

气隙式膜蒸馏处理垃圾渗滤液膜浓缩液

杜永亮^{1,2}, 李郑宇¹, 刘 博³, 宋 阳³, 何少林³, 张光远¹, 苑宏英^{1,2*}

1. 天津城建大学 环境与市政工程学院 天津市水质科学与技术重点实验室, 天津 300384;
2. 基础设施防护和环境绿色生物科技国际联合研究中心, 天津 300384;
3. 中国石油规划总院, 北京 100089)

摘要: 采用反渗透技术处理垃圾渗滤液过程中会产生大量的垃圾渗滤液膜浓缩液(LLMC), 其具有盐浓度高、难处理和环境风险大的特点。本研究采用气隙式膜蒸馏(AGMD)对采自某生活垃圾填埋场的LLMC进行浓缩处理, 考察了AGMD的性能, 并探究深度浓缩过程中其对污染物的截留能力。结果表明, 料液温度升高可显著提升AGMD性能, 当料液温度由40℃增加到60℃, 使用0.45 μm疏水膜AGMD的通量和造水比分别提高112.04%和33.33%。膜组件结构和膜材料对AGMD性能也有重要影响, 采用1 mm气隙宽度和0.45 μm疏水膜的AGMD性能最佳。在LLMC深度浓缩处理过程中, AGMD性能较为稳定, 其对除氨氮外各污染物截留率均达到99%以上, 当浓缩系数为5时未出现显著的膜污染和膜润湿现象。可见, AGMD技术能够应用于LLMC深度浓缩处理领域。

关键词: 垃圾渗滤液; 气隙式膜蒸馏; 深度浓缩; 膜通量; 浓缩系数

中图分类号: TQ319 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)06-0126-13

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.06.014

垃圾填埋场作为生活垃圾无害化处理方式之一, 在运行和封场后会持续产生大量的垃圾渗滤液^[1]。垃圾渗滤液的成分复杂, 并随垃圾种类、地理环境、气候和填埋时间等因素不断变化^[2], 通常含有大量的重金属、可溶性和外源性有机物、无机污染物以及多环芳烃等, 且可生化程度低^[3]。若垃圾渗滤液被释放到环境中将造成大规模土壤、地下水和地表水污染, 所含的有毒有害物质会在食物链中不断积累, 最终将会影响人类健康^[4]。

常用的垃圾渗滤液处理方法包括^[5-6]: 活性炭吸附^[7]、絮凝^[8]、序批式活性污泥法(SBR)^[7]、膜生物

反应器(MBR)^[9]、高级氧化技术(Fenton^[10-11]、臭氧氧化^[12]、光催化^[13])、电化学法^[14-16]、膜处理法[纳滤(NF)^[17]、反渗透(RO)^[18]、膜蒸馏(MD)^[10,19-20]]。由于垃圾渗滤液中污染物的成分复杂且浓度高, 常需采用多种技术组合来达到高效处理的目的^[21]。物化法一般作为前段工艺, 起预处理作用^[18]。生物法包含好氧生物法和厌氧生物法, 其主要作用是去除有机污染物, 包含SBR^[7]、MBR^[9]、厌氧移动床生物膜反应器^[22]、好氧颗粒污泥法^[23]和活性污泥法^[24]等。膜处理法一般作为主要处理工艺或深度处理工艺使用, 其中纳滤/反渗透(NF/RO)是目前

收稿日期: 2025-05-25; 修改稿收到日期: 2025-09-08

基金项目: 国家重点研发计划“政府间国际创新合作”专项项目(2019YFE0122400); 中国石油天然气股份有限公司规划总院管理决策支持项目[集团公司取用水管理技术支持(JH2025-010)]

第一作者简介: 杜永亮(1985-), 男, 山西吕梁人, 博士, 讲师, 研究方向为污水污泥处理、固废资源化处置。* 通讯作者, E-mail: yuanhy_00@163.com

引用本文: 杜永亮, 李郑宇, 刘 博, 等. 气隙式膜蒸馏处理垃圾渗滤液膜浓缩液[J]. 膜科学与技术, 2025, 45(6): 126-137, 154.

Citation: Du Y L, Li Z Y, Liu B, et al. Air gap membrane distillation for treating landfill leachate membrane concentrate [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(6): 126-137, 154.

最为成熟的垃圾渗滤液膜处理技术。通常 RO 工艺的水回收率为 75%~85%^[25],在处理垃圾渗滤液过程中会产生 25%左右的膜浓缩液(LLMC)^[26]。LLMC 中的污染物浓度比原始垃圾渗滤液更高,对环境和人体的潜在危害也更大^[27]。如果从提高 RO 回收率的角度减少 LLMC 的生成,则需要施加更高的操作压力,这将会导致 RO 能耗大幅增加及造成更严重的膜污染和结垢现象,进而对膜和膜组件的结构也有更高的要求。因此亟需一种深度浓缩技术对 LLMC 进行进一步减量化处理。

MD 是一种由温差驱动的新型膜分离技术,料液中的水蒸发为水蒸气后在温差引起的蒸汽压差推动下穿过疏水膜膜孔,进入冷凝侧并在冷凝板上冷凝为产水,料液中的污染物则被截留在热侧,从而实现混合物的分离与浓缩^[28]。膜蒸馏的基本形式包括:直接接触膜蒸馏(DCMD)、气隙式膜蒸馏(AGMD)、气扫式膜蒸馏(SWMD)和真空式膜蒸馏(VMD)。

与传统脱盐技术相比,MD 具有截留率高、水回收率高、操作条件温和、低浓度敏感度、可以避免腐蚀等技术优势,在海水淡化^[29-31]、资源回收^[32-35]以及废水处理^[36-39]等方面有很好的应用潜力。Zhou 等^[40]用正渗透(FO)和 DCMD 耦合的 FO-DCMD 处理垃圾渗滤液,FO-DCMD 对盐和 TOC 去除率分别为 96%和 98%,且能完全去除氨氮以及各种重金属离子;Zhang 等^[41]使用 FO-DCMD 处理垃圾渗滤液时能得到 99%的污染物去除率;Yang 等^[19]使用一体化两段膜蒸馏(ITMD)处理垃圾渗滤液,在不同进料 pH 值下 ITMD 对垃圾渗滤液中各类污

染物的去除率均高于 99.8%;Yan 等^[42]将膜电化学反应器(MER)和 DCMD 耦合用于控制膜污染和资源回收,比 DCMD 具有更强的抗污染和抗湿润能力,对多种污染物的去除率提高 40%以上,可回收垃圾渗滤液中 31%的氨氮和 48%的腐殖质;Qi 等^[43]使用 VMD 处理 LLMC,结果表明当温度为 75~80 °C 时能获得较为理想的膜通量和产水回收率,但料液温度升高在提高膜通量的同时会使膜污染更严重。

在 MD 应用中,低热效率导致的产水成本升高通常是制约 MD 发展的重要原因。其中,AGMD 作为一种高热效率的膜蒸馏形式,其节能优势较为显著^[44],展现出良好的应用潜力。目前使用 MD 浓缩处理垃圾渗滤液的研究主要集中在 DCMD 和 VMD 上,而热效率最高的 AGMD 由于其结构相对复杂以及膜通量低等原因研究相对较少^[45]。

本研究使用自主设计的 AGMD 组件对取自天津某生活垃圾处理厂的 LLMC 进行浓缩处理,通过膜通量(J)、造水比(GOR)和单位能耗(SEC)评价膜组件处理 LLMC 的性能,并通过深度浓缩实验考察 AGMD 在减量处理 LLMC 中性能的稳定性及对污染物的截留能力。

1 材料和方法

1.1 实验装置

AGMD 实验装置流程图见图 1。料液经 0.45 μm 水性膜过滤后在磁力搅拌器(DF-101T-5,深圳市鼎鑫宜实验设备有限公司)中加热,经磁力泵(MP-20RM,上海迈科泵业制造有限公司)加压

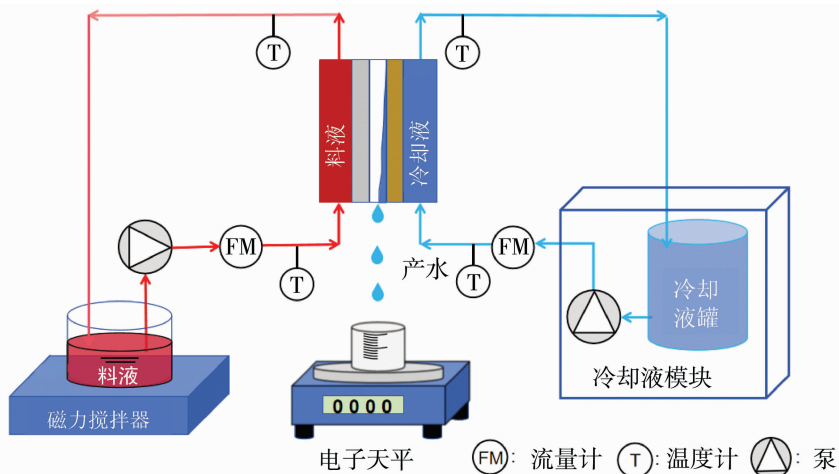


图 1 AGMD 实验装置流程图

Fig. 1 Flow chart of AGMD experimental setup

后输入到 AGMD 膜组件内。膜组件内料液侧与膜直接接触的热料液由于疏水膜对液态水的排斥作用不能透过膜孔,而会在膜孔表面形成的液/气界面上发生蒸发;蒸发后形成的水蒸气在膜两侧的跨膜温差对应的水蒸气分压差所构成的传质驱动力作用下通过膜孔向膜另一侧扩散;当水蒸气进一步在气隙内扩散并到达冷凝板表面时,在低温冷凝板表面凝结为液态水;形成的产水顺着冷凝板流下,通过气隙内的产水流道排出膜组件后被收集;水蒸气凝结释放的潜热通过冷凝板热传导作用被冷却液移出膜组件。分别用电子天平称量和电导率仪(DDSJ-319,上海仪电科学仪器股份有限公司)测量产水的质量和电导率,待系统稳定后每 10 min 计数一次。膜组件的料液和冷却液进出口分别设置温度检测元件,进口处用转子流量计分别测量进入膜组件的料液和冷却液流量。

1.2 膜和膜组件

AGMD 膜组件的结构详见图 2,其中气隙宽度由膜与冷凝板间增设的垫片控制。AGMD 膜组件整体尺寸为 120 mm×100 mm×40 mm(不含硅胶垫片厚度),有效膜面积为 2 704 mm²。实验用膜均购自上海名列新材料公司,膜 a 和膜 b 为疏水膜,膜 c 为疏水疏油膜,三种膜的性能参数见表 1。

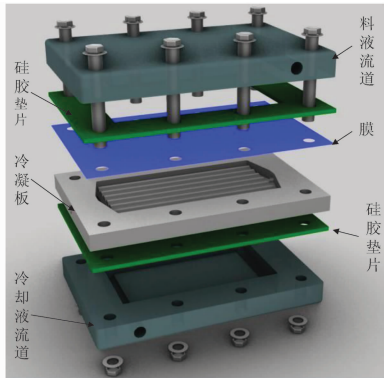


图 2 平板式 AGMD 膜组件结构示意图
Fig. 2 Structural schematic of the plate-type AGMD membrane module

1.3 分析与表征

LLMC 采自己封场的天津市某生活垃圾卫生填埋场。垃圾渗滤液处理工艺采用 NF/RO 技术,所取 LLMC 为 RO 处理过程中产生的膜滤浓缩液,LLMC 中的污染物特性及分析方法见表 2。

扫描电子显微镜(SEM)用于观察膜表面及断

面的微观形貌特征,X 射线能谱仪(EDS)用于分析膜表面的化学元素组成。使用 SEM-EDS(TESCAN MIRA LMS,捷克)分析表征。

表 1 膜的性能参数

Table 1 Performance parameters of membrane

膜	a	b	c
类型	疏水膜	疏水膜	双疏膜
材料	PTFE/PET	PTFE/PET	PTFE/PET
水接触角(WCA)/(°)	143±5	143±5	143±5
孔隙/%	75±5	75±5	70.31
平均膜孔径/μm	0.45	0.22	0.22
首次泡点压力/MPa	0.07	0.10	0.10
抗油等级	—	—	AATCC118-Grade 4
厚度/μm	160~200	160~200	250
颜色	白色	白色	白色

表 2 LLMC 中的污染物特性

Table 2 Characteristics of pollutants in LLMC

项目	含量	检测方法
COD _{Cr} /(mg·L ⁻¹)	1 851.15	快速消解法
NH ₄ ⁺ -N/(mg·L ⁻¹)	19.36	纳氏试剂比色法
pH	8.61	pH 计
电导率/(μS·cm ⁻¹)	16 260	电导率仪
TDS/(mg·L ⁻¹)	8 130	电导率仪
Cl ⁻ /(mg·L ⁻¹)	8 400	硝酸银滴定法
SO ₄ ²⁻ /(mg·L ⁻¹)	449	铬酸钡分光光度法
Na ⁺ /(mg·L ⁻¹)	5 070	离子体质谱法
Ca ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	71.3	离子体质谱法
Mg ²⁺ /(mg·L ⁻¹)	247	离子体质谱法

1.4 AGMD 性能指标

膜通量(J)为单位膜面积在单位时间内产生的冷凝水质量,是表征膜组件产水能力的参数,单位为 kg/(m²·h),由式(1)计算^[46]:

$$J = \frac{W}{S \cdot t} \quad (1)$$

式中:W 为产水质量,kg;S 为基于中空纤维膜内径而计算出的有效膜面积,m²;t 为测量时间,h。

造水比(GOR)用来衡量膜蒸馏过程的热效率,由式(2)计算^[46]:

$$GOR = \frac{J \cdot S \cdot \Delta H}{Q_m} = \frac{J \cdot S \cdot \Delta H}{Q \cdot C_p \cdot \Delta T} \quad (2)$$

式中:Q_m 为外部热源提供的热量,kJ/h;C_p 为料液的比热容,kJ/(kg·°C);Q 为料液的循环流量,kg/h;ΔT 为热料液进口温度与冷却液出口温度的温差,°C;ΔH 为热料液的蒸发焓,kJ/kg,用式(3)计

算^[46]:

$$\Delta H = 2\,258.4 + 2.47[373.0 - (T + 273.5)] \quad (3)$$

式中: T 为热料液的平均温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

单位能耗[SEC, (kW·h)/L]指的是系统生产 1 L 水所需要消耗的能量, 由式(4)计算^[46]:

$$\text{SEC} = \frac{Q_m/3\,600}{J/\rho \times A} = \frac{Q \cdot C_p \cdot \Delta T/3\,600}{J/\rho \times A} \quad (4)$$

式中: ρ 为水的密度, 1 kg/L; A 为膜面积, m^2 。

浓缩系数 (CF) 定义为进料侧的初始进料体积与浓缩体积之比^[47], 由式(5)计算。浓缩初始 CF 为 1, 料液浓缩两倍即料液体积为初始料液体积一半时 CF=2, 当 CF 累积到 5 时停止浓缩实验。

$$\text{CF} = \frac{V_0}{V_x} \quad (5)$$

式中: V_0 为料液初始体积, L; V_x 为料液浓缩到 x 倍

后的体积, L。

截留率($R, \%$)是评价 AGMD 对污染物去除能力的重要参数, 由式(6)计算^[48]:

$$R = \left(1 - \frac{m_p}{m_f}\right) \times 100\% \quad (6)$$

式中: m_p 和 m_f 分别为产水和料液中污染物的含量, mg/L。

2 结果与讨论

2.1 AGMD 处理 LLMC 的性能

2.1.1 料液温度的影响

分别采用 0.45 μm 疏水膜(a)、0.22 μm 疏水膜(b)、0.22 μm 双疏膜(c), 料液和冷却液的流量为 12 L/h(下同), 气隙宽度为 1 mm, 当冷却液温度为 7 $^{\circ}\text{C}$ 时, 不同料液温度下 AGMD 膜组件的性能变化见图 3。

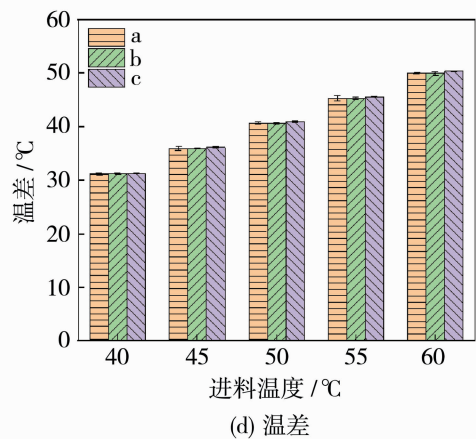
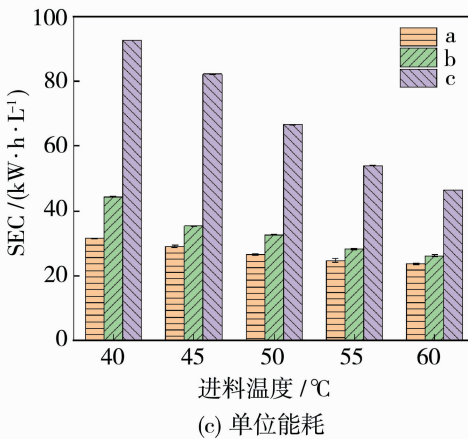
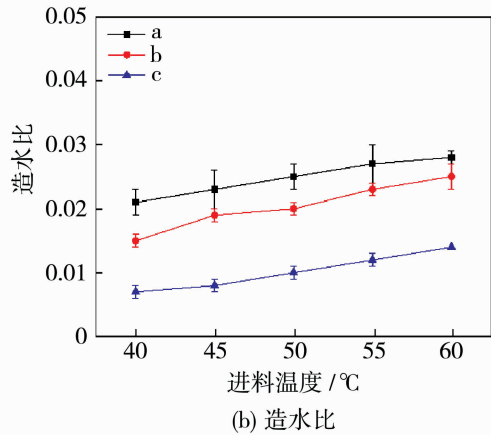
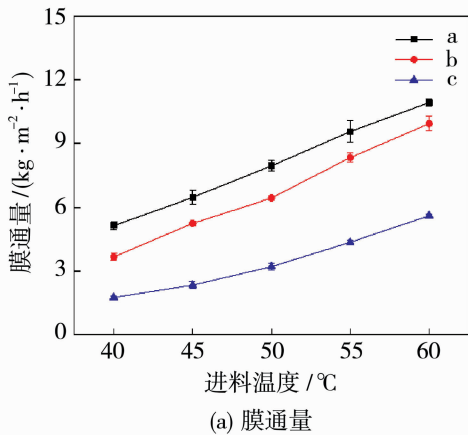


图 3 料液温度对 AGMD 性能的影响

Fig. 3 Influence of feed liquid temperature on AGMD performance

如图 3 所示, 在对 LLMC 进行膜蒸馏过程中, 采用 0.45 μm 疏水膜(膜 a)膜组件的 AGMD 性能

最优, 其次为 0.22 μm 疏水膜(膜 b)和 0.22 μm 双疏膜(膜 c), 且三种膜对应的膜通量和造水比均随

料液温度升高呈上升趋势,而单位能耗均随料液温度升高而下降。当料液温度从 40 °C 升高到 60 °C 时,膜 a、b 和 c 对应的 AGMD 膜组件的膜通量分别从 5.15、3.67 和 1.76 kg/(m² · h) 升高到 10.92、9.93、5.61 kg/(m² · h) [图 3(a)],造水比从 0.021、0.015 和 0.007 升高到 0.028、0.024 和 0.014 [图 3(b)],而单位能耗则由 31.61、44.51 和 92.67 (kW · h)/L 降低到 23.75、26.20 和 46.55 (kW · h)/L [图 3(c)]。与已有文献报道^[49]相比,本研究中的膜通量值与文献报道值较为相近,而造水比值则相对偏小。由式(2)可知,造水比与有效膜面积和温差(ΔT)有关,由于本研究所使用的 AGMD 膜组件的有效膜面积仅为 0.0027 m² 且未考虑冷凝液热回收,因此在膜面积较小和温差较大的情况下,导致 AGMD 的造水比相对偏小。

基于 Antonie 方程,蒸气压随着进料温度的升高呈指数级增加,膜两侧的蒸气压差增加使得传质驱动力增大,同时料液温度升高还会使料液黏度和

边界层厚度降低,削弱温度极化现象,导致膜通量显著上升^[50-51]。在冷却液进口温度不变的情况下,料液温度上升引起料液进口温度与冷却液出口温度间的温差相应上升 [图 3(d)],在料液流量不变的情况下温差上升对应的外部热源提供的热量 (Q_m) 也同样增加。造水比主要与膜通量和外部热源提供的热量相关^[52],由于膜通量在料液温度上升时的提升效果更为显著,即膜通量的增幅大于外部热源提供的热量,进而出现造水比随料液进料温度升高而升高的情况^[53]。同样在膜通量的上升幅度比温差更为显著的情况下,SEC 出现随料液温度升高而降低的趋势。由式(4)可知,SEC 指的是单位产水需要的热量,SEC 降低说明在高料液温度情况下 AGMD 的单位能耗更低。

2.1.2 冷却液温度的影响

在料液温度 60 °C 和气隙宽度为 1 mm 条件下,改变冷却液温度,AGMD 的性能变化见图 4。

如图 4 所示,三种膜对应的膜通量和单位能耗

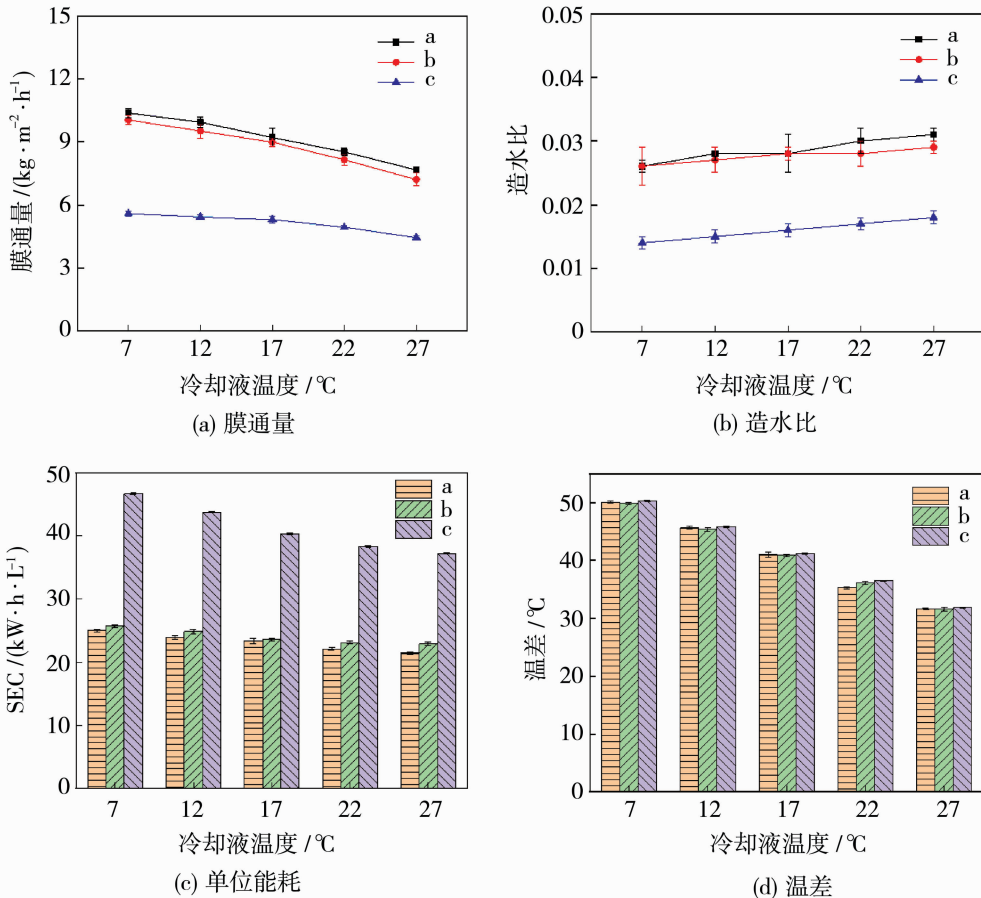


图 4 冷却液温度对 AGMD 性能的影响

Fig. 4 Influence of coolant temperature on AGMD performance

均随冷却液温度升高呈下降趋势,造水比随冷却液温度升高而上升。当冷却液温度从 7 °C 升高到 27 °C 时,膜 a、b 和 c 对应膜组件的膜通量分别从 10.37、10.04 和 5.59 kg/(m² · h) 下降到 7.66、7.20、4.45 kg/(m² · h),造水比从 0.026、0.026 和 0.014 升高到 0.031、0.029 和 0.018,而单位能耗则由 25.04、25.75 和 46.47 (kW · h)/L 降低到 21.43、22.90 和 37.18 (kW · h)/L。

冷却液温度升高会导致膜两侧的跨膜温差减小,进而传质驱动力下降会导致膜通量下降。在料液温度不变的情况下,冷却液温度升高使得温差减小[图 4(d)]。与膜通量相比,由于温差的下降幅度更大,因此出现造水比随冷却液温度升高而上升和单位能耗随冷却液温度升高而下降的现象^[54]。这说明适当提高冷却液的温度可以在一定程度上提高膜组件的热量利用率和降低单位能耗。然而过高的冷却液温度会引起膜通量显著下降,不利于维持高效的膜蒸馏过程。

与进料温度的影响相比,AGMD 的膜通量和造水比对冷却液温度的敏感度不高。例如,当使用膜 a 时,料液温度从 40 °C 升高到 60 °C 时膜通量上升 112.04% 和造水比上升 33.33%,而冷却液温度从 27 °C 降低到 7 °C 时,膜通量仅上升 35.38% 和造水比下降 19.23%。降低冷却液温度,AGMD 的膜通量增加的同时热量利用率也会略微下降。相反,提高进料温度不仅会使 AGMD 膜通量显著增加,还会提升热量利用率。因此,提高进料温度比降低冷却液温度在提升 AGMD 性能方面更为有效。

2.1.3 气隙宽度的影响

在料液温度为 60 °C 和冷却液温度为 7 °C 条件下,不同气隙宽度 AGMD 的性能见图 5。

如图 5 所示,膜通量和造水比均随气隙宽度的增大而减小,单位能耗和温差则随气隙宽度的增大而升高。当 AGMD 的气隙宽度由 1 mm 增大到 4 mm 时,膜 a、b 和 c 的膜通量分别从 10.28、9.96 和 5.43 kg/(m² · h) 下降到 4.75、3.96 和 3.18 kg/(m² · h),造

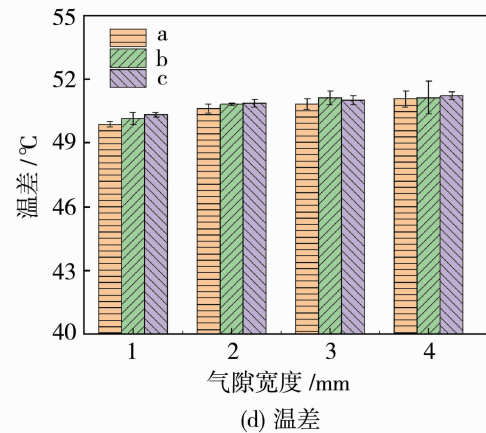
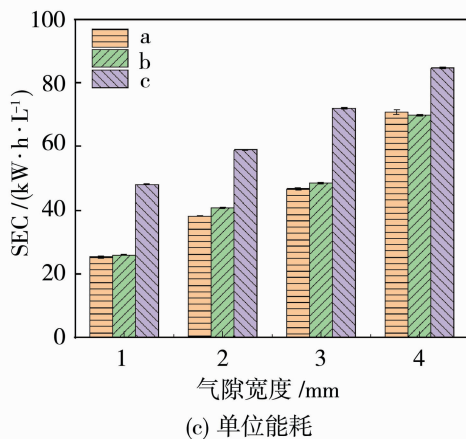
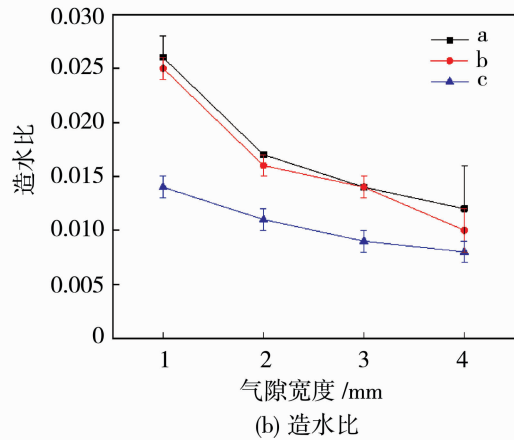
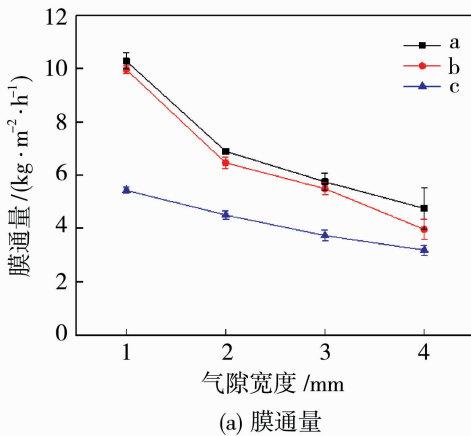


图 5 气隙宽度对 AGMD 性能的影响

Fig. 5 Influence of air gap width on AGMD performance

水比从 0.026、0.025 和 0.014 下降到 0.012、0.010 和 0.008,而单位能耗则由 25.34、25.95 和 48.11 (kW·h)/L 升高到 70.86、69.83 和 84.69 (kW·h)/L。

AGMD 的传质阻力主要由跨膜阻力和气隙阻力组成,跨膜阻力由膜本身的性质决定,气隙阻力由气隙中的气体性质、流态以及扩散路径长度决定。扩散路径长度是影响 AGMD 性能的一个重要因素,扩散路径长度由膜的厚度和气隙宽度组成,当膜厚度一定时,气隙宽度是决定扩散路径长度最主要的因素^[55],当气隙宽度远大于膜厚度时扩散路径长度可近似等于气隙宽度。

当气隙宽度增加时,气隙阻力增大且温度梯度减小,膜通量减小,这种情况是不利于 AGMD 传质和传热的^[56],使得 AGMD 的膜通量降低和能耗增加。从图 5(c)和 5(d)中可以看出,单位能耗随气隙宽度变大而增加,而温差几乎没有变化。这是因为 AGMD 膜组件中气隙的隔绝作用导致料液和冷却液本体的温度并没有明显的变化,即外部输入 AGMD 的能量基本不变。由于气隙宽度的增加导致造水比降低,在热效率下降的情况下,单位产水需要输入更多热量,进而引起单位能耗增加。因此,在 LLMC 浓缩过程中,AGMD 应在尽可能小的气隙宽度下操作,这样膜组件更加紧凑,并且可以在取得较高膜通量的同时实现高的热量利用效率。

2.1.4 膜参数的影响

从图 3~图 5 可以看出,对于相同的膜材料,膜 a 整体上比膜 b 具有更高的膜通量和造水比,且单位能耗更低。这是因为膜 a 具有较大的孔径,在 AGMD 过程中,较大的孔径更有利于蒸气的扩散,

进而使膜通量升高。较大的孔径意味着被存留在膜孔空腔中的空气更多,空气的热导率[0.026 9 W/(m·K)]比膜基质 PTFE 的热导率[0.25 W/(m·K)]低了约一个数量级,因此膜基质和气隙的综合热导率降低使 AGMD 过程的热效率升高。需要注意的是,膜孔径增大虽然会使得 AGMD 的膜通量增加,但为了避免膜孔被润湿,所用膜材料需要具备足够高的液体进入压力(LEP)。

膜 c 为双疏膜,与相同膜孔径的疏水膜 b 相比,其表面经进一步改性后,膜厚度由 160~200 μm 增大至 250 μm。在相同的实验条件下,膜厚度增加会使得跨膜扩散路径增大,而跨膜阻力增大进一步使得膜 c 对应的 AGMD 传质阻力增大,最终导致使用膜 c 的 AGMD 性能低于膜 b。但由于膜 c 同时具备疏水性和疏油性,能够有效抵抗污染物附着,其对比膜 a 和 b 在抗污染和抗湿润性上有明显的优势。

2.2 垃圾渗滤液浓缩研究

料液浓缩过程中溶质浓度增加会引起水蒸气分压下降,进而导致膜通量下降,同时污染物浓度增加增大膜污染风险,为考察在 LLMC 深度浓缩处理过程中 AGMD 性能的稳定性和对污染物的截留能力,在料液温度 60 °C、冷却液温度 7 °C 和气隙宽度 1 mm 的条件下选用膜 c 进行 LLMC 深度浓缩,浓缩实验间断进行,每天运行 8 h。

原料液被浓缩为 2 倍、3 倍、4 倍和 5 倍时对应的 AGMD 累计运行时间分别为 15、21、24 和 26 h。如图 6 所示,在 LLMC 深度浓缩过程中,随着浓缩倍数的增加,膜通量和造水比均出现一定程度的下降。当 CF 为 5 时,膜通量从最初的 6.11 下降至

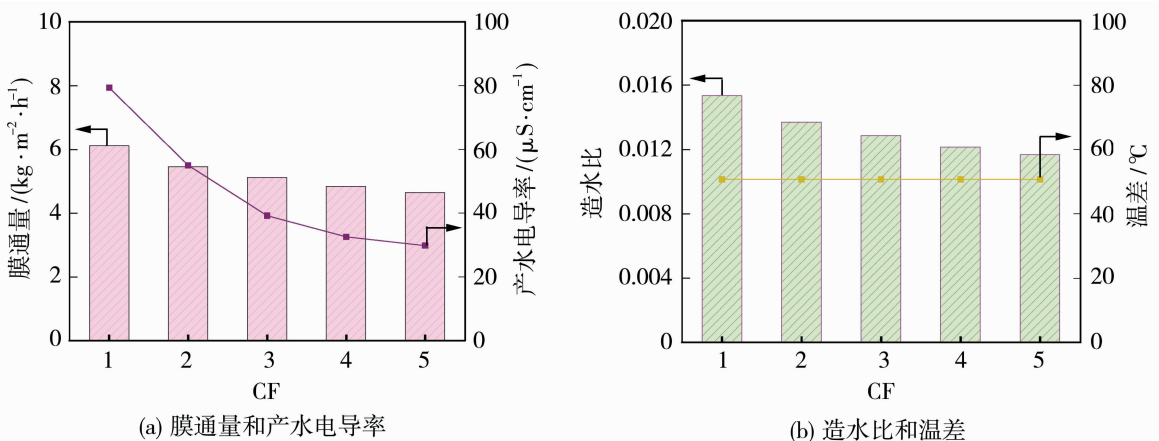


图 6 LLMC 浓缩过程中 AGMD 性能

Fig. 6 AGMD performance during LLMC concentration process

4.64 kg/(m²·h),造水比则从0.015下降到0.012。

LLMC深度浓缩持续时间较长,间断操作中装置重新启动初期膜通量出现轻微波动,并随后趋于稳定。这是由于膜蒸馏装置停止运行期间,部分污染物从膜表面剥落,并且膜本身还会出现热胀冷缩

现象,将引起膜组件性能变动^[57]。LLMC的含盐量高,而且在浓缩过程中含盐量还会显著提升,在膜表面蒸发过程中出现的无机盐结晶沉积现象会进一步影响膜组件性能。为进一步探究盐分波动对LLMC浓缩过程的影响,对原膜和不同CF对应的膜面微观形貌特征和元素组成进行表征分析(见图7)。

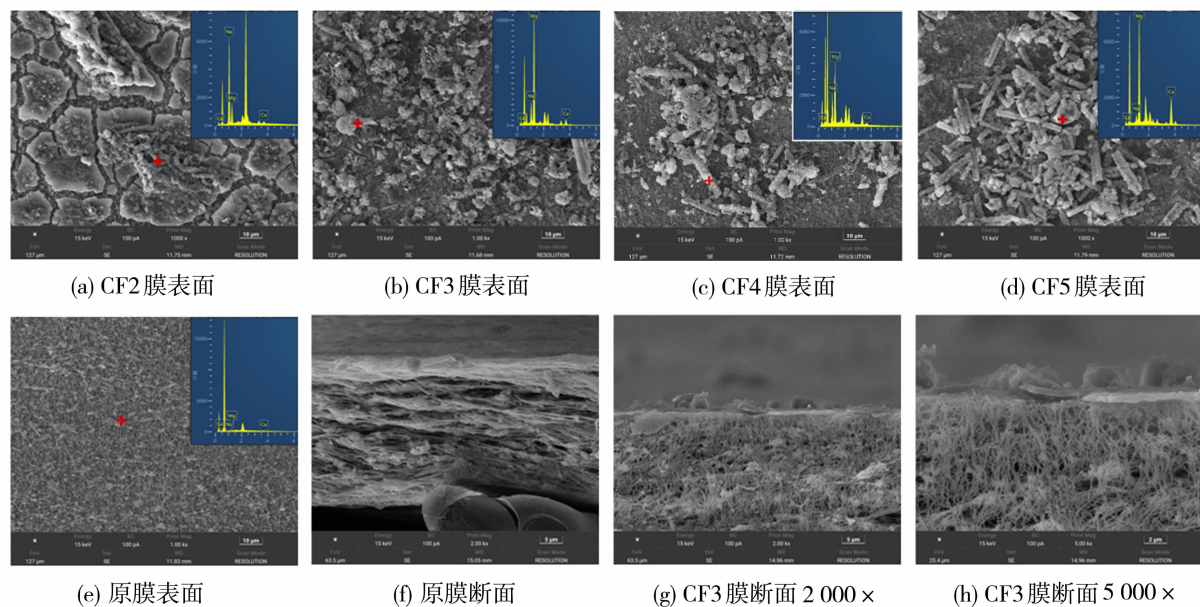


图7 膜表面SEM-EDS分析和断面SEM分析

Fig. 7 SEM-EDS analysis of membrane surfaces and SEM analysis of membrane cross-section

如图7(e)所示,原膜表面呈现典型的多孔网状结构,膜孔清晰且无污染物附着。从图7(a)~7(d)可以看出,在浓缩过程中膜表面出现了污染物沉积和结晶物,并随着CF增大,膜表面的沉积物逐渐增多。EDS分析显示CF为2时膜表面的沉积物成分以钠盐为主,同时伴有少部分镁盐和钙盐。这是由于LLMC中Na⁺含量最高,浓缩过程中随着水分蒸发钠盐先析出。当CF增大后浓缩过程中析出的无机盐进一步增多,膜表面沉积物的元素组成出现明显变化,镁盐成为主导成分,其次是钠盐和钙盐。这一变化反映在膜表面的微观形貌特征上为膜表面的无机盐沉积物显著增多,当CF为5时膜表面几乎被污染物覆盖。图7(g)和7(h)为不同倍数下膜断面图,与原膜断面[图7(f)]相比,可以清晰地看到膜表面出现的污染物沉积层和无机盐结晶物,而污染物沉积层下方仍为典型的多孔网状结构,这说明LLMC浓缩过程中膜污染主要为膜表面的无机污染现象。

LLMC本身具有污染物浓度高的特点,在浓缩

过程中CF由1增加到5时,污染物浓度相当于增加了4倍。料液中溶质浓度增加会引起水蒸气分压降低,而膜两侧水蒸气压差降低又会导致AGMD的传质驱动力下降,进而引起膜通量下降。同时,LLMC深度浓缩过程中,随着运行时间增加和浓缩系数增大,原料液中的污染物浓度进一步提高,膜表面出现的无机盐结晶沉积现象会导致部分膜孔被堵塞^[58-59],这种膜表面出现的无机污染现象会一定程度上增大跨膜传质阻力,进而使得膜通量逐渐降低。由图6(b)可知在LLMC浓缩过程中温差几乎没有变化,因此在膜通量降低的情况下,造水比也相应降低。从图6(a)可以看出,产水电导率保持在80 μS/cm以下,并随浓缩系数和运行时间的增大而逐渐减小,结合图7可知在LLMC浓缩过程中膜表面受到一定的无机污染,但未出现膜润湿现象^[60]。

深度处理LLMC过程中对各阶段的产水水质进行检测,各污染物截留率随浓缩倍数增加的变化情况见图8。由图8可以看出,当CF增加到5的过程中,除氨氮外各种污染物的截留率均保持在99%

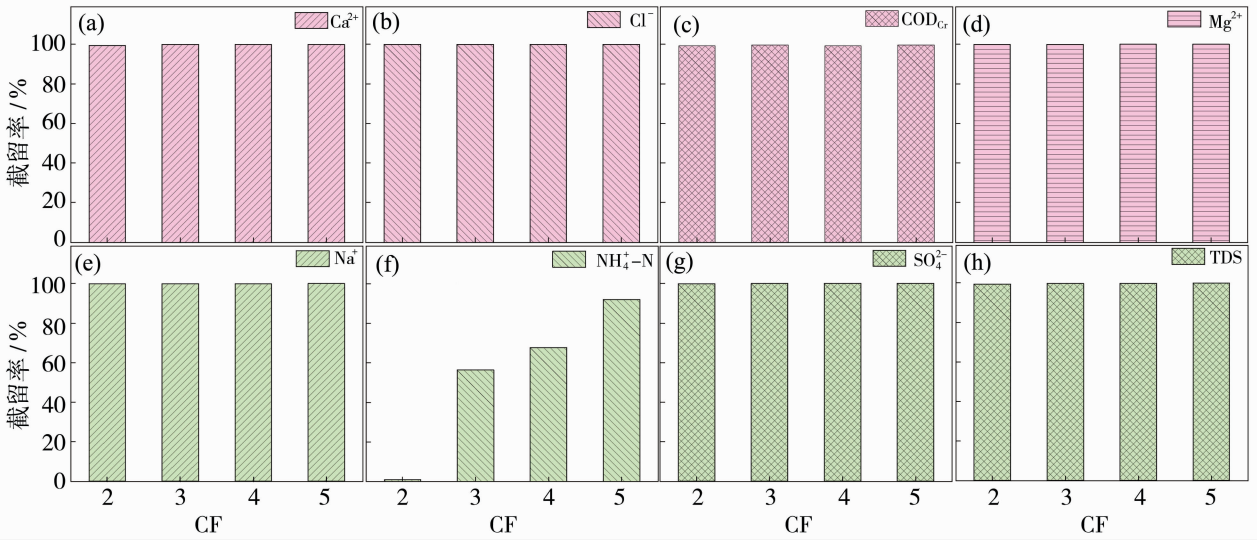


图 8 LLMC 浓缩过程中的污染物截留率

Fig. 8 Pollutant rejection rate during LLMC concentration process

以上,这说明 AGMD 对 LLMC 中除氨氮外的污染物具有较好的截留效果。如图 8(f)所示,当 CF 为 2 时氨氮截留率仅有 0.86%,在进一步浓缩过程中氨氮截留率显著提高,当 CF 为 5 时氨氮截留率提高至 92.01%。垃圾渗滤液中的氨氮是以游离氨为主,游离氨在碱性环境下通过氨化反应生成氨并和水结合成氨水,氨水本身不稳定且在高温下容易分解成氨气,氨气在膜蒸馏过程中会通过膜孔进入到产水侧^[61],因此在 LLMC 浓缩初期产水中氨氮浓度相对较高,对应的氨氮截留率相对较低^[62]。在进一步浓缩过程中,LLMC 中游离氨浓度随着氨气持续挥发逐渐降低,随水蒸气通过膜孔进入产水中的氨气也相应显著减少,当 CF 为 5 时,产水中氨氮浓度仅为 5.951 mg/L。这也是引起 LLMC 深度浓缩过程产水电导率逐渐降低[见图 6(a)]的主要原因。

3 结论

本研究利用 AGMD 技术浓缩处理 LLMC,探讨了主要工艺参数对 AGMD 膜组件性能的影响,并进一步考察了 LLMC 深度浓缩过程中 AGMD 膜组件性能的稳定性以及其对污染物的截留能力。得出主要结论如下:

- 1) 与冷却液温度相比,料液温度对 AGMD 性能的影响更为显著,料液温度升高可显著提升膜组件的通量和热效率,并同时降低单位能耗。
- 2) 膜组件气隙宽度增大会导致膜通量下降和

能耗升高。在 LLMC 浓缩过程中,AGMD 应在较小的气隙宽度下操作,这样膜组件更加紧凑且性能更优。

3) 在深度浓缩处理 LLMC 过程中 AGMD 膜组件性能较为稳定,在膜表面出现无机盐结晶沉积的情况下,当浓缩系数为 5 时未出现膜润湿现象。

4) LLMC 深度浓缩过程中的产水水质较好,AGMD 膜组件对除氨氮外各污染物的截留率均维持在 99% 以上,这一结果表明,AGMD 技术在 LLMC 深度浓缩处理领域具备实际应用可行性。

参考文献:

- [1] Luo H, Zeng Y, Cheng Y, *et al.* Recent advances in municipal landfill leachate: A review focusing on its characteristics, treatment, and toxicity assessment[J]. *Sci Total Environ*, 2020, 703: 135468.
- [2] Martins Dos Santos J, Amaral L, Martinho G. Effects of landfill age, climate, and size on leachate from urban waste landfills in Portugal: A statistics and machine learning analysis[J]. *Waste Manag*, 2023, 172: 192-207.
- [3] Abdel-Shafy H, Ibrahim A, Al-Sulaiman A, *et al.* Landfill leachate: Sources, nature, organic composition, and treatment: An environmental overview[J]. *Ain Shams Eng J*, 2024, 15(1): 102293.
- [4] Gupta S, Raju N. Potential environmental pollution study by leachate generation and health risk assessment in the vicinity of bandhwari landfill disposal site,

- National Capital Region, India[J]. *Groundw Sustain Dev*, 2023, 23: 101032.
- [5] Dhamsaniya M, Sojitra D, Modi H, *et al.* A review of the techniques for treating the landfill leachate [J]. *Mater Today: Proc*, 2023, 77: 358-364.
- [6] Nath A, Debnath A. A short review on landfill leachate treatment technologies[J]. *Mater Today: Proc*, 2022, 67: 1290-1297.
- [7] Verma M, Chakraborty S, Kumari S, *et al.* Co-treatment of stabilized landfill leachate and municipal wastewater in a granular activated carbon-sequencing batch reactor (GAC-SBR) [J]. *Process Saf Environ Prot*, 2023, 174: 424-432.
- [8] Simon S, Suresh B K, Anantha-Singh T S. A sequential aerated electrocoagulation and peroxicoagulation process for the treatment of municipal stabilized landfill leachate by iron and graphite electrodes[J]. *Chemosphere*, 2023, 339: 139692.
- [9] Lindamulla L, Jayawardene N, Wijerathne W, *et al.* Treatment of mature landfill leachate in tropical climate using membrane bioreactors with different configurations[J]. *Chemosphere*, 2022, 307: 136013.
- [10] Zhao Z, Zhang Y, Yu L, *et al.* Fenton pretreatment to mitigate membrane distillation fouling during treatment of landfill leachate membrane concentrate: Performance and mechanism[J]. *Water Res*, 2023, 244: 120517.
- [11] Wei J, Shen W, Liu Y. Facile synthesis of SrWO₄@MIL-88A(Fe) heterojunctions and their deep treatment of dye wastewater and municipal landfill leachate using photo-Fenton technology[J]. *J Ind Eng Chem*, 2023, 120: 103-120.
- [12] Yan Z, Li A, Shim H, *et al.* Effect of ozone pretreatment on biogranulation with partial nitrification-anammox two stages for nitrogen removal from mature landfill leachate[J]. *J Environ Manage*, 2022, 317: 115470.
- [13] Kanmani S, Dileepan A G B. Treatment of landfill leachate using photocatalytic based advanced oxidation process — a critical review[J]. *J Environ Manage*, 2023, 345: 118794.
- [14] Guo Z, Zhang Y, Jia H, *et al.* Electrochemical methods for landfill leachate treatment: A review on electrocoagulation and electrooxidation[J]. *Sci Total Environ*, 2022, 806: 150529.
- [15] Tian Y C, Ji W X, Han Y Z, *et al.* Electrochemical oxidation treatment of reverse osmosis concentrated landfill leachate: Effect of operation parameters and evolution of dissolved organic matter[J]. *Chem Eng J*, 2023, 475: 146120.
- [16] Nidheesh P V, Murshid A, Chanikya P. Combination of electrochemically activated persulfate process and electro-coagulation for the treatment of municipal landfill leachate with low biodegradability[J]. *Chemosphere*, 2023, 338: 139449.
- [17] Ye W, Hong M, Huang X, *et al.* Towards effective recovery of humate as green fertilizer from landfill leachate concentrate by electro-neutral nanofiltration membrane[J]. *Sci Total Environ*, 2023, 896: 165335.
- [18] Alfaia R G D S M, Almeida R D, Nascimento K S, *et al.* Landfill leachate pretreatment effects on nanofiltration and reverse osmosis membrane performance[J]. *Process Saf Environ Prot*, 2023, 172: 273-281.
- [19] Yang H, Liu Q, Shu X, *et al.* Simultaneous ammonium and water recovery from landfill leachate using an integrated two-stage membrane distillation [J]. *Water Res*, 2023, 240: 120080.
- [20] Yan Z, Jiang Y, Chen X, *et al.* Evaluation of applying membrane distillation for landfill leachate treatment [J]. *Desalination*, 2021, 520: 115358.
- [21] Keyikoglu R, Karatas O, Rezanian H, *et al.* A review on treatment of membrane concentrates generated from landfill leachate treatment processes [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 259: 118182.
- [22] Song Z, Liao R, Zhang X, *et al.* Simultaneous methanogenesis and denitrification in an anaerobic moving bed biofilm reactor for landfill leachate treatment: Ameliorative effect of rhamnolipids [J]. *Water Res*, 2023, 245: 120646.
- [23] Saxena V, Kumar Padhi S, Kumar Dikshit P, *et al.* Recent developments in landfill leachate treatment: Aerobic granular reactor and its future prospects[J]. *Environ Nanotechnol, Monit Manage*, 2022, 18: 100689.
- [24] Yuan Y, Liu J, Gao B, *et al.* The effect of activated sludge treatment and catalytic ozonation on high concentration of ammonia nitrogen removal from landfill leachate[J]. *Bioresour Technol*, 2022, 361: 127668.
- [25] Camacho L, Dumée L, Zhang J, *et al.* Advances in membrane distillation for water desalination and purification applications[J]. *Water*, 2013, 5(1): 94-196.

- [26] Santos A V, Andrade L H D, Amaral M C S, *et al.* Integration of membrane separation and Fenton processes for sanitary landfill leachate treatment[J]. *Environ Technol*, 2019, 40(22): 2897-2905.
- [27] Yu X, Sui Q, Lyu S, *et al.* Municipal solid waste landfills: an underestimated source of pharmaceutical and personal care products in the water environment [J]. *Environ Sci Technol*, 2020, 54(16): 9757-9768.
- [28] Pei J, Gao S, Sarp S, *et al.* Emerging forward osmosis and membrane distillation for liquid food concentration: a review[J]. *Compr Rev Food Sci Food Saf*, 2021, 20(2): 1910-1936.
- [29] Zhang X, Koirala R, Date A, *et al.* Modelling and simulation of flux prediction and salinity variation in direct contact membrane distillation for seawater desalination and brine treatment [J]. *Desalination*, 2022, 540: 116021.
- [30] Zhang W, Yu S, Zhao H, *et al.* Vacuum membrane distillation for seawater concentrate treatment coupled with microbubble aeration cleaning to alleviate membrane fouling[J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120864.
- [31] Ahmed F E, Lalia B S, Hashaikeh R, *et al.* Intermittent direct joule heating of membrane surface for seawater desalination by air gap membrane distillation[J]. *J Membr Sci*, 2022, 648: 120390.
- [32] Brito F S L, Lebron Y A R, Moravia W G, *et al.* Resource recovery from landfill leachate by two-stage of direct contact membrane distillation [J]. *Desalination*, 2024, 574: 117110.
- [33] Yun T, Kim J, Lee S, *et al.* Application of vacuum membrane distillation process for lithium recovery in spent lithium ion batteries (LIBs) recycling process [J]. *Desalination*, 2023, 565: 116874.
- [34] Mutlu-Salmanli O, Kazak A, Turken T, *et al.* Boron removal and recovery via vacuum assisted air gap membrane distillation-crystallization (VAGMD-C): A pilot-scale study [J]. *Desalination*, 2023, 547: 116229.
- [35] Aquino M, Santoro S, Di Profio G, *et al.* Membrane distillation for separation and recovery of valuable compounds from anaerobic digestates[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 315: 123687.
- [36] Laqbaqi M, Garcia-Payo M C, Khayet M, *et al.* Application of direct contact membrane distillation for textile wastewater treatment and fouling study[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 209: 815-825.
- [37] Nie X, Hu X, Liu C, *et al.* Decontamination of uranium contained low-level radioactive wastewater from UO₂ fuel element industry with vacuum membrane distillation[J]. *Desalination*, 2021, 516: 115226.
- [38] Li S, He Z, Xiao D, *et al.* Study on the treatment of radioactive wastewater by non-contact membrane distillation [J]. *Sep Purif Technol*, 2022, 290: 120766.
- [39] Al-Salmi M, Laqbaqi M, Al-Obaidani S, *et al.* Application of membrane distillation for the treatment of oil field produced water[J]. *Desalination*, 2020, 494: 114678.
- [40] 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.
- [41] Zhang J, Wang D, Chen Y, *et al.* Scaling control of forward osmosis-membrane distillation (FO-MD) integrated process for pre-treated landfill leachate treatment[J]. *Desalination*, 2021, 520: 115342.
- [42] Yan Z, Zhu Z, Chang H, *et al.* Integrated membrane electrochemical reactor-membrane distillation process for enhanced landfill leachate treatment [J]. *Water Res*, 2023, 230: 119559.
- [43] Qi X, Zhang C, Zhang Y. Treatment of landfill leachate RO concentrate by VMD[C]//2015 AASRI International Conference on Circuits and Systems (CAS 2015). Paris; France, 2015.
- [44] 杜永亮, 梁卓彬, 龚耀熙, 等. 气隙式膜蒸馏技术研究现状和应用[J]. *化工进展*, 2024, 43(4): 1655-1666.
- [45] Moreira V R, Raad J V, Lazarini J X, *et al.* Recent progress in membrane distillation configurations powered by renewable energy sources and waste heat [J]. *J Water Process Eng*, 2023, 53: 103816.
- [46] Liu Z, Gao Q, Lu X, *et al.* Experimental study of the optimal vacuum pressure in vacuum assisted air gap membrane distillation process[J]. *Desalination*, 2017, 414: 63-72.
- [47] Liu D, Yusufu K, Yu F, *et al.* Quasi-critical condition to balance the scaling and membrane lifespan tradeoff in hypersaline water concentration[J]. *Water Res*, 2023, 242: 120265.
- [48] Chen Y, Lu K J, Gai W, *et al.* Nanofiltration-inspired janus membranes with simultaneous wetting and fouling resistance for membrane distillation [J].

- Environ Sci Technol, 2021, 55(11): 7654-7664.
- [49] Liu Z, Gao Q, Lu X, *et al.* Study on the performance of double-pipe air gap membrane distillation module [J]. Desalination, 2016, 396: 48-56.
- [50] Janajreh I, El Kadi K, Hashaikheh R, *et al.* Numerical investigation of air gap membrane distillation (AGMD): Seeking optimal performance [J]. Desalination, 2017, 424: 122-130.
- [51] Luo A, Lior N. Study of advancement to higher temperature membrane distillation [J]. Desalination, 2017, 419: 88-100.
- [52] Alkhudhiri A, Darwish N, Hilal N. Membrane distillation: a comprehensive review [J]. Desalination, 2012, 287: 2-18.
- [53] 秦英杰, 刘立强, 何菲, 等. 内部热能回收式多效膜蒸馏用于海水淡化及浓盐水深度浓缩 [J]. 膜科学与技术, 2012, 32(2): 52-58.
- [54] Khalifa A E, Alawad S M, Antar M A. Parallel and series multistage air gap membrane distillation [J]. Desalination, 2017, 417: 69-76.
- [55] Alkhudhiri A, Hilal N. Membrane distillation — Principles, applications, configurations, design, and implementation [M]// Emerging Technologies for Sustainable Desalination Handbook. Elsevier, 2018: 55-106.
- [56] Khayet M, Godino P, Mengual J I. Theory and experiments on sweeping gas membrane distillation [J]. J Membr Sci, 2000, 165(2): 261-272.
- [57] 杨晓宏, 田瑞, 马淑娟, 等. 叠式空气隙膜蒸馏组件膜污染实验研究 [J]. 环境工程学报, 2013, 7(3): 963-968.
- [58] Zhu Z, Xue X, Song M, *et al.* Boosting membrane distillation lifespan: Superhydrophobic micro-nano surface construction and concentrate concentration management [J]. Resour Conserv Recycl, 2024, 202: 107365.
- [59] 王超, 赵一, Mujahid M, 等. 面向膜蒸馏的抗润湿、抗污染、抗结垢新型膜研究进展 [J]. 膜科学与技术, 2024, 44(1): 157-167.
- [60] Jin Y, Ghaffour N. Understanding the effect of membrane interfacial wetting properties on membrane distillation flux [J]. Desalination, 2023, 548: 116260.
- [61] Moradihamedani P. Recent developments in membrane technology for the elimination of ammonia from wastewater: A review [J]. Polym Bull, 2021, 78(9): 5399-5425.
- [62] 叶林雄. 膜蒸馏处理垃圾渗滤液的效能和膜污染特性及其控制 [D]. 广州: 广州大学, 2022.

Air gap membrane distillation for treating landfill leachate membrane concentrate

DU Yongliang^{1,2}, *LI Zhengyu*¹, *LIU Bo*³, *SONG Yang*³,
*HE Shaolin*³, *ZHANG Guangyuan*¹, *YUAN Hongying*^{1,2}

- (1. Tianjin Key Laboratory of Aquatic Science and Technology, School of Environmental and Municipal Engineering, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. International Joint Research Center for Infrastructure Protection and Green Biotechnology in the Environment, Tianjin 300384, China; 3. PetroChina Planning & Engineering Institute, Beijing 100089, China)

Abstract: A large amount of landfill leachate membrane concentrate (LLMC) is generated during the treatment of landfill leachate using reverse osmosis technology, which is characterized by high salt concentration, poor treatability and high environmental risk. In this study, air gap membrane distillation (AGMD) was used to concentrate LLMC extracted from a domestic landfill plant, to investigate the performance of AGMD and the retention capacity of the pollutants in the deep concentration process. The results showed that increasing the feed temperature significantly enhanced the performance of AGMD, and when the feed temperature was increased from 40 °C to 60 °C, the mass flux and gained output ratio of AGMD with 0.45 μm hydrophobic membrane increased by 112.04% and 33.33%, respectively. Membrane

solutions is their low concentration factors, which fail to meet the required feed concentration for subsequent drying and result in high energy costs. This study employed the disk ceramic membrane to concentrate soybean protein, and compared it with the tubular ceramic membrane. Operating parameters (pore sizes, transmembrane pressures, and rotation speeds) of the disk ceramic membrane and flux recovery performance using different cleaning methods were investigated. Results showed that the tubular ceramic membrane concentrated soybean protein solutions by about 2 times, while the disk ceramic membrane achieved approximately 4 times concentration. The maximum solid content of the concentrated solutions from the tubular ceramic membrane was 9.4%. In comparison, the disk ceramic membrane reached 19.2%. The concentrated solutions of the disk ceramic membrane met feed requirements of subsequent drying. It maintained higher permeation flux and concentration efficiency under optimized conditions (100 nm pore size, 0.2 MPa transmembrane pressure, and ≥ 300 r/min rotation speed). Membrane fouling, caused by the coexistence of saccharides and proteins, was mostly removed through integrated physical and chemical cleaning methods. The formation of melanoidins in the final stage of the Maillard reaction was inhibited by shortening the time and lowering the temperature during alkaline cleaning. The water flux of the disk ceramic membrane was successfully recovered. This study offers a green and highly efficient approach with high concentration factors for non-Newtonian fluids in fields, such as food, beverages, pharmaceuticals, enzymes, fermentation and plant extracts. It also provides cleaning guidance for membrane fouling caused by the coexistence of saccharides and proteins.

Key words: disk ceramic membrane; soybean protein; non-Newtonian fluid; membrane fouling; Maillard reaction

(上接第 137 页)

module structure and membrane material also had a significant impact on AGMD performance, with the best performance when using a hydrophobic membranes with 1 mm gap width and 0.45 μm pore size. During the LLMC deep concentration treatment process, the performance of AGMD was stable, and its rejection rate of all pollutants except ammonia nitrogen reached more than 99%, and there was no significant membrane contamination and membrane wetting when the concentration factor was 5. It can be seen that AGMD technology can be applied in the field of LLMC deep concentration treatment.

Key words: landfill leachate; air gap membrane distillation; deep concentration; permeate flux; concentration factor

热烈祝贺我刊编委中国科学技术大学徐铜文教授当选中国科学院院士!

2025 年 11 月 21 日,中国科学院官网公布 2025 年中国科学院院士增选当选院士名单。我刊编委中国科学技术大学徐铜文教授当选中国科学院院士。

徐铜文教授获得全国五一劳动奖章,担任安徽省化工学会副理事长,享受国务院政府特殊津贴;先后入选教育部“长江学者”特聘教授,国家杰出青年科学基金获得者,国家百千万人才工程,国家重点研发计划首席科学家,英国皇家化学会会士,中国化工学会会士,中国化学会会士;目前担任中国膜工业协会电驱动膜专委会主任,Journal of Membrane Science、Adv Mater Technol 等 10 余种国际英文期刊的编辑/编委及《化工学报》《膜科学与技术》等 4 种国内核心期刊编委,曾担任国家自然科学基金委员会第 13~14 届化学工程学科评审组成员,高等学校应用化学与化工基础教学改革联合协作组成员。

徐铜文教授长期致力于膜化工研究,在离子膜基础研究、产业化及其在储能、氢能和过程工业低碳变革应用方面取得了系统的创造性成果。在《自然》等期刊发表论文 600 余篇,2014~2024 连续十一年入选爱思唯尔高被引作者名单,多次入选美国斯坦福大学和爱思唯尔数据库发布的“全球前 2% 顶尖科学家榜单”(在 2024 年的“终身科学影响力排行榜”中,位居全球化工第 12 位);获授权发明专利 110 件;成果获国家技术发明二等奖 1 项、省部级及行业协会一等奖 7 项。