

钴基光芬顿蒸馏膜处理实际垃圾渗滤液应用研究

卢振宇¹, 杨麒麟¹, 蒋宇铃², 瞿芳术³, 鄢忠森^{1*}

(1. 福州大学 土木工程学院, 福州 350108; 2. 福州水务集团有限公司, 福州 350001;

3. 广州大学 土木工程学院, 广州 510006)

摘要: 垃圾渗滤液包含高浓度污染物质, 对人类健康和生态环境构成威胁. 尽管膜蒸馏(MD)具有截留效率高和操作压力低等优点, 在垃圾渗滤液的处理中展现出一定的潜力. 然而在MD的实际应用过程中, 有机物和无机物引起的络合污染降低了水的净化效率, 从而限制了其潜在的应用. 为了解决这一难题, 将基于硫酸盐自由基的高级氧化技术(SR-AOPs)集成到MD技术中, 以加强膜污染的控制. 本研究采用直接水热法结合真空过滤合成了四氧化三钴/氮修饰的碳量子点/聚偏氟乙烯($\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NCDs}/\text{PVDF}$, 简称CN-PVDF)光芬顿蒸馏膜, 并首次用于直接接触式膜蒸馏(DCMD)中处理垃圾渗滤液. 在 1.9 kW/m^2 的可见光照射下, 其活化 20 mmol/L 的过氧一硫酸盐(PMS), 能够缓解DCMD处理实际垃圾渗滤液废水过程的膜污染, 减少 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和有机物在膜面的沉积. 此外, CN-PVDF膜能实现光芬顿自清洁效果, 经清洗后膜比通量由 0.449 显著恢复至 0.928 . 本研究为MD膜抗污染能力提升提供了新的思路.

关键词: 膜蒸馏; 垃圾渗滤液; 光芬顿; 膜污染; 自清洁

中图分类号: TQ028; X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0106-09

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.013

随着经济的快速发展和人口的急剧增加, 固体废物的种类和数量都在逐年增加^[1]. 目前大多数国家主要采用卫生填埋来处理固体废物^[2], 其过程会产生垃圾渗滤液. 垃圾渗滤液是垃圾固有水、垃圾生物降解产生的水和大气降水的混合物, 含有大量溶解的有机物(DOM)、盐类、重金属离子和氯化有机化合物^[3]. 中国每年处理的垃圾约为 $1.180 \times 10^8 \text{ t}$, 产生了大量的垃圾渗滤液, 约为 $1.170 \sim 2.341 \times 10^8 \text{ t}$ ^[4]. 垃圾填埋场的渗滤液中通常含有有害化学物质, 可能会导致人类癌症以及出生缺陷的发生^[5], 并

且对周围环境和生态系统构成潜在威胁^[6]. 因此, 迫切需要探索有效的垃圾渗滤液处理技术.

膜蒸馏(MD)是一种新兴的热驱动技术, 在较低的操作温度和蒸汽压力下具有较高的物质截留性能, 在垃圾渗滤液处理中具有良好的应用前景. Zougrana等^[7]将直接接触式膜蒸馏(DCMD)应用于垃圾渗滤液处理, 发现其对于COD、硫酸盐和硬度的去除率均超过90%. Zhou等^[8]采用正向渗透(FO)联合MD处理垃圾渗滤液, 其对总有机碳(TOC)和总氮(TN)的截留率均高于98%. 然而, 由

收稿日期: 2023-09-28; 修改稿收到日期: 2024-03-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52370069, 52000034); 广东省自然科学基金杰出青年项目(2023B1515020057)

第一作者简介: 卢振宇(1997-), 男, 福建福州人, 硕士研究生, 从事膜蒸馏废水处理技术研究. * 通讯作者, E-mail: talent3712@126.com

引用本文: 卢振宇, 杨麒麟, 蒋宇铃, 等. 钴基光芬顿蒸馏膜处理实际垃圾渗滤液应用研究[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 106-114.

Citation: Lu Z Y, Yang Q Z, Jiang Y L, et al. Study on the application of cobalt-based photo-Fenton distillation membrane to the treatment of actual landfill leachate[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 106-114.

于 MD 过程中疏水膜对于垃圾渗滤液中有害物质的有效排斥,进料循环系统中的有机物和无机物浓度处于较高水平,它们之间会发生作用并形成复合污染物,从而增加膜的传热和传质阻力,减小膜的有效面积,膜通量会显著降低^[9]. 此前,Yan 等^[10]采用 DCMD 技术处理实际的垃圾渗滤液时发现,天然有机物会与二价金属离子结合生成有机-无机络合物,形成致密的膜污染层.

针对膜污染问题,研究人员已做出了若干努力. 目前膜污染的控制技术主要分为预处理、膜清洗和抗污染膜材料开发. 其中,膜处理前的氧化预处理被广泛应用于去除有机物以预防有机污染^[11]. 基于硫酸盐自由基的高级氧化技术(SR-AOPs)是一种典型的高级氧化技术,通过活化过硫酸盐产生硫酸盐自由基(SO₄^{•-})等多种活性物质,来降解难处理的有机污染物. 最常见的过硫酸盐活化方法包括电化学、紫外线或可见光、光催化、金属或非金属催化剂、热、微波和超声波活化^[12].

SR-AOPs 与 MD 结合的技术在近几年才开始受到关注. 目前,研究数量较少并且主要集中于热活化过一硫酸盐(PMS)/过二硫酸盐(PS)的方式. Ji 等^[13]采用 0.25 mmol/L 的 PMS 对腐殖酸(HA)进行 72 h 的热活化(40 ℃)降解后,腐殖酸的芳香性降低了 60%,并缓解了膜污染. Asif 等^[14]的研究发现含藻有机废水在 1~5 mmol/L 的 PMS 投加量下经 60 ℃预处理后,活性氧物质(•OH 和¹O₂)生成并参与污染物的降解,从而防止了 DCMD 处理含藻有机废水过程中 22%~35%的膜通量下降. 除了光和热的活化过硫酸盐以外,多相催化也能发挥活化效能,并且能够进一步提升 PMS/PS 的活化效率,减少活化时长,然而该方式与 MD 技术的结合目前仅被用于挥发性有机物(VOCs)的截留^[15]. 此前本研究团队^[16]首次将钴基材料引入 MD 膜,制备了

Co-MoS₂/CNT/PTFE 膜,在光热活化 PS 的作用下,1 h 内可以降解 80%的罗丹明 B(RhB). 此外,该膜在经过 3 次污染-清洗循环实验后,其通量仍能保持在初始通量的 95%以上,表明该类改性膜具有良好的自清洗性能. 在实际的垃圾渗滤液处理过程中,NOM 会与二价金属离子结合形成致密的复合污染层^[10]. 然而,钴基改性膜对于复合污染的控制效果仍不得而知,需要进一步地探究“光/钴基材料/PMS”组合策略的膜污染控制效果,以扩宽其在 MD 领域的应用.

本研究采用水热法与真空过滤相结合的方法合成了新型 Co₃O₄/NCDs/PVDF(CN-PVDF)膜,所得到的膜被用于 MD 处理实际的垃圾渗滤液,探究钴基光芬顿蒸馏的预氧化对于膜污染的控制作用以及该膜的自清洁效能,以评估“光/钴基材料/PMS”该组合范式的实际应用潜能.

1 实验部分

1.1 材料与仪器

本研究中制备钴基光芬顿蒸馏膜时使用的六水硝酸钴[Co(NO₃)₂•6H₂O],尿素(CH₄N₂O),柠檬酸(C₆H₈O₇)和无水乙醇均购自国药集团化学试剂有限公司;用于高级氧化反应的过硫酸氢钾(PMS)购自阿拉丁试剂有限公司(中国上海).

本研究中采用 DCMD 装置,膜的有效面积为 25 cm²,热侧和冷测的温度分别为 60±2 ℃和 20±2 ℃,并在组件的进料端上方设置一个 500 W 的卤素钨灯(上海季光特种照明电器厂),光照强度约为 1.9 kW/m².

1.2 垃圾渗滤液水质特征

本研究中的垃圾渗滤液为垃圾填埋场中产生的原液,取自福建省福州市红庙岭垃圾综合处理厂,其具体的水质指标如表 1 所示.

表 1 垃圾渗滤液的基本水质指标

Table 1 Basic water quality indexes of landfill leachate

水质 指标	氨氮/ (mg·L ⁻¹)	正磷酸盐/ (mg·L ⁻¹)	TOC/ (mg·L ⁻¹)	COD _{Cr} / (mg·L ⁻¹)	电导率/ (mS·cm ⁻¹)	K ⁺ / (mg·L ⁻¹)	Na ⁺ / (mg·L ⁻¹)	Ca ²⁺ / (mg·L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg·L ⁻¹)
数值	3 269.4	377.1	4 766	16 150	22.5	500.0	120.0	332.5	110.0

1.3 钴基光芬顿蒸馏膜的制备方法

本研究首先参照 Seng 等^[17]的方法制备氮修饰的碳量子点溶液,将 5 mmol/L(1.455 2 g)的六水硝酸钴和 25 mmol/L(1.501 5 g)的尿素溶解在 30

mL 的 15%(质量分数)过氧化氢溶液中,再加入 66 μL 的氮修饰的碳量子点(NCDs)溶液,在 500 r/min 转速下搅拌 10 min 使溶质充分溶解. 将上述溶液转移到 50 mL 内衬聚四氟乙烯的高压釜中,并在

150 °C 的烘箱内反应 12 h. 将反应好的溶液置于台式离心机中, 在 4 500 r/min 转速下离心 5 min 后弃置上清液, 再加入无水乙醇继续在 4 500 r/min 转速下离心 5 min 洗涤材料, 反复用纯水和无水乙醇各洗涤 3 次. 再将洗涤好的材料放入 60 °C 的烘箱内烘干. 最后研磨已烘干的粉末 15 min, 进行避光保存, 制备好的粉末记为 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NCDs}$.

其后进行光芬顿材料的负载, 具体步骤为: 将 30 mg 的 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NCDs}$ 粉末均匀分散在 8 mL 的 87.5% (质量分数) 的乙醇溶液中, 超声 30 min, 再加入 100 μL 的 Nafion 溶液, 震荡混匀 15 s. 在 51.325 kPa 的绝对压强下, 将上述混合溶液全部抽滤负载在面积为 25 cm^2 的 PVDF 膜上, 将该膜置于 60 °C 的烘箱内烘干, 制备好的膜避光保存, 得到 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NCDs}/\text{PVDF}$ 光芬顿蒸馏膜, 记为 CN-PVDF 膜. 基膜为疏水性 PVDF 膜, 孔径为 0.45 μm , 型号为 IPVH00010, 购自美国 Millipore 公司.

1.4 膜的表征方法

本研究采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 Verios G4 型号的超高分辨率场发射扫描电子显微镜对所制备的膜进行微观形貌表征. 由于膜材料不导电, 因此在测试前将膜进行干燥及喷金处理, 喷金层厚度约为 10 nm.

1.5 膜污染实验

1.5.1 实验过程

本研究的实验主要包括“预氧化抗污染”和“自清洁”实验. 其中“预氧化抗污染”的具体实验流程为: 将 1 L 的垃圾渗滤液添加至 DCMD 的进料循环系统中, 开启齿轮泵设置泵的流量为 2×10^{-3} L/s, 保持热侧膜面流速为 0.04 m/s, 在料液槽中投加 5 或 20 mmol/L 的 PMS, 将置于膜组件正上方 30 cm 的 500 W 碘钨灯开启, 在光照条件下保持 60 min, 使膜充分活化溶液中的 PMS. 本实验设置 3 个实验组, 在预处理过程的膜分别采用 PVDF 和 CN-PVDF 膜, 分别记为“PMS”和“CoN-PMS”实验组, 未经预氧化处理的实验组记为“Blank”组. 待预氧化结束后, 投加 5 mmol/L 的亚硫酸氢钠反应掉溶液中剩余的 PMS 溶液, 最后利用 0.01 mol/L 的 NaOH 溶液将预处理液的 pH 调节至 7.0 ± 0.1 后再进行后续的 DCMD 实验, 均采用商业 PVDF 膜, 以比较不同的预氧化方式对于膜污染的控制能力.

在“自清洁”实验中未设置预氧化步骤, 即在常规 DCMD 处理垃圾渗滤液过程产水 240 mL 后, 将进料循环系统内的溶液更换为含 5 mmol/L PMS 的水溶液, 开启距离膜面 30 cm 的 500 W 碘钨灯照射 30 min 以清洗膜面污染. “污染-自清洁”为 1 个运行周期, 进行两周期的“污染-自清洁”, 比较运行过程中比通量的变化情况以及光芬顿自清洁效果. 上述所有实验均为平行实验, 所有得到的通量以及截留率数值均为两次实验的算数平均值.

1.5.2 膜污染表征

首先采用总膜污染指数 (FI) 来比较不同实验组中膜的污染程度. FI 的物理意义是: 当膜两侧蒸汽压差恒定时, FI 与最终的产水量相关^[18]. FI 值越大, 则膜污染速率越快. FI 的计算方法由 Nguyen 等^[19]提出, 具体方程如下:

$$\frac{1}{J_s} = 1 + FI \times V_{sp} \quad (1)$$

式中: J_s 为 J 与 J_0 的比值, 即归一化通量的倒数; FI 为总膜污染指数 (m^{-1}); V_{sp} 为比渗透通量 (m^3/m^2), 由渗透液体积除以有效膜面积计算得到. 本试验将各时刻 V_{sp} 所对应的 $1/J_s$ 值记录下来, 将所有数据点进行线性拟合 (截距设置为 1), 得到的拟合曲线的斜率即为 FI .

其次用污染物沉积量定量地反映膜污染程度. 采用 OPTIMA 8000 电感耦合等离子体发射光谱仪测定 MD 运行过程中的进料液、浓缩液和出水的无机离子 (K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+}) 浓度, 并使用 TOC-L 型总有机碳分析仪测定这些样品中的 TOC 浓度, 根据质量守恒方程计算 MD 处理废水过程无机盐和有机物质的沉积量^[20], 沉积量由公式 (2) 计算.

$$m_m = V_f c_f - V_c c_c - V_p c_p \quad (2)$$

式中: 下标 m、f、c 和 p 分别表示膜面、进料液、浓缩液和出水, V 和 c 分别表示溶液体积 (L) 和质量浓度 (mg/L).

最终采用可逆及不可逆膜污染比例分析“自清洁”实验中光芬顿清洗效果, 具体计算方程如下:

$$\text{可逆膜污染比例} = \frac{J'}{J_0} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{不可逆膜污染比例} = 100\% - \text{可逆膜污染比例} \quad (4)$$

式中: J' 为光芬顿清洗后膜的通量, $\text{L}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$; J_0

为膜的初始通量, $L/(m^2 \cdot h)$.

1.5.3 截留率计算

根据各项污染物在出水和进水中的浓度计算其截留率,截留率由式(5)计算.

截留率 = $(1 - \frac{c_i}{c_p}) \times 100\%$ (5)

式中: c_i 为出水中的污染物质量浓度, mg/L ; c_p 为进水中的污染物质量浓度, mg/L .

2 结果与讨论

2.1 钴基光芬顿蒸馏膜的表现

PVDF 原膜和 CN-PVDF 膜的基本参数如表 2 所示. 从表 2 中可以看出, 当 PVDF 膜上负载了 $Co_3O_4/NCDs$ 材料后, LEP 值由 118 kPa 增加至 136 kPa, 可见光芬顿材料的引入减小了膜在运行过程中的膜润湿倾向. 值得注意的是, 负载后膜的孔隙

率从 58% 降低至 40%, 但是由于 $Co_3O_4/NCDs$ 材料自身的吸热特性, 在膜蒸馏过程中能够抑制温差极化现象, 使得膜的纯水通量不降反升.

表 2 不同膜的基本参数

Table 2 Physical parameters of different membranes			
膜类型	孔隙率/%	LEP/kPa	纯水通量/ ($L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$)
PVDF	58±1	118±3	30.5±0.5
CN-PVDF	40±1	136±2	35.2±0.6

图 1 比较了 PVDF 基膜和 CN-PVDF 膜表面的微观结构, 负载 $Co_3O_4/NCDs$ 后, 圆形微米颗粒紧密地结合在膜表面上, 并且分布均匀[图 1(b)]. 图 1(c) 的放大照片上显示, 在大的 Co_3O_4 颗粒上分布着许多小颗粒, 这可能与掺杂的碳量子点有关. SEM 照片证明改性材料在 PVDF 膜上负载成功.

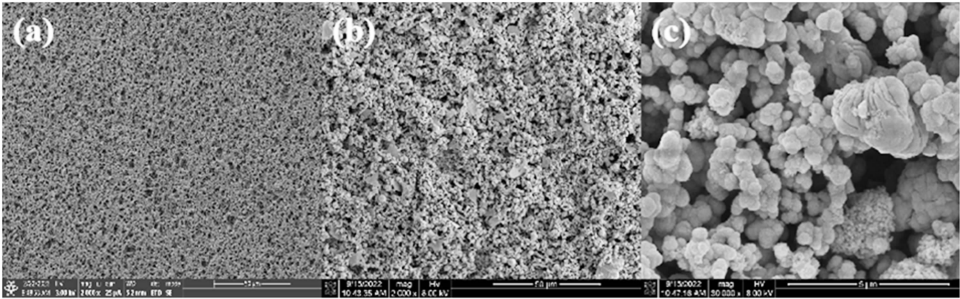


图 1 (a)PVDF 膜以及(b)~(c)不同比例尺下的 CN-PVDF 膜表面 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of (a) PVDF membrane and (b)~(c) CN-PVDF membrane surface under different measuring scale

2.2 抗污染性能

2.2.1 膜通量变化

在空白组中产水结束(即产水 300 mL)时的膜通量为 $8.99 L/(m^2 \cdot h)$, 当预处理的 PMS 投加量为 5 mmol/L 和 20 mmol/L 时, 最终膜通量分别下降至 8.37 和 $6.36 L/(m^2 \cdot h)$ [图 2(a)], 随着 PMS 投加量的增加, 膜通量的下降幅度加大. 这可能是因为 PMS 会引入较高浓度的 K^+ , 其会与溶液内的其他污染物相互作用, 引发更严重的膜污染. Li 等^[21]此前发现 K^+ 与 HA 分子结构内的羧酸基团的结合比 Ca^{2+} 更加紧密, K^+ 诱导的强静电屏蔽作用减少了 HA 分子内的负电荷, 因此 K^+ 导致絮凝物压缩, 形成更加致密的污染层, 水力冲洗难以去除.

然而在 CoN-PMS 组中[如图 2(b)所示], 投加 20 mmol/L PMS 后膜通量的下降幅度较小. 此前 Mi 等^[22]发现 PMS 中的电子会转移到涂层材料的

钴原子中促使 1O_2 的生成, 发生氧化作用而实现污染物的降解. 垃圾渗滤液中包含芳香族物质, 如多芳烃、可吸附有机卤素和多氯联苯等^[23], 在光芬顿氧化过程中, HA 类和富里酸类物质会被优先降解^[24], 部分被矿化成 H_2O 和 CO_2 , 其余部分被降解为小分子有机物质, 可能生成了强极性的羧酸类或醛酮类物质^[25], 污染物的疏水性显著降低^[26], 因此 CoN-PMS 的预处理可以有效削弱污染物与膜面之间的疏水-疏水相互作用.

2.2.2 膜污染指数分析

对空白组以及 20 mmol/L PMS 投加量下的 PMS 和 CoN-PMS 实验组的通量数据进行线性拟合, 拟合相关系数均大于 0.99, 所得拟合直线的斜率即为 FI 值, 结果如图 3 所示. 在 PMS 实验组中, 由于 K^+ 引起的静电屏蔽作用, 膜污染程度加剧, FI 显著提升至 $16.24 m^{-1}$. 然而 CoN-PMS 的预氧化

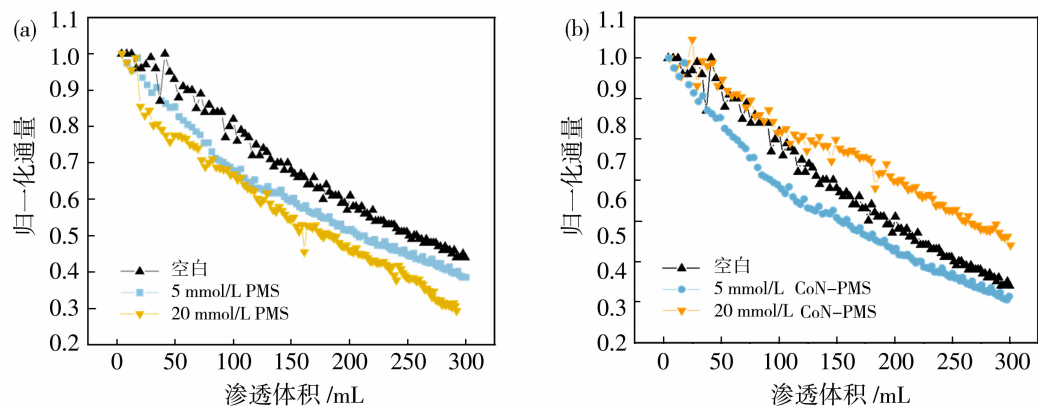


图 2 垃圾渗滤液在不同的 PMS 投加量(5 和 20 mmol/L)下经(a)PVDF 膜和(b)CN-PVDF 膜光芬顿预氧化后,其在 DCMD 处理过程中膜通量的变化曲线

Fig. 2 Variation curves of membrane flux in DCMD treatment of waste leachate after (a) PVDF membrane and (b) CN-PVDF membrane photofenton preoxidation at different PMS dosages (5 and 20 mmol/L)

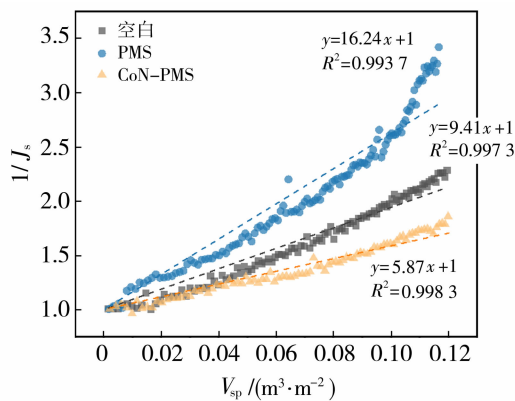


图 3 各实验组在 MD 处理垃圾渗滤液过程中 $1/J_s$ 与比渗透通量的线性拟合图

Fig. 3 Linear fit of $1/J_s$ to specific permeate flux during MD treatment of landfill leachate in blank and two experimental groups

呈现出完全相反的作用,有效减小了 MD 处理垃圾渗滤液过程中的 FI 值,减小了约 60%,由 9.41 减小至 5.87 m^{-1} .

2.2.3 膜面污染物质沉积量

图 4(a)和图 4(b)分别呈现了 3 个实验组在 DCMD 运行结束后膜面的无机和有机物质沉积量.在空白组中,膜面沉积的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 分别为 0.5、1.2、2.7 和 0.3 mg/cm^2 .在经过 PMS 和 CoN-PMS 预处理后,膜面沉积的 K^+ 有所增加, Na^+ 含量没有明显改变,而 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量有所减小.与 Mg^{2+} 相比, Ca^{2+} 与有机物的络合/桥接能力更强^[27],故预处理对含 Ca 物质在膜

面沉积的影响更大,所以预处理后膜面 Ca^{2+} 的含量下降更多.由于 PMS 自身携带较多的 K^+ ,导致 MD 的进料液中 K^+ 浓度提升,使得膜面沉积的 K^+ 含量较高.未经预处理时,进料液内有机物质含量较高, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 和有机物之间的络合促进了二价金属离子在膜面沉积,形成滤饼^[28],因此在空白组中会沉积更多二价金属离子.在 CoN-PMS 中观察到了最少的 Ca^{2+} 沉积,相比空白组来说沉积量减少了约 24%,因为此时有机物内与 Ca^{2+} 的结合位点被破坏,阻止了有机物与 Ca^{2+} 之间的络合.

从图 4(b)中可以明显看出 CoN-PMS 的预处理能够在一定程度上防止有机物在膜面的沉积,有机物沉积量从 19.4 减小至 17.4 mg/cm^2 ,由于这种方式也能有效预防 Ca^{2+} 的沉积,可以推测这两类物质在膜污染形成过程中存在协同作用.将比通量的下降值与污染物质沉积量进行线性拟合,相关系数如表 3 所示,最高的相关系数为 0.8627,因此推测有机物在膜污染的形成过程起主导作用.但是当溶液中仅有天然有机物(如 HA)存在时,在 $pH=7$ 时 HA 溶液与 PVDF 膜面的 Zeta 电位均为负值,HA 与 PVDF 膜是相互排斥的,在产水过程中 HA 难以黏附在膜面上.当无机离子(如 Ca^{2+} 和 Mg^{2+})引入后,溶液的 Zeta 电位朝正值发展^[27],污染物与膜面的作用形式也转变为相互吸引,此时无机离子会与有机物络合形成明显的膜污染^[29],故有机和无机物质的协同作用才是引起膜通量下降的主要原因.

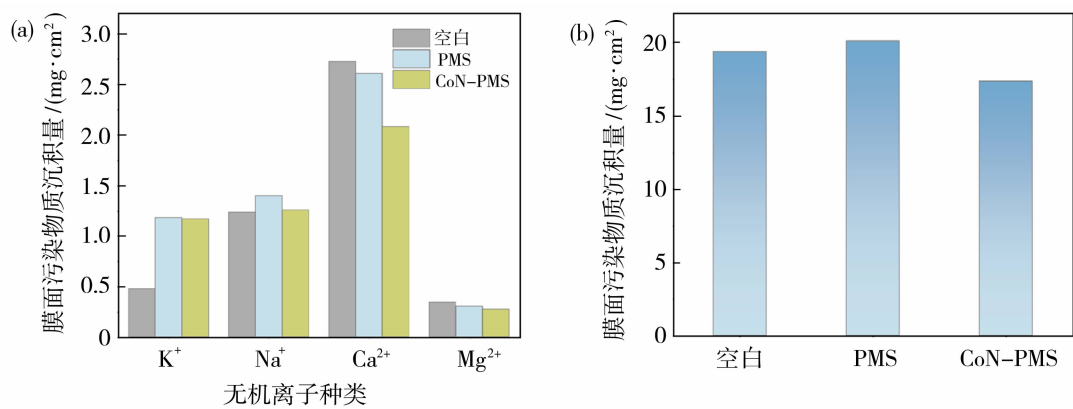


图 4 各实验组运行结束后膜面的(a)无机物和(b)有机物沉积量

Fig. 4 Amount of (a) inorganic substances and (b) organic substances deposited on the membrane surface after test for each experimental group

表 3 比通量的下降值与各类膜污染物质沉积量的线性拟合相关系数 R^2

Table 3 Correlation coefficients R^2 of the linear fit between the decreased values of specific flux and the deposition of various types of membrane foulants

	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	TOC
相关系数 R^2	0.015 5	0.739 9	0.477 9	0.112	0.862 7

2.2.4 物质截留效果

图 5(a)呈现了各实验组中出水电导率的变化情况. 随着产水体积的增加,各实验组中出水的电导率的变化趋势接近,均呈现上升的趋势,这主要与垃圾渗滤液中的氨氮透过膜进入出水侧有关^[20],各实验组出水的平均氨氮质量浓度约为 355 mg/L. 图 5(b)~5(c)呈现了各实验组对于垃圾渗滤液中无机和有机物的截留效果. 其中空白组对于 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的截留率处于较高水平,分别达到 99.77%和 99.50%,然而对一价无机离子(K^{+} 和 Na^{+})的截留效果不佳,仅为 94.84%和 74.42%,说明发生了一

定的膜润湿. 然而值得注意的是,在图 5(a)的各曲线中均未观察到出水电导率数值突增的情况,由此可以推测膜润湿程度是逐渐加重的. 垃圾渗滤液内的白色泡沫(表面活性剂)可能会引发膜润湿^[30],使得少量的阳离子和有机物透出出水侧. 二价阳离子的截留率仍然维持在较高水平,可能是在 DCMD 的进料液中二价阳离子与有机物形成了络合物,覆盖在膜表面,难以透过膜孔进入出水侧. 从图 5(c)可以看出,经 PMS 和 CoN-PMS 预处理后,DCMD 过程对 COD_{Cr} 和 TOC 的截留率都有所提升, COD_{Cr} 的截留率由 98.86%提升至 99.35%和 99.16%,TOC 的截留率也由 96.46%提升至 97.92%和 97.46%.

PMS 会首先吸附在光芬顿材料的 $\text{Co}(\text{II})$ 原子上,发生氧化还原反应生成 $\text{Co}(\text{III})$ 以及 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 自由基,其中 $\text{SO}_5^{\cdot-}$ 自由基会与水分子进一步结合生成 $^1\text{O}_2$ 活性氧物质, $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 活性氧物质会矿化部分大分子有机物并且将剩余有机物氧化为小分子有机物. 前两个公式的反应会循环发生,持

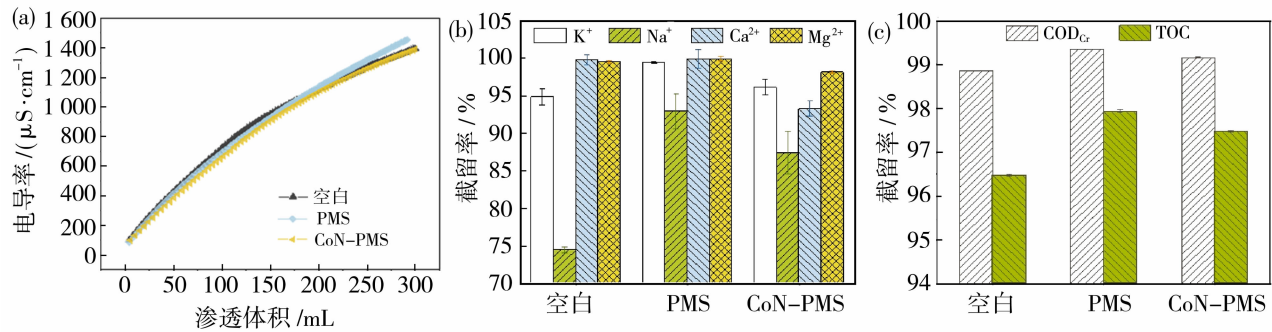
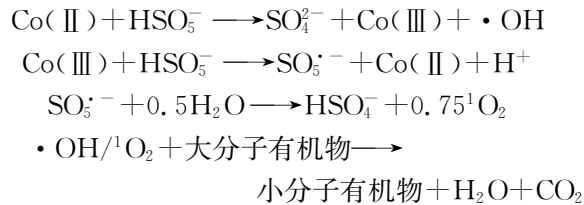


图 5 各实验组(a)出水电导率的变化曲线以及对于垃圾渗滤液中(b)无机物和(c)有机物的截留效果

Fig. 5 (a) Variation of permeate conductivity and removal rate of (b) inorganic substances and (c) organic substances in landfill leachate treatment for each experimental group

续生成活性氧物质以实现有机物的降解和氧化,此时 MD 进料液中 TOC 和 CODCr 的浓度降低,透过膜孔的污染物浓度亦减小,提升截留效果.



2.3 自清洁性能

图 6(a)呈现了 PVDF 膜和 CN-PVDF 膜两周期“污染-自清洁”过程中的比通量变化情况.在两个实验组中膜通量的下降都呈现出先快后慢的趋势,这是因为在膜污染的形成过程中主要分为污染阻力迅速增长阶段、滤饼层形成阶段和稳态过滤阶段^[31],其增长速度呈先快后慢,最终趋于稳定.张月苗等^[32]也发现了类似的结果,Ca²⁺与有机物形成的络合物在 MD 运行初期即可快速黏附至膜表面,导致膜通量的快速下降,随后膜通量的下降速率逐渐放缓.在第一个污染周期内,PVDF 膜和 CN-PVDF 膜的通量曲线变化趋势相近,在产水 300 mL 后比

通量分别下降至 0.439 和 0.449.经光芬顿冲洗后,由于膜面负载的 Co₃O₄/NCDs 发挥出高效的 PMS 活化效应,光照 30 min 后膜面污染物被有效去除,比通量恢复至 0.928,而 PVDF 膜的比通量仅恢复至 0.731.图 6(b)为 CN-PVDF 和 PVDF 膜在第一个“污染-自清洁”循环过程中的可逆污染和不可逆污染占比,相较于常规的纯水冲洗,光芬顿冲洗可以降低 PVDF 膜的不可逆膜污染比例,使其从 61%降低至 48%,在 PVDF 膜面引入光芬顿材料 Co₃O₄/NCDs 后,该比值进一步降低至 13%,表明 CN-PVDF 膜有较优的膜清洗效果.虽然在第二个循环结束后 CN-PVDF 膜的比通量 0.36 要略低于 PVDF 膜的比通量 0.37,但是 CN-PVDF 膜的初始通量[23 L/(m²·h)]明显大于 PVDF 膜[20.5 L/(m²·h)],此时 CN-PVDF 膜的实际通量比 PVDF 膜多 0.69 L/(m²·h).

综上所述,CN-PVDF 光芬顿蒸馏膜不仅可以作为预处理来缓解 MD 处理垃圾渗滤液过程的膜污染,还可以作为一种有效的膜清洗方式来恢复膜通量.

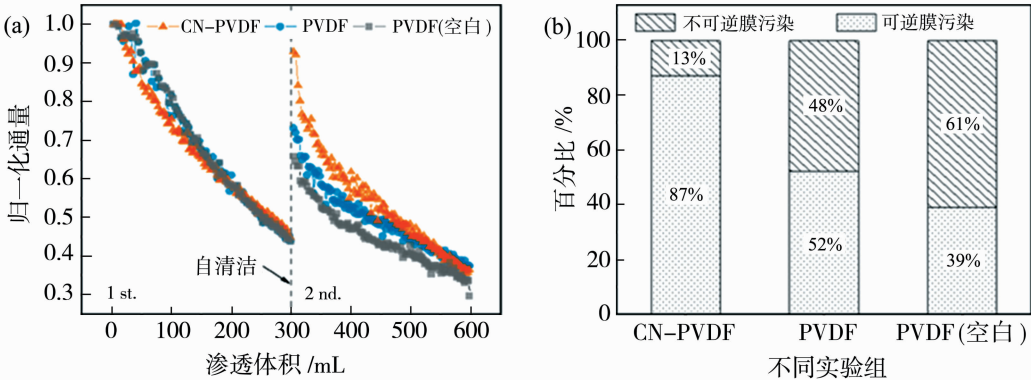


图 6 CN-PVDF 和 PVDF 膜在 DCMD 处理垃圾渗滤液过程中的(a)两周期“污染-自清洁”比通量变化曲线;
(b)可逆污染和不可逆污染占比(注:其中 PVDF(空白)组膜清洗过程采用的是纯水冲洗)
Fig. 6 (a) Specific flux variation curve of two-cycle “fouling-cleaning” and (b) Percentage of reversible and irreversible fouling in the “fouling-cleaning” process for CN-PVDF and PVDF membranes
(Note: The membrane cleaning process in PVDF (Blank) group utilized pure water rinsing)

3 结论

本研究采用水热法结合真空过滤制备 CN-PVDF 膜,在 1.9 kW/m² 的模拟可见光照射下,探究光活化 PMS 对于 DCMD 处理实际垃圾渗滤液过程中膜污染的控制效果及自清洁效果,主要结论如下:

- 1) CN-PVDF 膜光芬顿预处理能够缓解膜污染,减少 Ca²⁺、Mg²⁺ 和有机物在膜面的沉积.
- 2) 构建的 CN-PVDF 光芬顿蒸馏膜能实现光芬顿自清洁,经清洗后膜比通量由 0.449 显著恢复至 0.928.

参考文献:

[1] Mandal P, Dubey B K, Gupta A K. Review on landfill

- leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope[J]. *Waste Manage*, 2017,69:250—273.
- [2] Bolyard S C, Reinhart D R. Application of landfill treatment approaches for stabilization of municipal solid waste[J]. *Waste Manage*, 2016,55:22—30.
- [3] Liu Z, Wu W, Shi P, *et al.* Characterization of dissolved organic matter in landfill leachate during the combined treatment process of air stripping, Fenton, SBR and coagulation[J]. *Waste Manage*, 2015,41:111—118.
- [4] Chen G, Wu G, Li N, *et al.* Landfill leachate treatment by persulphate related advanced oxidation technologies [J]. *J Hazard Mater*, 2021,418:126355.
- [5] Reshadi M A M, Bazargan A, McKay G. A review of the application of adsorbents for landfill leachate treatment: Focus on magnetic adsorption[J]. *Sci Total Environ*, 2020,731:138863.
- [6] Baderna D, Caloni F, Benfenati E. Investigating landfill leachate toxicity in vitro: A review of cell models and endpoints[J]. *Environ Int*, 2019,122:21—30.
- [7] Zoungrana A, Zengin I H, Elcik H, *et al.* The treatability of landfill leachate by direct contact membrane distillation and factors influencing the efficiency of the process[J]. *Desalin Water Treat*, 2017,71:233—243.
- [8] Zhou Y, Huang M, Deng Q, *et al.* Combination and performance of forward osmosis and membrane distillation (FO-MD) for treatment of high salinity landfill leachate[J]. *Desalination*, 2017,420:99—105.
- [9] Zarebska A, Nieto D R, Christensen K V, *et al.* Ammonia recovery from agricultural wastes by membrane distillation: Fouling characterization and mechanism [J]. *Water Res*, 2014,56:1—10.
- [10] Yan Z, Lu Z, Chen X, *et al.* Membrane distillation treatment of landfill leachate: Characteristics and mechanism of membrane fouling[J]. *Sep Purif Technol*, 2022,289:120787.
- [11] Yan Z, Chen X, Chang H, *et al.* Feasibility of replacing proton exchange membranes with pressure-driven membranes in membrane electrochemical reactors for high salinity organic wastewater treatment[J]. *Water Res*, 2024, 254:121340.
- [12] Giannakis S, Lin K A, Ghanbari F. A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs)[J]. *Chem Eng J*, 2021, 406:127083.
- [13] Ji B, Bilal Asif M, Zhang Z. Photothermally-activated peroxymonosulfate (PMS) pretreatment for fouling alleviation of membrane distillation of surface water: Performance and mechanism[J]. *Sep Purif Technol*, 2023,309:123043.
- [14] Asif M B, Ji B, Maqbool T, *et al.* Algogenic organic matter fouling alleviation in membrane distillation by peroxymonosulfate (PMS): Role of PMS concentration and activation temperature [J]. *Desalination*, 2021,516:115225.
- [15] Lou M, Li J, Zhu X, *et al.* Difunctional MOF-wrapped graphene membranes for efficient photothermal membrane distillation and VOCs interception[J]. *J Membr Sci*, 2023,676:121592.
- [16] Yan Z, Chen X, Bao S, *et al.* Integration of in situ Fenton-like self-cleaning and photothermal membrane distillation for wastewater treatment via Co—MoS₂/CNT catalytic membrane [J]. *Sep Purif Technol*, 2022,303:122207.
- [17] Seng R X, Tan L, Lee W P C, *et al.* Nitrogen-doped carbon quantum dots-decorated 2D graphitic carbon nitride as a promising photocatalyst for environmental remediation: A study on the importance of hybridization approach [J]. *J Environ Manag*, 2020, 255: 109936.
- [18] 肖 萍, 肖 峰, 赵锦辉, 等. 采用膜污染指数评估天然有机物在低压超滤膜中的污染行为[J]. *环境科学*, 2012,33(12):4322—4328.
- [19] Nguyen A H, Tobiason J E, Howe K J. Fouling indices for low pressure hollow fiber membrane performance assessment[J]. *Water Res*, 2011,45(8):2627—2637.
- [20] Yan Z, Jiang Y, Chen X, *et al.* Evaluation of applying membrane distillation for landfill leachate treatment [J]. *Desalination*, 2021,520:115358.
- [21] Li B, He X, Wang P, *et al.* Opposite impacts of K⁺ and Ca²⁺ on membrane fouling by humic acid and cleaning process: Evaluation and mechanism investigation[J]. *Water Res*, 2020,183:116006.
- [22] Mi X, Wang P, Xu S, *et al.* Almost 100 % peroxymonosulfate conversion to singlet oxygen on single-atom CoN(2+2) sites[J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2021,60(9):4588—4593.
- [23] Wiszniowski J, Robert D, Surmacz-Gorska J, *et al.* Landfill leachate treatment methods: A review [J]. *Environ chem lett*, 2006,4(1):51—61.
- [24] Zhu R, Diaz A J, Shen Y, *et al.* Mechanism of humic

- acid fouling in a photocatalytic membrane system[J]. *J membr sci*, 2018,563:531—540.
- [25] 姜艳丽. TiO_2/Ti 催化剂改性及光电催化降解水中腐殖酸的研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2007.
- [26] Borisover M, Graber E R. Hydration of natural organic matter: Effect on sorption of organic compounds by humin and humic acid fractions vs original peat material[J]. *Environ Sci Technol*, 2004,38(15):4120—4129.
- [27] Miao R, Li X, Wu Y, *et al.* A comparison of the roles of Ca^{2+} and Mg^{2+} on membrane fouling with humic acid: Are there any differences or similarities? [J]. *J Membr Sci*, 2018,545:81—87.
- [28] Yan Z, Yang H, Qu F, *et al.* Application of membrane distillation to anaerobic digestion effluent treatment: Identifying culprits of membrane fouling and scaling[J]. *Sci Total Environ*, 2019,688:880—889.
- [29] Shao J, Hou J, Song H. Comparison of humic acid rejection and flux decline during filtration with negatively charged and uncharged ultrafiltration membranes[J]. *Water Res (Oxford)*, 2011,45(2):473—482.
- [30] Zhang L, Tang C, Li M, *et al.* Identification of key surfactant in municipal solid waste leachate foaming and its influence mechanism[J]. *Water Res*, 2023, 231:119487.
- [31] 刘锋平, 王占生, 李 薇, 等. 基于三阶段划分的微滤膜污染数学模型[C]//Advances in Communication Technology—2011 3rd World Congress in Applied Computing, Computer Science, and Computer Engineering (ACC 2011), 智能信息技术应用学会, 2011.
- [32] 张月苗, 冉茂贵, 刘 畅. 膜蒸馏污水处理过程中的有机膜污染行为机制研究[J]. *广东化工*, 2023, 50(6):63—66.

Study on the application of cobalt-based photo-Fenton distillation membrane to the treatment of actual landfill leachate

LU Zhenyu¹, YANG Qizhen¹, JIANG Yuling²,
QU Fangshu³, YAN Zhongsen¹

(1. College of Civil Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China;

2. Fuzhou Water Group Co. Ltd., Fuzhou 350001, China; 3. College of Civil Engineer,
Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Landfill leachate contains all kinds of harmful substances, which pose a threat to human health and ecological environment. Although membrane distillation (MD) has the advantages of high interception efficiency and low operating pressure, it shows certain potential in the treatment of landfill leachate. However, in the practical application of MD, the membrane complexation fouling caused by organic and inorganic substances reduces the efficiency of water purification, thus limiting its potential application. To solve this problem, this study integrated sulfate radical based advanced oxidation process (SR-AOPs) into MD technology to enhance the control of membrane fouling. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{NCDs}/\text{PVDF}$ (CN-PVDF) photo-Fenton distillation membrane was synthesized by direct hydrothermal method combined with vacuum filtration, and it was first used in direct contact membrane distillation (DCMD) to treat landfill leachate. Under visible light irradiation of 1.9 kW/m^2 and activation of 20 mmol/L peroxymonosate (PMS), which could alleviate membrane fouling during DCMD treatment of actual landfill leachate wastewater, and reduce the deposition of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and organic matter on the membrane surface during water production. In addition, CN-PVDF membrane can realize the self-cleaning effect of photo-Fenton, and the specific flux of CN-PVDF membrane can recover significantly from 0.449 to 0.928 after cleaning. In conclusion, this study proposes an innovative method to improve the anti-pollution ability of MD membranes.

Key words: membrane distillation; landfill leachate; light-Fenton; membrane fouling; self-cleaning