

DOI:10.19853/j.zgjsps.1000-4602.2021.23.010

# 不同纳滤膜对垃圾渗滤液结垢离子去除效果分析

赵永志, 高 严, 何文丽, 尹云军, 田丽森, 王彦芳  
(中国恩菲工程技术有限公司 能源环境事业部, 北京 100038)

**摘 要:** 为明确不同纳滤膜对垃圾渗滤液结垢离子的去除效果,分析了实际运行系统中不同时期垃圾填埋场(A和B)渗滤液纳滤膜元件进水结垢离子的浓度特征,并探讨了 DK 和 TFC 两种纳滤膜元件对结垢离子的去除效果。结果显示,填埋场渗滤液纳滤膜元件进水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、胶状  $\text{SiO}_2$  和可溶性  $\text{SiO}_2$  含量均较高,是纳滤膜处理段的主要结垢组分。填埋场 B 相对新鲜的垃圾渗滤液比老龄渗滤液(填埋场 A)中含有较多的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  及可溶性  $\text{SiO}_2$ 。DK 膜对  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、总溶解性固体物质(TDS)等具有较好的去除效果,其去除率分别为 TFC 膜的 3.2、2.3、1.3 和 1.8 倍。此外,根据工程实践经验,推荐酸碱清洗法清洗纳滤膜元件。

**关键词:** 垃圾渗滤液; 纳滤膜; 结垢离子

**中图分类号:** TU992 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-4602(2021)23-0057-04

## Effect of Different Nanofiltration Membranes on Removal of Scale-forming Ions from Landfill Leachate

ZHAO Yong-zhi, GAO Yan, HE Wen-li, YIN Yun-jun, TIAN Li-sen,  
WANG Yan-fang

(Department of Energy & Environment, China ENFI Engineering Corporation, Beijing 100038, China)

**Abstract:** To clarify the effect of different nanofiltration membranes on removal of scaling-forming ions from landfill leachate, characteristics of scaling-forming ion concentrations in the influent from landfill A and landfill B at different periods in nanofiltration membrane modules of the actual operation system were analyzed, and the removal performances of DK and TFC nanofiltration membrane modules on scale-forming ions were discussed. The contents of  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , colloidal  $\text{SiO}_2$  and soluble  $\text{SiO}_2$  in the influent of the nanofiltration membrane were relatively high, which were the main scale-forming components in the nanofiltration membrane treatment. The relatively fresh landfill leachate in landfill B contained more  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ions and soluble  $\text{SiO}_2$  than the aged landfill leachate from landfill A. The DK membrane had a good removal performance of  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and TDS, and the removal efficiencies were 3.2 times, 2.3 times, 1.3 times and 1.8 times of the TFC membrane, respectively. In addition, acid-base cleaning method was recommended to clean the nanofiltration membrane modules according to engineering practice.

**Key words:** landfill leachate; nanofiltration membrane; scale-forming ions

垃圾渗滤液组分复杂,其污染物浓度高、色度大、毒性强,不仅含有大量有机物,还含有各类重金属污染物,处理难度大,直接排放会造成水体及土壤

等环境的严重污染<sup>[1]</sup>。目前,针对渗滤液的处理以预处理+生化+膜处理为主流工艺,膜法成为满足污水排放标准及回用要求的必要工艺。纳滤膜截留

分子质量为 200 ~ 2 000 u, 孔径介于反渗透膜和超滤膜之间, 具有较高的膜通量且膜表面带有电荷, 多种电荷和各种价态的离子可以与膜形成不同的 Donann 电位效应<sup>[2]</sup>, 能够同时截留有机物和无机盐, 进一步净化水质, 还可以满足反渗透膜的进水要求。膜污染问题一直困扰纳滤膜工艺的长期稳定运行, 其中无机离子结垢是纳滤膜污染的重要原因。因此, 明确实际运行纳滤膜工艺进水中结垢离子的浓度、比较不同纳滤膜元件对易结垢离子的去除情况, 对优化纳滤(NF)工艺工况、指导实际工程运行具有重要意义。

## 1 试验材料与方法

### 1.1 试验用水

试验用水分别来自北京市填埋场 A 和 B 渗滤液处理站 MBR 处理后出水。其中, 填埋场 A 为即将封场的填埋场, 产生的渗滤液为老龄渗滤液, 采用 A/O-MBR+纳滤(NF)+反渗透(RO)工艺。纳滤膜为 DK8040F(DK)膜元件, 采用一级两段浓缩液内循环模式, 回收率为 85%。填埋场 B 的老区已封闭, 新区刚启动, 产生的渗滤液为老龄和新龄混合渗滤液, 采用厌氧+MBR+NF+RO 工艺。纳滤采用一级三段工艺, 回收率为 80%~85%, 膜元件为 TFC8723SR2-400(TFC)。

### 1.2 纳滤膜的特征参数及运行参数

DK8040F 膜为螺旋卷式, 有效膜面积为 32.52 m<sup>2</sup>, MgSO<sub>4</sub> 截留平均值为 98%, 典型操作压力为 0.48~2.76 MPa, 最高温度为 50℃, pH 值为 2~11。TFC8723SR2-400 膜为螺旋卷式, 有效膜面积为 37.20 m<sup>2</sup>, MgSO<sub>4</sub> 截留平均值为 97%, 典型操作压力为 0.552~2.41 MPa, 最高温度为 45℃, pH 值为 4~9。实际工程运行中, 两套设备的最大运行压力为 1.5 MPa, 实际运行压力为 0.9~1.1 MPa, 设计膜通量为 15~17 L/(m<sup>2</sup>·h)。

### 1.3 测试方法及周期

采用 ThermoU-3000 高效液相色谱测定相关指标, 检测频率为每 2 个月 1 次, 检测周期为 1 年。COD、BOD<sub>5</sub>、TDS、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 等指标参照《水和废水监测分析方法》(第 4 版)进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纳滤工艺进水中易结垢离子浓度特征

填埋场渗滤液主要组分情况如表 1 所示。可知, 填埋场 B 渗滤液中 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Cl<sup>-</sup>、总溶解性

固体物质(TDS)、可溶性 SiO<sub>2</sub> 的平均值均大于填埋场 A 渗滤液。可见, 垃圾渗滤液中易结垢离子 Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等无机盐含量及可溶性和胶状 SiO<sub>2</sub> 含量均较高, 是渗滤液膜深度处理系统需要频繁化学清洗的主要原因。通过对比发现, 填埋场 B 相对新鲜的渗滤液中易结垢离子 Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 及可溶性 SiO<sub>2</sub> 含量更高。两个填埋场渗滤液中主要阳离子均为 Mg<sup>2+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup>。研究指出<sup>[3-4]</sup>, 硫酸钙、碳酸钙和碳酸镁等结垢组分一方面可以堵塞膜孔, 另一方面可以在膜表面形成滤饼层结垢, 从而导致膜通量下降, 破坏膜组件的处理效果。另外, 还有研究指出<sup>[5]</sup>, Ca<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 可能会中和纳滤膜上有机物中的负电荷, 导致有机污染层更密实。比较填埋场 A、B 渗滤液中 Cl<sup>-</sup> 含量发现, 初期渗滤液中 Cl<sup>-</sup> 浓度高于老龄渗滤液。Cl<sup>-</sup> 含量水平影响设备的防腐蚀性能和生化系统效能, 提高了反渗透浓缩液的处置难度。此外, 两个填埋场纳滤膜工艺进水中还含有一定量的可溶性 SiO<sub>2</sub> 和胶状 SiO<sub>2</sub>, 经过膜浓缩以后, 过饱和的 SiO<sub>2</sub> 能自动聚合形成不溶性的胶体硅或胶状硅, 引起膜的结垢污染。

表 1 填埋场渗滤液主要组分

Tab. 1 Main components of landfill leachate

mg·L<sup>-1</sup>

项 目		最大值	最小值	平均值
Ca <sup>2+</sup>	填埋场 A	369	136	251
	填埋场 B	596	522	374.3
Mg <sup>2+</sup>	填埋场 A	313	464	412.3
	填埋场 B	536	350	434.3
Cl <sup>-</sup>	填埋场 A	4 160	1 860	3 057.5
	填埋场 B	10 600	4 630	6 970
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	填埋场 A	1 500	588	1 084.5
	填埋场 B	678	347	467.5
TDS	填埋场 A	17 700	8 700	12 625
	填埋场 B	19 200	13 800	16 700
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	填埋场 A	3 950	557	2 164.8
	填埋场 B	797	315	504.3
胶状 SiO <sub>2</sub>	填埋场 A	73.6	5.3	26.2
	填埋场 B	32.9	8.4	18.4
可溶性 SiO <sub>2</sub>	填埋场 A	30.1	13.9	24.8
	填埋场 B	38	21.1	29.7

CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 是形成碳酸钙和碳酸镁的重要阴离子, 然而通过检测发现, A、B 填埋场渗滤液 MBR 出水中 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 低于检测限, 而 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量较高, 这主要与处理过程中为了防止膜结垢而加酸调节 pH 值和生化

过程中控制 pH 值有关。这一结果也进一步说明考察的两个填埋场渗滤液处理工艺参数调控适当,能够很好地降低  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{MgCO}_3$  引起的膜结垢。结合 A、B 填埋场渗滤液纳滤膜工段进水中金属阳离子主要为  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{Ca}^{2+}$ , 不难推测出硫酸钙可能是引起 A、B 填埋场纳滤膜结垢的主要组分。

## 2.2 不同膜元件对 COD、BOD<sub>5</sub>、硝态氮的去除效果

DK 膜和 TFC 膜对 COD、BOD<sub>5</sub> 都有较好的去除效果,DK 膜对 COD 和 BOD<sub>5</sub> 的平均去除率分别为 94.2%、95.1%,TFC 膜相应的平均去除率分别为 90.1%、91.6%。填埋场 A 的 MBR 出水 COD、BOD<sub>5</sub> 均值分别为 911.3、332 mg/L,经纳滤处理后产水 COD、BOD<sub>5</sub> 的均值分别为 52.6、16.3 mg/L,产水水质较好。

填埋场 B 的 MBR 出水 COD、BOD<sub>5</sub> 均较高,均值分别为 1 945、752.8 mg/L,这与部分时间段新鲜渗滤液 COD 高达 21 000 ~ 28 000 mg/L、生化段停留时间短、好氧停留时间为 3 d 有关。尽管纳滤系统仍然稳定运行,保持了较高的去除率,但经纳滤处理后产水 COD、BOD<sub>5</sub> 的均值分别为 192.3、63.4 mg/L,需启动反渗透设备进行处理才能达标排放。

DK 和 TFC 两种膜元件对  $\text{NO}_3^- - \text{N}$  的去除率均较低,去除率分别仅为 7.1% 和 6.8%,需要通过反渗透处理进一步保障出水总氮达标。

## 2.3 不同膜元件对结垢离子的去除效果

填埋场 A 纳滤膜元件采用 DK 膜,填埋场 B 采用 TFC 膜,虽然膜元件不同,但外在工况,即 pH 值、外加阻垢剂、还原剂、化学清洗周期和药剂等基本一致。二者对渗滤液中结垢离子的去除效果如图 1 所示。

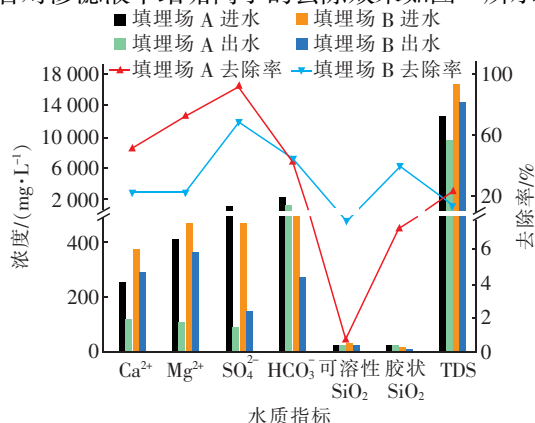


图1 不同膜元件对结垢离子的去除效果

Fig. 1 Removal effect of scale-forming ions by different nanofiltration membranes

从图 1 可知,DK 膜元件对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的去除率均较高,分别为 50.5%、72.5%;而 TFC 膜元件对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的平均去除率均约为 22.4%。DK 膜对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  的去除率分别约为 TFC 膜的 2.3 和 3.2 倍。相较于 TFC 膜,DK 膜对 TDS、 $\text{SO}_4^{2-}$  的去除效果也具有明显优势。DK 膜对 TDS 的平均去除率为 25%,TFC 膜为 13.6%,DK 膜对 TDS 的去除率是 TFC 膜的 1.8 倍。DK 膜对  $\text{SO}_4^{2-}$  的去除效果明显,平均去除率高达 91.8%,TFC 膜则为 69.0%。而 TFC 膜对  $\text{HCO}_3^-$  的去除率为 44.6%,稍好于 DK 膜的去除效果(去除率为 42.0%)。

此外,从图 1 还可以看出,DK 膜和 TFC 膜对可溶性  $\text{SiO}_2$  的去除效果不理想,去除率仅分别为 0.7% 和 7.7%。而两种膜对胶状  $\text{SiO}_2$  的去除率明显高于可溶性  $\text{SiO}_2$ ,去除率分别为 7.2% 和 39.7%。可见,TFC 膜对可溶性  $\text{SiO}_2$  和胶状  $\text{SiO}_2$  的去除效果优于 DK 膜。胶状  $\text{SiO}_2$  是膜结垢的重要组分之一,说明 DK 膜和 TFC 膜在处理过程中都存在一定的硅垢污染。

## 2.4 膜结垢的预防与清洗

难溶性的盐类在膜表面析出固体沉淀就形成结垢,预防结垢的方法是保证难溶解性盐类不超过饱和界限。通过分析可知,两个垃圾填埋场渗滤液纳滤处理工艺中,主要结垢难溶盐可能为硫酸钙。向进水中投加阻垢剂是常用的阻垢方法,其可以有效控制硫酸盐、碳酸盐等垢类形成。目前,常用的阻垢剂多为有机酸盐类和聚丙烯酸盐类阻垢剂,均具有较好的阻垢效果。但有机阻垢剂可与污泥脱水所使用的用于凝聚的阳离子聚电解质或多价阳离子产生沉淀,造成污染,所以要避免过量使用。当加入阴离子进行阻垢时,要避免在预处理中加入阳离子型聚合物,以防止产生沉淀。加酸可以去除水中的  $\text{CO}_3^{2-}$  与  $\text{HCO}_3^-$ ,酸对于控制碳酸盐结垢非常有效。一般使用盐酸和硫酸,但要注意使用硫酸时会加剧硫酸盐结垢。为防止膜面结垢,在垃圾填埋场渗滤液实际处理工程中,多采用加酸与阻垢剂相结合的方法来阻止垢类的产生。

随着运行时间的增加,纳滤膜表面产生无机盐垢的同时还会伴有有机物和微生物等污垢<sup>[6]</sup>。污垢将会导致纳滤膜元件性能下降,适时对污垢进行清洗可以减轻膜污染。经工程实践,离线化学清洗可以有效去除无机盐垢。化学清洗周期根据进水水



质、运行状态的不同而不同,通常为 15 ~ 30 d。常用 的清洗药剂及清洗条件见表 2。

表 2 清洗药剂及清洗条件

Tab. 2 Cleaning agents and cleaning conditions

项 目	首选化学清洗剂	清洗条件	备选化学清洗液
无机盐垢	0.2% 的 HCl 溶液	pH 值为 1 ~ 2 温度 < 38 ℃	①2.0% 的柠檬酸 ②1.0% 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ③0.5% 的磷酸
不溶于酸的垢 ( $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ )	0.1% 的 NaOH 溶液 + 1.0% 的 $\text{Na}_4\text{EDTA}$ 溶液	pH 值为 11 ~ 12 温度 < 30 ℃	浓度为 1% 的 SHMP
微生物	0.1% 的 NaOH 溶液 + 0.025% 的 Na - SDS	pH 值为 11 ~ 12 温度 < 30 ℃	0.1% 的 NaOH 溶液 + 1.0% 的 $\text{Na}_4\text{EDTA}$ 溶液
有机物	0.1% 的 NaOH 溶液 + 0.025% 的 Na - SDS 作为第一步清洗	pH 值为 11 ~ 12 温度 < 30 ℃	0.2% 的 HCl 溶液通常作为碱洗后的 第二步清洗

注: SHMP 指六聚偏磷酸钠盐,Na - SDS 指十二烷基磺酸钠, $\text{Na}_4\text{EDTA}$  指乙二胺四乙酸四钠。

根据垃圾渗滤液的水质情况,推荐上述 4 种清洗方法。其中酸洗是为了去除无机盐垢,碱洗则是为了防止不溶于酸的污垢和微生物污染。设计渗滤液处理工艺时,需要考虑停机化学清洗导致的有效运行时间缩短对日均产水量的影响。尤其是纳滤和反渗透系统串联运行过程中,在渗滤液产量达到高峰时,建议采用两种工艺同步进行化学清洗,缩短清洗时间,避免交叉清洗导致的运行效率降低。

### 3 结论

① 填埋场渗滤液 MBR 出水中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、胶状  $\text{SiO}_2$  和可溶性  $\text{SiO}_2$  含量均较高,是纳滤膜处理段的主要结垢组分。其中,填埋场 B 含有较多的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  及可溶性  $\text{SiO}_2$ 。

② 分析 A、B 填埋场渗滤液膜处理工艺中纳滤膜元件对各种离子的去除效果发现,DK 膜较 TFC 膜对  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、TDS 的去除效果更好。

③ 根据垃圾填埋场渗滤液的水质情况,结合工程实践,推荐采用酸碱清洗法清洗纳滤膜元件,其中酸洗过程主要清除无机结垢物质,设计渗滤液处理工艺时,需要考虑停机化学清洗导致的有效运行时间缩短对日均产水量的影响。

### 参考文献:

- [1] KURNIAWAN T A, LO W H. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment[J]. Water Research, 2009, 43(16): 4079 - 4091.
- [2] 高从塔,陈益棠. 纳滤膜及其应用[J]. 中国有色金属

学报, 2004, 14(S1): 310 - 316.

GAO Congjie, CHEN Yitang. Nanofiltration membrane and its application [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14 (S1): 310 - 316 (in Chinese).

- [3] COSTA A R, PINHO M N D, ELIMELECH M. Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration[J]. Journal of Membrane Science, 2006, 281(1/2): 716 - 725.
  - [4] STOLLER M. On the effect of flocculation as pretreatment process and particle size distribution for membrane fouling reduction[J]. Desalination, 2009, 240(1/3): 209 - 217.
  - [5] LAW C M C, LI X Y, LI Q L. The combined colloid-organic fouling on nanofiltration membrane for wastewater treatment and reuse [J]. Separation Science and Technology, 2010, 45(7): 935 - 940.
  - [6] 魏源送,王健行,岳增刚,等. 纳滤膜技术在废水深度处理中的膜污染及控制研究进展[J]. 环境科学学报, 2017, 37(1): 1 - 10.
- WEI Yuansong, WANG Jianxing, YUE Zenggang, et al. Fouling and control of nanofiltration membrane in the advanced treatment of wastewater: an overview [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2017, 37 (1): 1 - 10 (in Chinese).

作者简介: 赵永志(1980 - ),男,内蒙古赤峰人,硕士,高级工程师,注册公用设备工程师(给水排水),注册咨询工程师(投资),主要研究方向为污水处理理论与技术。

E-mail: zhaoyz@enfi.com.cn

收稿日期: 2020 - 05 - 13

修回日期: 2020 - 07 - 08

(编辑:任莹莹)