

纳滤分离处理垃圾渗沥液

何旭敏¹, 陈少鸿¹, 何国梅¹, 曾碧榕¹, 丁马太¹, 夏海平¹, 蓝伟光^{1,2}

(1. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005; 2. 三达膜科技(厦门)股份有限公司, 福建 厦门 361006)

摘要:采用集成膜技术对城市垃圾渗沥液进行处理,探讨了预处理方法、膜组件、操作压力等因素对渗沥液处理效果的影响。经混凝沉淀和管式膜超滤等预处理的渗沥液经过二级纳滤处理,质量分数为 85%—90% 转化为符合国家一级排放标准的透过液,可直接无害排放;仅 10%—15% 成浓缩污水,可返回垃圾池或经脱水干燥后焚烧。

关键词:垃圾渗沥液;膜分离;纳滤

中图分类号: TQ 028.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-9954(2006)06-0048-04

Landfill leachate treatment by nanofiltration process

HE Xu-min¹, CHEN Shao-hong¹, HE Guo-mei¹, ZENG Bi-rong¹, DING Ma-tai¹,
XIA Hai-ping¹, LAN Wei-guang^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, China;
2. Suntar Membrane Sci-technology Ltd., Xiamen 361006, Fujian Province, China)

Abstract: The hybrid technology of flocculent sedimentation-tubular UF-NF-NF was applied to treat city landfill leachate. The influence of different operating conditions, such as pretreatment method, membrane modules and operating pressure, on landfill leachate treatment was investigated. After this membrane treatment, around 85%—90% of permeate solution was complied to China national Class A discharge standard. Only around 10%—15% of the permeate solution remained as the concentrated leachate, which may return to landfill pond or be incinerated after dehydration.

Key words: landfill leachate; membrane separation; nanofiltration

城市垃圾在填埋、堆放过程中会不断渗出污水(被称之为渗沥液),含有大量可生物降解和难生物降解的有害物质,会极大地污染环境。迄今为止,对于渗沥液污染的防治措施有构筑防渗幕墙、生化和光化学处理等方法。生化法较成功的实例有绍兴市的垃圾渗滤液污水处理工程^[1]等。望宗平等^[2]报道了用光化学方法处理垃圾渗沥液的研究结果。但是,目前国内垃圾填埋尚无完全达到 GB8978-1996 规定的国家二级排放标准要求的运行实例^[3]。据报道^[4],日本栗田工业公司采用膜分离方式处理垃圾渗沥液,已于 1999—2000 年投入运转,但迄今未见后续报道。

本试验室承担在厦门市建成达到国家一级排放标准的垃圾渗沥液处理示范工程的研究任务,率先在国内采用膜法处理,并取得满意的结果。

分离膜能够根据需要,有选择性地使流体中的一种或数种成分透过,而截留其他的组分,从而达到浓缩、分离或纯化的目的。国外膜法处理垃圾渗沥液,一般采用一级超滤及二级反渗透的联合处理方法^[5-6],渗沥液的 80% 左右可透过分离膜成为达到排放标准的透过液,其余约 20% 为浓缩液,可返回到垃圾填埋场或进一步蒸发或干燥方式处理。纳滤技术较之反渗透技术有以下优点:达到同样渗透量所需的操作压力较低;在同样操作压力条件下膜通量可大幅度增加。鉴于此,本工艺采用纳滤代替反渗透,探讨了预处理方法、膜组件、操作压力等因素对渗沥液处理效果的影响,从而为渗沥液处理确定了混凝沉淀-超滤-二级纳滤的较好工艺。

基金项目:福建省科技项目(98-Z-33);建设部科技项目建科([1998]210号);福建省青年科技人才创新项目(2001J056)

作者简介:何旭敏(1965—),女,副教授,博士,主要从事膜分离技术的研究,电话:(0592)2184520(O),E-mail:hejin@xmu.edu.cn;夏海平,通讯联系人,E-mail:hpxia@jngxian.xmu.edu.cn

1 试验部分

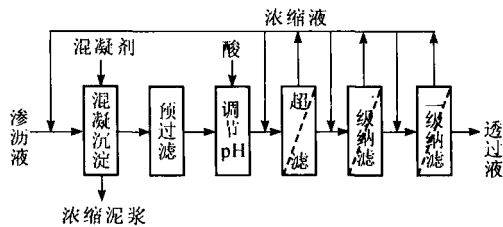
1.1 材料

本试验所使用的管式超滤膜 (MWCO 20 kD)、卷式纳滤膜、垫套式纳滤膜及设备均由三达膜科技 (厦门)有限公司提供。

1.2 工艺流程

本工艺采用一级超滤和二级纳滤对垃圾渗沥液进行联合处理,实现在较低压力下 (1.0—2.5 MPa) 使质量分数为 85%—90% 的渗沥液转化为符合排放标准的透过液。

工艺流程示意如下:



垃圾渗沥液经混凝沉淀、预过滤、超滤等预处理之后,送入二级纳滤系统;以国家一级排放指标严格控制透过液各项指数;超滤及纳滤的浓缩液则返回物料循环系统;最终浓缩泥浆总量约为所处理渗沥液量的 10%—15% (在垃圾填埋场的实际运行过程,这些残留泥浆可返回垃圾池或利用焚烧垃圾的余热予以烘干并进一步焚烧处理)。

该工艺体系对渗沥液处理后,分别用碱性清洗剂 and 清水对膜进行清洗。

1.3 测试方法

上述工艺在常温下操作。变换操作条件并记录不同条件下浓缩液及透过液的流量,同时分别取样分析,测定其 pH 值和 COD_{Cr} , 计算通量和截留率,其中,膜通量 = 透过液体积 / (膜有效面积 \times 运行时间),截留率 $R_{COD} = (1 - \text{透过液 } COD_{Cr} \text{ 值} / \text{原液 } COD_{Cr} \text{ 值}) \times 100\%$ 。

COD_{Cr} 值用重铬酸钾法测定; BOD_5 值用稀释与接种法测定;悬浮物含量用重量法测定;氨氮 (NH_3-N) 值用纳氏试剂比色法测定;重金属离子含量用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定 (PolyVAC E984 ICP-AES, Hilger Analytical, UK); 总 P 值用分光光度法测定; pH 值用精密试纸测定。

2 中试结果与讨论

2.1 膜组件的选择

膜组件的选择必须同时考虑满足处理渗沥液的实际需要和经济实惠两方面的因素。前者包括日处

理渗沥液的数量和透过液的质量,要求所选择用的膜具有高的通量和高的截留率;后者包括建造成本和运行成本,则要求所选用的膜组件具有低价格、高装填密度 (即大的单位体积膜有效面积)、低操作压力、长运行周期和使用寿命、以及方便的清洗和维护。显然,必须在这些相互制约的因素中综合平衡。

考虑到垃圾渗沥液所含污染物高于一般生活污水,因此选择对堵塞不敏感且易于清洗、压力损失较小的管式膜用于膜分离过程的第一关——超滤。

纳滤在卷式 (Wound, W) 及垫套式 (Disk-tube, DT) 2 种型式进行选择。渗沥液仅经预过滤而未采取其他预处理措施的情况下,直接进行纳滤试验,在不同浓缩比 (进料液体积 V_f 与浓缩液体积 V_c 之比) 情况下测得的截留率和通量如图 1—2 所示。

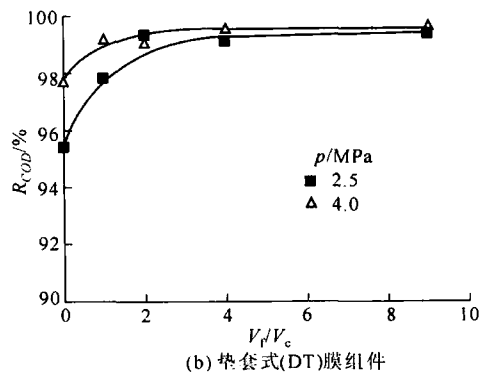
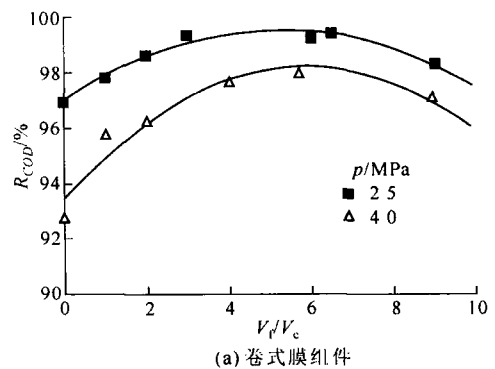


图 1 2 种膜组件在不同压力下对截留率 R_{COD} 的影响

Fig 1 Effect of operating pressure on rejection of $COD (R_{COD})$ by different membrane modules

由图 1, 2 可见, DT 膜的截留率可达 99% 以上, 通量为 $7-53 L / (m^2 \cdot h)$; 而 W 膜截留率最高也可达 99%, 通量为 $1.7-34 L / (m^2 \cdot h)$ 。显然, 仅就两者性能比较而言, DT 膜优于 W 膜。但是, DT 膜制作要求高、价格昂贵、装填密度相对较低、组件笨重、不便安装。因此, 建议选用结构简单、单位膜面积的价格较低、装填密度较高、拆装方便的 W 膜。尽管 W 膜有容易堵塞、较难清洗的问

题,但后期的试验结果表明,只要对渗沥液进行适当的预处理,使其大部分固形物得到预先去除,则纳滤膜的堵塞以及由此引起的通量衰减就可以得到较大程度的改善。

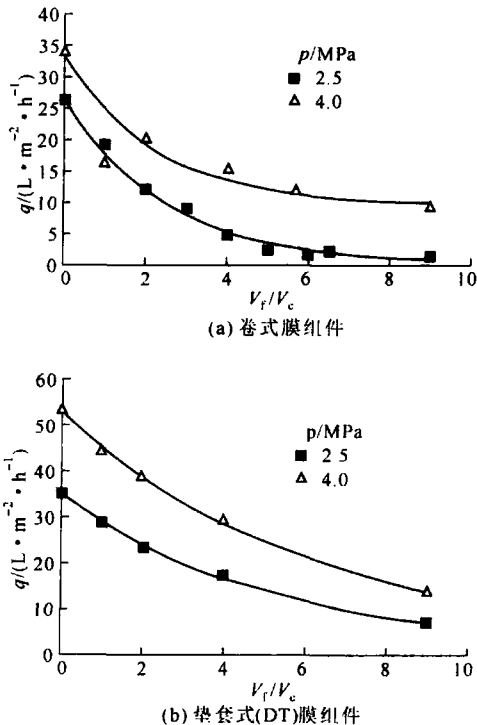


图 2 2种膜组件在不同压力下对膜通量的影响

Fig 2 Effect of operating pressure on permeation flux by different membrane modules

在常温下对仅经预过滤的渗沥液分别在 4.0 MPa和 2.5 MPa操作压力下进行纳滤试验,结果见图 1。图中表明,压力对 DT膜的截留率无显著影响;而 W膜的截留率则随压力升高而略有下降(4.0 MPa时的截留率比 2.5 MPa时的截留率下降了 2%—3%)。图 2表明,对于 2种型式的膜而言,操作压力的提高有利于通量的提高。但考虑到操作压力的提高必然会增加设备投资成本和运行能耗,并使膜寿命缩短。特别是后期的试验表明,经过对渗沥液适当的预处理,减少固形物对膜的堵塞之后,1.0—2.5 MPa的操作压力就可以较好地满足生产的要求。

2.2 预处理方法的选择

由图 1可见,当浓缩比 < 2 时,截留率随浓缩比加大而升高;而当浓缩比 > 3 之后,则截留率基本恒定。也就是说透过液中污物的含量将随着进料液体积分数的高低而升降。图 2则表明,随着进料体积分数的升高,通量会快速衰减。

显然,降低进料液的污物体积分数对提高纳滤过程的通量和截留率、确保透过液达到排放标准,并以较少的设备投入完成大量的渗沥液处理有着非常重要的作用。为此,采取加酸调节 pH值、混凝沉淀并预过滤和超滤等预处理方法降低纳滤进料液的体积分数。

2.2.1 加酸调节 pH值

试验用的垃圾渗沥液 pH值约 7—9,其所含 $CaCO_3$ 的沉淀是引起膜堵塞的重要因素之一。于渗沥液中加入盐酸,使之 pH值降至 6.2—6.6,旨在减少 $CaCO_3$ 的沉淀。试验结果表明:将 2.2 t渗沥液浓缩至 10%,加酸处理之后,可使所需运行时间由未加酸处理时的 32 h缩短到 23 h;而浓缩终点时,未加酸处理的膜通量降到 $1.71 L/(m^2 \cdot h)$,加酸处理后只降到 $4.8 L/(m^2 \cdot h)$ 。

2.2.2 混凝沉淀并预过滤

渗沥液中所含大量细小悬浮颗粒和胶体微粒是引起膜堵塞的另一个重要因素。本试验对若干种无机及有机高分子混凝剂在不同剂量、不同 pH值环境下对渗沥液固形物凝聚的效果进行了比较,并结合对混凝剂的来源、价格、所需添加量、适用范围等因素进行综合考虑,最后采用 3[#]混凝剂。在渗沥液 pH值为 7—9,混凝剂添加量为 100—200 mg/L时, COD_{Cr} 的去除率可达 25%—30%,电导率降低 8%—12%,SS去除率达 70%—80%,效果相当明显。每 t渗沥液仅需添加 0.6元左右的混凝剂,经济可行。

2.2.3 超滤

由混凝剂混凝沉淀后的渗沥液上层液体经预过滤器过滤后,进入超滤装置进一步去除液体中的固形物。试验结果表明,超滤后的滤过液已基本脱除悬浮物。

2.3 二级纳滤装置

由二级纳滤装置串联运行,是为了确保最后的透过液达到国家排放标准。由图 3和图 2(a)比较可见,渗滤液进入纳滤装置之前经过上一节介绍的预处理,可使一级纳滤的通量下降趋势明显减缓;而二级纳滤的通量不但几乎不受浓缩比的影响,而且随着运行时间的增加,因体系温度的升高而略有增大。二级纳滤透析液的平均通量分别为 $27 L/(m^2 \cdot h)$ 和 $40 L/(m^2 \cdot h)$ 。表 1的分析数据表明,最终透过液清澈透明,水质主要指标均符合国家一级排放标准。

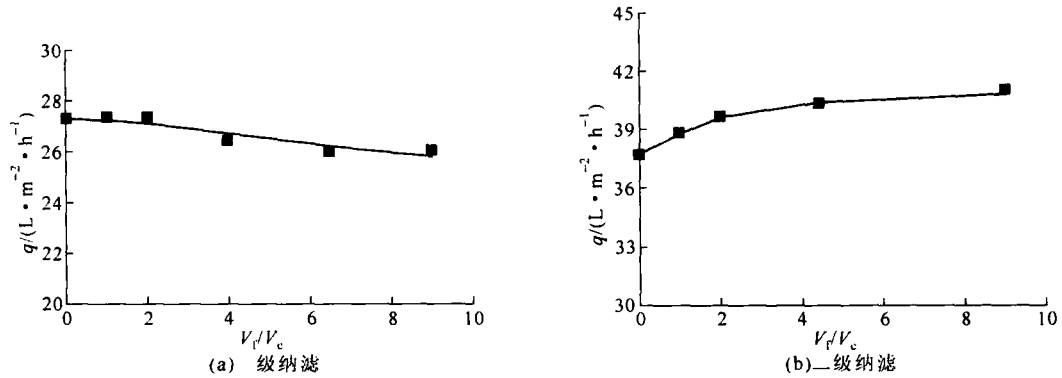


图3 预处理后纳滤通量随浓缩比的变化

Fig 3 Effect of concentration ratio on permeation flux in nanofiltration process after pretreatment on leachate

表1 纳滤过程的原液和透过液监测项目及分析结果*

Table 1 The results of determining items of feed and permeation solution in nanofiltration process

	mg/L								
	悬浮物	COD_{Cr}	BOD_5	Zn	Pb	Cd	Co	Ni	Mn
渗沥液	381	7 013.6	3 473.5	0.66	0.021	0.0038	0.0098	0.37	0.12
一级纳滤	ND	536.8	122.7	0.26	0.021	0.0025	0.0070	0.015	0.0050
二级纳滤	ND	40.2	7.93	0.049	ND	ND	ND	0.0060	0.0040
	Fe	Cr	Al	Cu	Ag	NH_3-N	总P	As	Hg
渗沥液	12.00	0.51	18.0	0.051	0.0013	489.14	0.152	—	—
一级纳滤	0.012	0.086	0.030	0.0090	0.0030	76.2	ND	0.004	0.0001
二级纳滤	0.0030	ND	ND	ND	ND	11.6	0.013	0.003	ND

* 数据由厦门大学海洋与环境学院现场取样分析出具,样品浓缩50倍后用ICP-AES检测;ND为未检出。

3 结论

根据本试验研究确定了混凝沉淀-超滤-二级纳滤膜分离工艺处理垃圾渗沥液。渗沥液首先经过预处理去除部分 COD_{Cr} 及大部分悬浮物,经进入二级纳滤,其85%—90%转化为符合国家一级排放标准的透过液,可以直接无害排放;仅10%—15%成为浓缩污水,可返回垃圾池或经脱水干燥后焚烧。

工艺流程中各操作单元主要技术指标如下:混凝沉淀及预过滤:pH值为7—9;3[#]混凝剂添加量为100—200 mg/L; COD_{Cr} 去除率为25%—30%;SS去除率为70%—80%;超滤:管式膜组件,常温、1.0 MPa压力下操作,截留分子量为20 kD;一级纳滤:卷式膜组件,常温、2.5 MPa压力下操作,平均膜通量为27 L/(m²·h),平均截留率约为97%;二级纳滤:卷式膜组件,常温、1.0 MPa压力下操作,

平均膜通量为40 L/(m²·h),平均截留率约为93%。

参考文献:

- [1] 胡小龙,王伟兴,吴文萍.垃圾渗滤液的处理[J].环境卫生工程,1997,16(4):18—20.
- [2] 王宗平,陶淘,吴峰,等.光化学方法处理垃圾填埋场渗沥液的研究[J].环境化学,2002,21(6):590—593.
- [3] 罗益锋.高科技纤维的新形势与我国的机遇[J].高科技纤维与应用,1998,23(4):1—9.
- [4] 陈喆.垃圾填埋场渗滤液处理工艺及实验验证[J].给水排水,1999,25(5):18—21.
- [5] Thomas A Peters. Purification of landfill leachate with reverse osmosis and nanofiltration[J]. Desalination, 1998, 119(1—3): 289—293.
- [6] Kenichi Ushikoshi, Tetsuo Kobayashi, Kazuya Uematsu, et al. Leachate treatment by the reverse osmosis system [J]. Desalination, 2002, 150(2): 121—129.