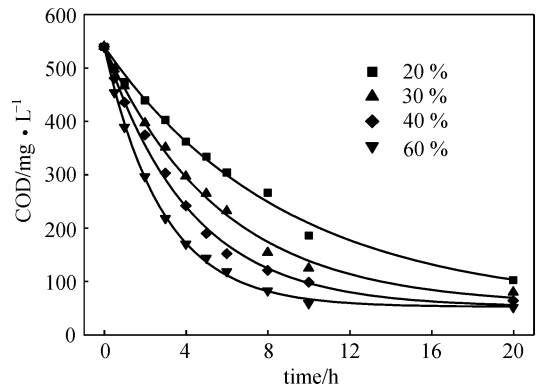


图 5 不同填料填充比下 COD 降解曲线

Fig. 5 Simulated curves of COD degradation vs time

分析表 3 可知, 在不同的填料填充比下, 基质的降解也符合模型方程式 (3), 数据线性良好。另外, 模型参数  $S_n$  和  $K_2$  基本上相近, 说明在底物浓度相同的情况下, 无论是长时间的降解还是高生物

表 3 不同填料填充比下动力学方程及参数  
Table 3 Simulated equation and kinetic parameters

Bio-carrier volume/%	Simulated equation	$R^2$	$S_n$ / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	$X$ / $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	$K_2$ / $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
60	$S = 486.71 \exp(-0.35023t) + 52.13$	0.99906	52.13	2.949	0.1188
40	$S = 488.37 \exp(-0.23812t) + 51.01$	0.99621	51.01	1.966	0.1211
30	$S = 485.17 \exp(-0.17570t) + 54.61$	0.99597	54.61	1.474	0.1192
20	$S = 486.68 \exp(-0.11369t) + 52.65$	0.99253	52.65	0.983	0.1157

浓度下降解, 含有的不可降解的部分是相同的, 试验验证了该方法用来评价废水可生化性和可降解程度的可信度高。从模型参数  $K_2$  来看, 对于同种底物浓度的同种废水来说, 适应该种废水的微生物的特性是一定的, 不受生物量浓度控制, 因而其  $K_2$  应该是一致的, 而拟合的结果证明了这一点。这说明修正的模型对于试验所用的垃圾渗滤液具有很强的适用性。

理论上移动床生物膜反应器内填料填充比越大, 处理效率越高, 但由于移动床生物膜反应器依靠曝气实现载体的流化, 填充比过大会影响流化状态, 降低传质的效果。多年来人们通过研究发现移动床反应器填充比控制在 30%~70% 比较好<sup>[1-2,5]</sup>。本试验研究表明, 在填料填充比为 60% 时, 基质的去除速度较大, 从酶促反应的角度讲, 在一定的范围内, 酶分子越多, 底物转化的速度越大, 但填充比高于 70% 时容易造成填料流化不畅, 且成本增高。因此为了保证尽可能多的生物量和获得较大的降解速率, 选择填料填充比为 60% 的反应器来处理垃圾渗滤液是比较合适的。

### 2.3 两级 MBBR 串联处理垃圾渗滤液的效果

连续流处理高浓度垃圾渗滤液原液的试验是将两个体积都是 2.1 L 的反应器串联运行, 填料填充比均为 60%, 试验结果见图 6 和表 4。

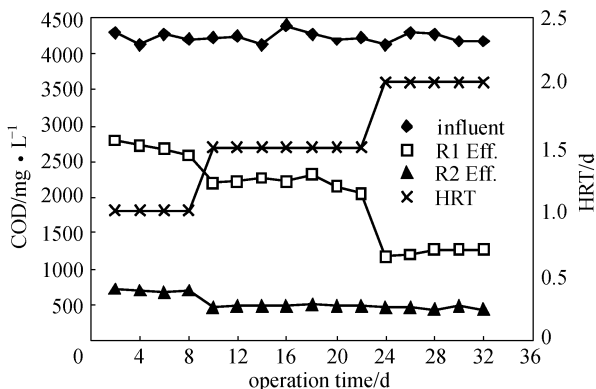


图 6 两级 MBBR 串联处理垃圾渗滤液的运行效果

Fig. 6 Performance of two MBBR in series for leachate treatment

从图 6 和表 4 来看, 保持进水 COD 浓度在 4200 mg·L<sup>-1</sup> 左右的情况下, 随着单级 HRT 的延长, 反应器 R1 和 R2 的出水 COD 都逐渐降低, 但 R1 下降的幅度较大, 尤其是 R2 的出水在 HRT 由 1.5 d 变为 2.0 d, 其出水仅由 476.10 mg·L<sup>-1</sup> 下降到 452.10 mg·L<sup>-1</sup>, 即使再延长 HRT, 处理

表 4 两级 MBBR 在不同 HRT 下处理效果平均值

Table 4 Average values of treatment effect at different HRT

HRT /d	Influent COD /mg·L <sup>-1</sup>	Effluent COD /mg·L <sup>-1</sup>		COD removal efficiency/%	
		R1	R2	R1	Total
1.0	4207.34	2675.32	686.95	36.41	83.67
1.5	4224.99	2196.40	476.10	48.00	88.73
2.0	4202.13	1226.37	452.10	70.81	89.24

效果变化较小, 但是能达到市政管网排放标准 600 mg·L<sup>-1</sup>。这说明该反应器对垃圾渗滤液的处理能力已达极限, 或者说该渗滤液中剩余的 COD 已无法被好氧生物膜去除, 还需寻求其他处理方法。将上文得出的关系式 (4) 应用到这里, 可估算出在进水浓度为 4200 mg·L<sup>-1</sup> 情况下, 其含有的惰性  $S_n$  应为 480 mg·L<sup>-1</sup> 左右, 而长期连续运行的试验结果为在总 HRT 为 4 d 的情况下, R2 出水 COD 平均值为 452.10 mg·L<sup>-1</sup>, 两值相近, 可见长期运行的试验结果验证了该模型可以用来评价垃圾渗滤液的可生化性和可降解程度。

### 3 结 论

(1) 建立了移动床生物膜反应器间歇处理城市垃圾渗滤液的好氧 COD 降解动力学模型为  $S = (S_0 - S_n) \exp(-K_2 X t) + S_n$ 。数据模拟结果表明, 动力学参数  $K_2$  能够直观地反映基质的降解速率,  $S_n$  可以作为渗滤液的可生化性和可降解程度的评价指标, 并且都与初始的底物浓度  $S_0$  呈线性关系。

(2) 通过改变反应器内的填料填充比来改变生物量浓度, 试验结果表明渗滤液的生物降解过程依然符合所建模型。模拟得出动力学参数  $K_2$  与生物量浓度无关, 只与渗滤液的性质和微生物性能相关。试验得出填料填充比为 60% 时比较合适。

(3) 两级好氧 MBBR 串联运行能有效地处理城市垃圾渗滤液。在总 HRT 为 4 d, 平均 COD 去除率达 89.24%, 其出水 COD 平均为 452.10 mg·L<sup>-1</sup>, 低于市政管网标准。最终的出水结果证实了垃圾渗滤液中含有不可好氧生物降解成分, 与模型预测的该进水浓度下含有的惰性 COD 值相近, 证明了该动力学模型可以用来评价垃圾渗滤液的可生化性和可生物降解程度。

### References

[1] Odegaard H, Rusten B, Westrum T. A new moving-bed

- biofilm reactor-applications and results. *Water Sci. Technol.*, 1994, **29** (5): 157-165
- [2] Ødegaard H, Rusten B, Westrum T. The development of the moving-bed biofilm process: from idea to commercial product//Proceedings WEC/EWPCA/IWEM Speciality Conference, INNOVATION 2000. Cambridge, UK, 1998
- [3] Sigrun J Jahrena, Jukka A Rintala, Hallvard Ødegaard. Aerobic moving-bed biofilm reactor treating thermomechanical pulping whitewater under thermophilic conditions. *Water Res.*, 2002, **36**: 1067-1075
- [4] Johnson C H, Page M W, Blaha L. Full scale moving bed biofilm reactor results from refinery and slaughter house treatment facilities. *Water Sci. Technol.*, 2000, **41**: 401-407
- [5] Borghei S M, Hosseini S H. The treatment of phenolic wastewater using a moving bed biofilm reactor. *Process Biochem.*, 2004, **39**: 1177-1181
- [6] Helness H, Ødegaard H. Biological phosphorus removal in a sequencing batch moving bed biofilm reactor. *Water Sci. Technol.*, 1999, **40** (4/5): 161-168
- [7] Satoshi Tsuneda, Joseph Aurensia, Takayuki Morise. Dynamic modeling and simulation of a three-phase fluidized bed batch process for wastewater treatment. *Process Biochem.*, 2002, **38**: 599-604
- [8] Li Ping (李平), Wei Chaohai (韦朝海), Wu Chaofei (吴超飞). Study on the treatment of landfill leachate by combining anaerobic/aerobic biological fluidized bed. *Journal of Chemical Engineering of Chinese University* (高校化学工程学报), 2002, **16** (3): 25-28