

# $g-C_3N_4/TiO_2/PVDF$ 复合膜构建的 MBR+双膜法 在垃圾渗滤液深度处理中的应用研究

王慧雅\*

(南京工程学院环境工程学院, 江苏南京 211167)

**摘要:**垃圾渗滤液具有毒性大、成分复杂、对环境危害大等特点,传统工艺路线难以对其进行有效处理,而膜分离技术具有低能耗、高效、稳定等优势,已成为渗滤液无害化处理的重要手段。将自制  $g-C_3N_4/TiO_2/PVDF$  膜搭建为膜生物反应器 MBR,并设计 A/O+MBR+NF/RO 串联工艺对垃圾渗滤液进行深度处理。A/O+MBR 单元对 COD、 $NH_3-N$  和 TN 去除效率分别为 87.84%、92.97% 和 89.95%。纳滤对 COD、 $NH_3-N$ 、TN 的去除率分别高达 85%、60.8%、63.14%,反渗透相应的去除率分别为 87.7%、73.3%、72.4%,MBR+NF+RO 组合工艺处理后渗滤液中的 COD、 $NH_3-N$  和 TN 含量分别降至 16 mg/L、14 mg/L、22 mg/L,可达标排放。

**关键词:** MBR; 双膜法; 垃圾渗滤液; 深度处理

中图分类号: X-1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)05-0159-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.05.035

## Application of $g-C_3N_4/TiO_2/PVDF$ composite membrane-constructed MBR+double membrane method in deep treatment of landfill leachate

WANG Hui-ya\*

(School of Environmental Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China)

**Abstract:** Landfill leachate has the characteristics of high toxicity, complex composition and huge harm to the environment, and it is difficult to be effectively treated by traditional process routes. Membrane separation technology has the advantages of low energy consumption, high efficiency and good stability, and becomes an important means in harmless treatment of landfill leachate. A self-made  $g-C_3N_4/TiO_2/PVDF$  membrane is built into a membrane bioreactor (MBR), and an A/O+MBR+NF/RO series process is designed to conduct in-depth treatment of landfill leachate. The removal efficiencies of COD,  $NH_3-N$  and TN by A/O+MBR section reach 87.84%, 92.97% and 89.95%, respectively. The removal rates of COD,  $NH_3-N$  and TN by nanofiltration (NF) section reach 85%, 60.8% and 63.14%, respectively. The corresponding removal rates by reverse osmosis (RO) section are 87.7%, 73.3% and 72.4%, respectively. The contents of COD,  $NH_3-N$  and TN in leachate treated by MBR+NF+RO combining process are reduced to 16 mg·L<sup>-1</sup>, 14 mg·L<sup>-1</sup> and 22 mg·L<sup>-1</sup>, respectively, meeting the discharge standard.

**Key words:** MBR; double membrane method; landfill leachate; deep treatment

我国处理固体废弃物的主要方法有填埋、焚烧和堆肥<sup>[1-3]</sup>,其中,填埋是使用最广泛、最经济的方式,但带来很多污染问题,其中主要的污染就是产生垃圾渗滤液。垃圾渗滤液中含有高浓度的氨氮, COD 质量浓度可以达到几千,建场时间长的垃圾填埋场 COD 质量浓度甚至可以高达几万,含盐量高、呈现深黑色、有恶臭味<sup>[4-6]</sup>。另外,气候条件、垃圾成分、填埋场和堆放的时间等会影响垃圾渗滤液的组成成分,导致填埋时间越长,产生的渗滤液的成分就越复杂。因此,应对垃圾渗滤液进行妥善处理并使其达到国家排放标准。

当前处理垃圾渗滤液主要采用物理化学和生物处理主导的处理技术。常用的物理化学处理技术主要有混凝沉淀、高级氧化、吸附、吹脱、膜分离法

等<sup>[7-10]</sup>,主要用于垃圾渗滤液的预处理、深度处理。由于膜分离的高效截留,其经常用作工程应用中的深度处理,以确保出水质量达到标准。膜处理技术已经发展得比较成熟,由于其占地面积小、操作简单、效率高等特点<sup>[11-13]</sup>,目前在建的垃圾填埋场基本都会应用膜技术<sup>[14-17]</sup>。笔者通过自制  $g-C_3N_4/TiO_2/PVDF$  复合膜搭建 MBR 装置,采用 MBR+NF+RO 工艺对垃圾渗滤液进行深度处理,并对处理工艺中相关参数进行研究。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及装置

纳米二氧化钛、*N,N*-二甲基甲酰胺、三聚氰胺、聚乙二醇 6000, 国药集团化学试剂有限公司生产;

收稿日期: 2019-07-28; 修回日期: 2020-03-11

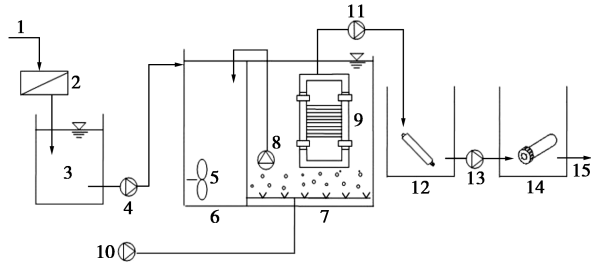
基金项目: 南京工程学院创新基金面上项目 (CKJB201507)

作者简介: 王慧雅 (1978-), 女, 硕士, 副教授, 主要从事 PVDF 膜改性及应用研究, 通讯联系人, 54310502@qq.com。

聚偏氟乙烯,上海三爱富新材料有限公司;g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/PVDF 复合膜,自制,制膜工艺流程如图 1 所示。A/O-MBR-NF-RO 装置,自制,运行流程如图 2 所示。



图 1 制膜工艺流程图



- 1—进水;2—格栅;3—调节池;4—进水泵;5—搅拌机;
- 6—缺氧池;7—好氧池;8—回流泵;9—膜组件;10—鼓风机;
- 11—进水泵;12—NF;13—进水泵;14—RO;15—出水

图 2 运行装置图

## 1.2 实验过程

利用自制的 g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub>/PVDF 复合膜和搭建的 A/O+MBR+NF+RO 装置对江宁轿子山垃圾填埋场渗滤液进行深度处理。渗滤液首先经过 A/O 和 MBR 去除大部分有机污染物和氨氮;再串联纳滤和反渗透去除剩余大部分的污染物和盐分;对各处理单元进出水的 COD、NH<sub>3</sub>-N 和 TN 进行监测,以确定最佳操作参数,末端出水水质达标排放。

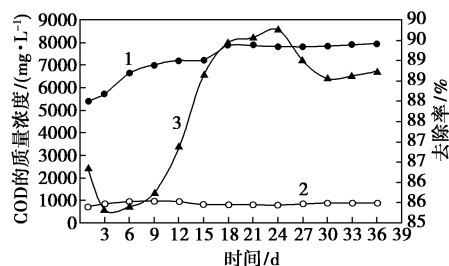
## 2 结果与讨论

### 2.1 MBR 系统

#### 2.1.1 MBR 去除 COD 的特性

MBR 去除 COD 的效果如图 3 所示。

从图 3 中可以看出,进水 COD 在 5 000~8 000 mg/L 内,但是系统出水 COD 比较稳定,质量浓度在 800 mg/L 左右,系统对 COD 的平均去除率可达到



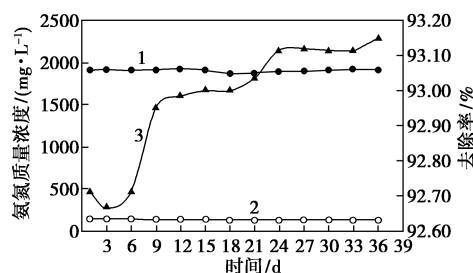
1—进水 COD 浓度;2—出水 COD 浓度;3—去除率

图 3 COD 的去除效果

88%。由此可知,系统对 COD 的去除效果好,而且抗冲击负荷能力比较强,保持了相对稳定的去除率。此外,还剩余 800 mg/L 的 COD 未能去除的原因是大部分不可生物降解和不溶物质没有被有效清除。

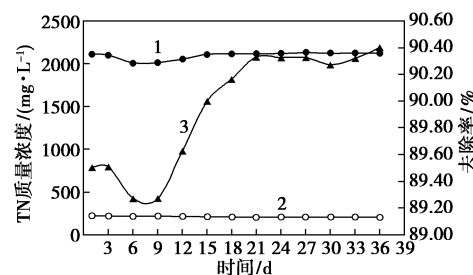
#### 2.1.2 MBR 去除氨氮和总氮特性

MBR 去除氨氮和总氮的效果分别如图 4、图 5 所示。



1—进水 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度;2—出水 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度;3—去除率

图 4 NH<sub>3</sub>-N 去除效果



1—进水 TN 质量浓度;2—出水 TN 质量浓度;3—去除率

图 5 TN 去除效果

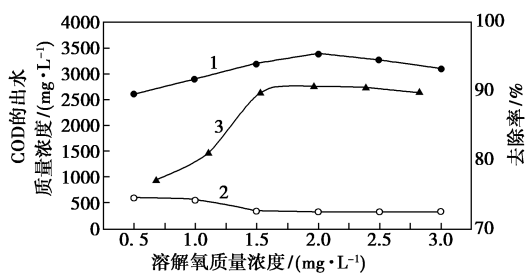
从图 4 和图 5 可以看出,氨氮和总氮的进水较平稳,氨氮的进水质量浓度在 1 900 mg/L 左右,对氨氮的去除率最高可达 93.2%,出水氨氮的质量浓度在 130 mg/L;总氮的质量浓度在 2 000 mg/L 左右,总氮的去除率最高可达 90.5%,出水总氮质量浓度在 200 mg/L 左右。此外,氨氮和总氮的去除率趋势基本一致,这是由于系统刚开始还在运行阶段,微生物还没有处于生长阶段,随着时间的推移,微生物开始有了活性,去除率开始逐渐上升。另外,总氮

在刚开始会有小幅度的降低,这是由于进水 COD 质量浓度比较高,总氮的降低就主要体现氨氮的去除方面,这是因为硝化菌与好氧菌在相同条件下,硝化菌会优先利用溶解氧,所以总氮会小幅度下降,在水力负荷较高、溶解氧不足的情况下,生化系统的氨氮会有一个小幅度的上升。氨氮的质量浓度的上升会抑制好氧菌对 COD、硝态氮的降解<sup>[17]</sup>。

## 2.2 影响因子对工艺去除效果的影响

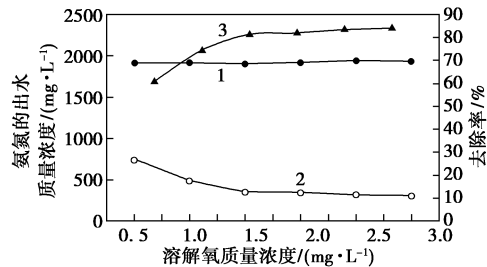
### 2.2.1 溶解氧对 MBR 的处理效果的影响

溶解氧质量浓度对 COD、 $NH_3-N$  和 TN 的去除效率的影响分别如图 6~图 8 所示。



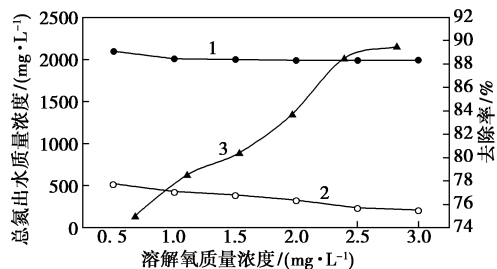
1—进水 COD;2—出水 COD;3—去除率

图 6 DO 对 COD 的去除影响



1—进水  $NH_3-N$ ;2—出水  $NH_3-N$ ;3—去除率

图 7 DO 对  $NH_3-N$  的去除效果



1—进水 TN 浓度;2—出水 TN 浓度;3—去除率

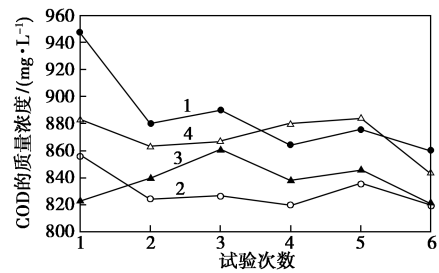
图 8 不同 DO 对 TN 的去除效果

由图 6~图 8 可以看出,随着 DO 质量浓度的增加去除率均有所提高,并趋于稳定。当溶解氧质量浓度在 1.5~2.5 mg/L 时,MBR 对 COD 的去除效果最好,COD 的去除率在 90%左右,好氧菌随着溶解氧质量浓度的增加,活性增强,去除率提高,但溶解

氧质量浓度大于 3 mg/L 后,由于气量较大将活性污泥胶体分散,导致去除率下降。当硝化池的溶解氧的质量浓度为 1~3 mg/L 时,系统对氨氮的去除效果逐渐上升,最高的去除率可达到 90.56%,由此可以看出,系统去除氨氮的能力与溶解氧的关系密切,且当溶解氧达到一定质量浓度时,继续增加溶解氧的质量浓度,反应器脱氮的效率提高不是很明显。当溶解氧质量浓度在 1.5~3 mg/L 时,系统的脱氮能力逐渐上升,达到 89.5%,系统对总氮的去除一方面是由于曝气的吹脱作用;另一方面是以硝化菌为主的反硝化细菌的脱氮作用。由此可以确定 MBR 系统中硝化池中 DO 最佳质量浓度为 1.5~2.5 mg/L,反硝化池中 DO 最佳质量浓度为 0~0.5 mg/L。

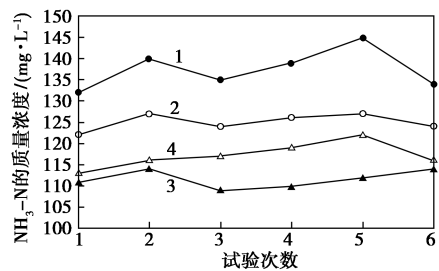
### 2.2.2 pH 对 MBR 的处理效果的影响

pH 对 COD、 $NH_3-N$ 、TN 去除效率的影响分别如图 9~图 11 所示。



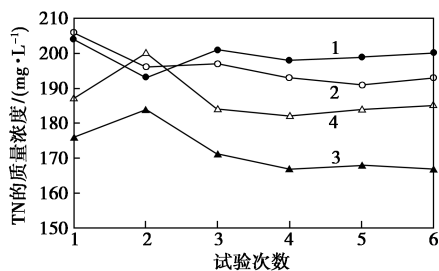
1—pH=6;2—pH=7;3—pH=8;4—pH=9

图 9 pH 对 COD 的影响



1—pH=6;2—pH=7;3—pH=8;4—pH=9

图 10 pH 对  $NH_3-N$  的去除影响



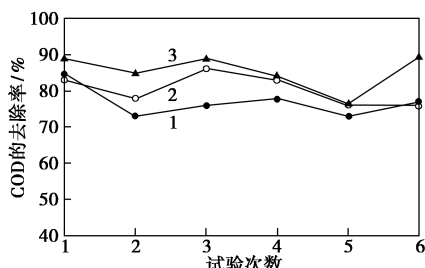
1—pH=6;2—pH=7;3—pH=8;4—pH=9

图 11 pH 对总氮的去除影响

由图 9~图 11 中可以看出,当 pH=7~8 时,反应池中微生物能保持较高的活性,系统对有机物的生物降解作用较好,COD 去除率可达 88%左右,出水平均 COD 的质量浓度为 835 mg/L。当进水 pH=8 时,系统去除氨氮和总氮的效果最好,出水的氨氮平均质量浓度为 111.67 mg/L,去除率可达到 94%;出水的总氮平均质量浓度为 172.17 mg/L,去除率达 92%。MBR 系统对氨氮和总氮的去除主要是硝化和反硝化作用,过低或过高的 pH 会抑制细菌作用。由此可以确定本 MBR 系统中最佳 pH 为 7~8。

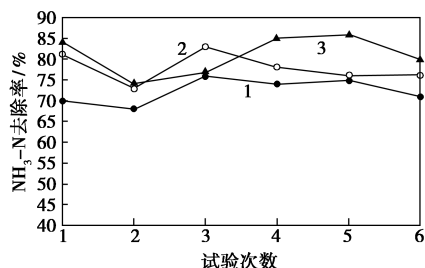
### 2.2.3 水力停留时间对 MBR 的影响

水力停留时间对 COD、NH<sub>3</sub>-N、TN 去除率的影响分别如图 12~图 14 所示。



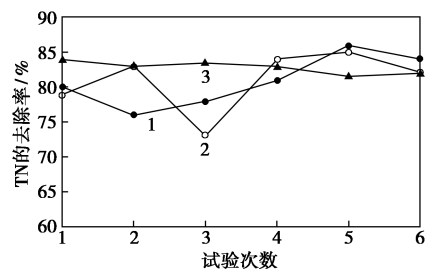
1—HRT=4 h;2—HRT=5 h;3—HRT=6 h

图 12 水力停留时间对 COD 去除的影响



1—HRT=4 h;2—HRT=5 h;3—HRT=6 h

图 13 水力停留时间对氨氮的去除效果



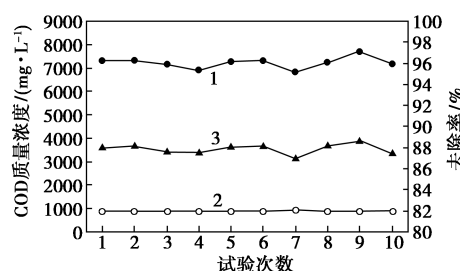
1—HRT=4 h;2—HRT=5 h;3—HRT=6 h

图 14 水力停留时间对总氮的影响

由图 12~图 14 可以看出,当 HRT=5 h 时,MBR 系统对 COD 的去除率趋势平稳,主要在 76%~86%

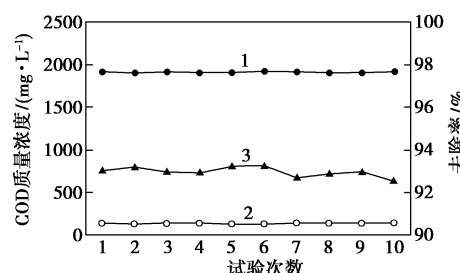
之间;当 HRT=6 h 时,系统的去除率在 76.5%~91%。氨氮的去除率同样也呈现正比关系,最高的去除率可达 89.5%。随着水力停留时间的增加,总氮的平均去除率变化不大,在 80%左右。整体看来,水力停留时间对污染物去除效率影响不大,最佳 HRT 为 5 h。

由以上试验确定 MBR 最佳操作参数:DO=1.5~2.5 mg/L、pH=7~8、HRT=5 h,监测 10 次进出水水质测得 COD、NH<sub>3</sub>-N、TN 的平均去除率分别为 87.84%、92.97%、89.95%,具体数据见图 15、图 16、图 17。



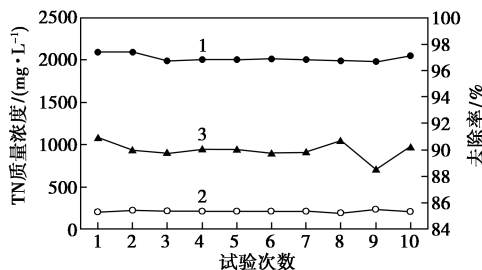
1—进水 COD 浓度;2—出水 COD 浓度;3—去除率

图 15 COD 去除率



1—进水 NH<sub>3</sub>-N 浓度;2—出水 NH<sub>3</sub>-N 浓度;3—去除率

图 16 NH<sub>3</sub>-N 去除率



1—进水 TN 浓度;2—出水 TN 浓度;3—去除率

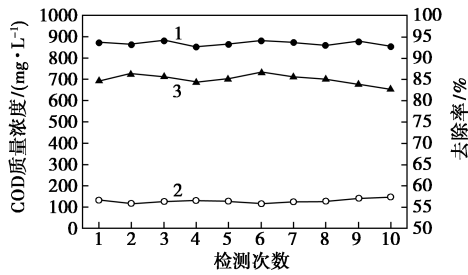
图 17 TN 去除率

## 2.3 双膜工艺

### 2.3.1 纳滤去除效果分析

渗滤液经 MBR 工艺处理后,大部分有机物都被降解了,使得进入纳滤工艺的 COD 质量浓度较低,平均为 869.5 mg/L,符合纳滤进水指标。

纳滤对 COD 去除效果如图 18 所示。

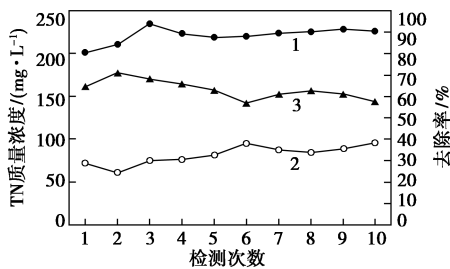


1—进水 COD;2—出水 COD;3—去除率

图 18 纳滤对 COD 去除效果

由图 18 可以看出,MBR 出水平均 COD 质量浓度为 869.5 mg/L,经过纳滤工艺处理后,平均出水 COD 质量浓度为 130.1 mg/L,去除率达到 85.03%,占整个多级组合串联系统 COD 平均去除率的 10.2%。垃圾渗滤液经过 MBR 生化降解与超滤膜的过滤后仍有大量的难以降解的棕黄酸、腐殖酸等物质,进入纳滤系统可被有效去除。

纳滤对总氮(TN)的去除效果如图 19 所示。

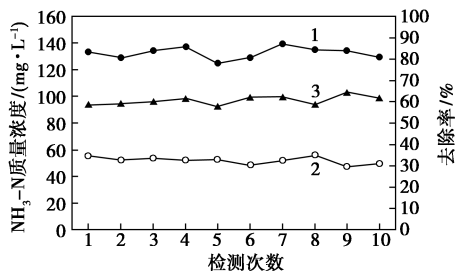


1—进水 TN;2—出水 TN;3—去除率

图 19 纳滤对 TN 的去除效果

由图 19 中可以看出,纳滤系统进水 TN 质量浓度在 201.6~234.8 mg/L,其平均值为 221.3 mg/L,纳滤系统出水 TN 质量浓度在 60.6~96.0 mg/L,平均值为 81.7 mg/L,平均去除率为 63.14%,占整个系统 TN 平均去除率的 6.6%,出水总氮超出了排放标准 40 mg/L,在后续串联 RO 可进一步降低总氮质量浓度。

纳滤对 NH<sub>3</sub>-N 的去除效果如图 20 所示。



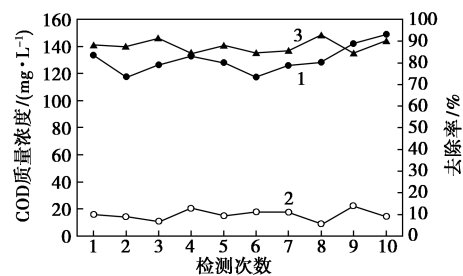
1—进水 NH<sub>3</sub>-N;2—出水 NH<sub>3</sub>-N;3—去除率

图 20 纳滤对 NH<sub>3</sub>-N 的去除效果

由图 20 中可以看出,纳滤进水平均 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度为 132.8 mg/L,出水平均 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度为 52.1 mg/L,平均去除率为 60.8%,占整个系统 TN 平均去除率的 4.2%。若 MBR 工艺出水中氨氮质量浓度变化较大,则纳滤工艺出水很容易超出排放标准,因此,必须保证 A/O-MBR 工艺对氨氮有较好的去除效果。

### 2.3.2 反渗透膜去除效果及分析

经 MBR+NF 系统已经去除垃圾渗滤液中大部分污染物,终端串联 RO 系统使其达标排放。反渗透对 COD 的去除效果如图 21 所示。

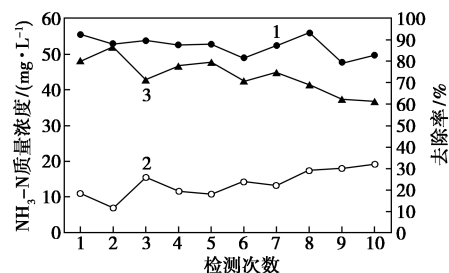


1—进水 COD;2—出水 COD;3—去除率

图 21 反渗透对 COD 的去除效果分析

由图 21 中可以看出,反渗透进水平均 COD 质量浓度为 130.2 mg/L,处理后出水平均 COD 质量浓度为 15.9 mg/L,平均去除率达到 87.7%,占整个系统 COD 平均去除率的 1.6%。RO 系统可以有效地截留污水中溶解的无机污染物和有机污染物,渗滤液出水稳定,COD 去除率较高。

反渗透对氨氮(NH<sub>3</sub>-N)的去除效果如图 22 所示。



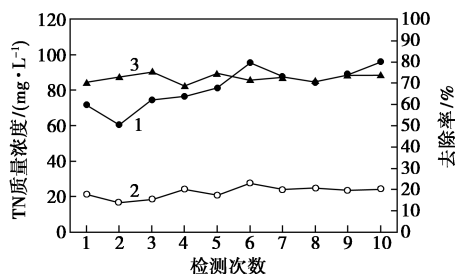
1—进水 NH<sub>3</sub>-N;2—出水 NH<sub>3</sub>-N;3—去除率

图 22 反渗透对氨氮(NH<sub>3</sub>-N)的去除效果分析

由图 22 中可以看出,反渗透进水 NH<sub>3</sub>-N 质量浓度在 48.77~55.87 mg/L 之间,平均质量浓度为 52.08 mg/L,出水质量浓度在 7.06~19.17 mg/L 之间,平均出水质量浓度为 13.8 mg/L,平均去除率为 73.3%,占整个系统 NH<sub>3</sub>-N 平均去除率的 2.0%。反渗透工艺对 NH<sub>3</sub>-N 的去除率要远远高于纳滤工

艺,这时渗滤液中氨氮主要以  $\text{NH}_4^+$  形式存在,而  $\text{NH}_4^+$  又能够与  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等离子形成铵盐,而反渗透膜对于盐类具有较好的截留作用,所以反渗透膜对垃圾渗滤液中的氨氮具有较高的去除率。

反渗透对总氮(TN)的去除效果如图 23 所示。



1—进水 TN 浓度;2—出水 TN 浓度;3—去除率

图 23 反渗透对 TN 的去除效果分析

由图 23 中可以看出,反渗透进水 TN 质量浓度在 60.58~95.97 mg/L 之间,平均质量浓度为 81.66 mg/L,出水的平均质量浓度为 22.42 mg/L,平均去除率为 72.4%,占整个系统 TN 平均去除率的 7%,反渗滤出水达到渗滤液排放标准  $\text{TN} < 40 \text{ mg/L}$  的规定。反渗透对 TN 的去除率要远远高于纳滤,这是由于反渗透膜孔径要比纳滤膜小,可有效截留离子状态的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮。本实验中将纳滤与反渗透技术串联使用,主要是确保系统中的出水 TN 质量浓度能够满足排放标准。

#### 2.4 串联工艺处理效果

采用 MBR+NF+RO 串联工艺进行试验,MBR 工艺(A/O-超滤)可以将渗滤液中部分污染物去除,为后续的纳滤和反渗透组合工艺提供运行条件。纳滤膜进一步去除渗滤液中的 COD 和氨氮,终端串联的反渗透膜确保了总氮和重金属离子的排放达到标准,整套组合装置最终处理渗滤液后的出水可达到国家排放标准的要求。串联工艺处理效果如表 1 所示。

表 1 串联工艺处理水质

项目	COD	$\text{NH}_3\text{-N}$	TN	pH	色度
进水质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	7250	1905	2094	6~9	110
出水质量浓度/( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	16	14	22	6~9	20
去除率/%	99.8	99.3	98.9	—	81.8

### 3 结论

(1)通过多级串联组合膜分离系统处理垃圾渗滤液,并对出水水质进行实时监测分析,COD、TN 和  $\text{NH}_3\text{-N}$  的去除率分别达到 99.8%、98.9%、99.3%,均符合国家排放标准。

(2)采用不同的限制因素来确定 MBR 的最佳运行参数,得出 MBR 最佳的运行条件是  $MLSS = 3\ 200 \text{ mg/L}$ ,硝化池  $DO = 1.5 \sim 2.5 \text{ mg/L}$ 、反硝化池  $DO = 0 \sim 0.5 \text{ mg/L}$ 、 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 、 $HRT = 5 \text{ h}$ 。

(3)采用 A/O-MBR ( $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2/\text{PVDF}$  膜)处理垃圾渗滤液效果明显,COD 平均去除率可达到 87.84%,氨氮平均去除率可达到 92.97%,总氮平均去除率可达到 89.95%。

#### 参考文献

- [1] Xi Beidou, Liu Dongming, Li Mingxiao, *et al.* Technology and innovation development of solid waste recycling in Chian [J]. Environmental Protection, 2017, 45(20): 16-19.
- [2] 黄小琴,汪晓军,王蓓蓓,等.垃圾渗滤液深度处理中试研究[J].水处理技术,2017,43(7): 94-97.
- [3] Oliverira L F, Silva S M C, Martinez C B R. Assessment of domestic landfill leachate toxicity to the Asi-an clam *Corbi cula fluminea* via biomarkers [J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2014, 103: 17-23.
- [4] 何祥,李晓彤,傅金祥,等.垃圾渗滤液生物毒性检测技术的应用与展望[J].工业水处理,2019,39(5): 9-15.
- [5] 王永庆,陈振国,汪晓军,等.短程硝化反硝化 AOA 工艺处理老龄垃圾渗滤液[J].中国给水排水,2018,34(21): 18-23.
- [6] Fauzish S H, Nor Izzati M, Agamuthu P. Toxicity on *Anabas Testudineus*: A case study of sanitary landfill leachate [J]. Procedia Environmental Sciences, 2013, 18: 14-19.
- [7] Sun H, Peng Y, Shi X. Advanced treatment of landfill leachate using anaerobic-aerobic process: Organic removal by simultaneous denitritation and methanogenesis and nitrogen removal via nitrite [J]. Bioresource Technology, 2015, 177: 337-345.
- [8] Yin Wenjun, Zhou Weiwei, Wang Kai. Analysis of physical-chemistry and biochemical treatment technologies on landfill leachate [J]. Environmental Engineering, 2018, 36(2): 83-87.
- [9] Renou S, Givaudan J G, Poulain S, *et al.* Landfill leachate treatment: Review and opportunity [J]. J Hazard Mater, 2008, 150(3): 468-493.
- [10] 刘占孟,徐礼春,赵杰峰,等.新型高级氧化技术处理垃圾渗滤液的研究进展[J].水处理技术,2018,44(1): 7-12.
- [11] Dong Y, Wang Z, Zhu C, *et al.* A forward osmosis membrane system for the post-treatment of MBR-treated landfill leachate [J]. Journal of Membrane Science, 2014, 471: 192-200.
- [12] 郭智,邱明建,徐伟,等.膜吸收法去除垃圾渗滤液中氨氮的技术进展[J].现代化工,2018,38(4): 46-49.
- [13] 杜昱,孙月驰,李瑞华,等.垃圾渗滤液 MBR 处理系统设计要点[J].中国给水排水,2018,34(2): 63-67.
- [14] Chen Jiahao, Zhao Wentao, Chai Xiaoli. Treatment of landfill leachate using membrane bioreactors: Research evolution [J]. Non-ferrous Metals Engineering Research, 2016, 37(1): 39-43.
- [15] Susan Hayeri Yazdi, Ali Vosough, Alireza Bazargan. The application of Membrane Bioreactors (MBR) for the Removal of Organic Matter, Nutrients, and Heavy Metals from Landfill Leachate [J]. Handbook of Environmental Materials Management, 2018: 1-20.
- [16] 范美霖,张云霞,张劲松,等.生物强化 MBR-AF 工艺短程硝化反硝化研究[J].环境科学学报,2012,32(8): 1814-1821.
- [17] 刘宇,刘晓静,姜安平,等. A/O-MBR+NF 组合工艺用于垃圾渗滤液处理工程[J].中国给水排水,2017,33(14): 77-81. ■