



文章栏目：水污染防治

DOI 10.12030/j.cjee.201901036

中图分类号 X703

文献标识码 A

朱斯宇, 唐浩, 余健. 氨氮和腐殖酸对膜电容去离子技术去除垃圾渗滤液中无机离子的影响[J]. 环境工程学报, 2019, 13(12): 2816-2826.

ZHU Siyu, TANG Hao, YU Jian. Effect of ammonia-nitrogen and humic acid on inorganic ions removal from landfill leachate by the membrane capacitive deionization technology[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2019, 13(12): 2816-2826.

氨氮和腐殖酸对膜电容去离子技术去除垃圾渗滤液中无机离子的影响

朱斯宇¹, 唐浩², 余健^{1,*}

1. 湖南大学土木工程学院, 长沙 410082

2. 宾夕法尼亚印第安纳大学化学系, 印第安纳郡 15705

第一作者: 朱斯宇(1993—), 男, 硕士研究生。研究方向: 水质净化与水污染控制。E-mail: zsy253733052@qq.com

*通信作者: 余健(1964—), 男, 博士, 教授。研究方向: 水质净化与水污染控制。E-mail: jianyu@hnu.edu.cn

摘要 高浓度氨氮及大量腐殖质的存在一直以来都是膜电容去离子技术(membrane capacitive deionization, MCDI)应用于垃圾渗滤液除盐的重要难题。采用PE离子交换膜作为膜材料,以活性交联碳布(activated carbon cloth, ACC)作为吸附材料组装MCDI装置,并对含有不同浓度梯度的氨氮和腐殖酸的模拟垃圾渗滤液进行吸附除盐实验。结果表明,垃圾渗滤液中氨氮浓度的增加会使MCDI对氨氮的去除量上升,但会导致Na⁺、K⁺和SO₄²⁻的吸附量显著下降,而Cl⁻和NO₃⁻受到的影响较小。较低浓度腐殖酸(0~1 500 mg·L⁻¹)的存在能一定程度促进MCDI对K⁺和NH₄⁺的吸附,但过高的腐殖酸(1 500~2 000 mg·L⁻¹)浓度会导致所有无机离子特别是阴离子吸附量的下降,且腐殖酸的存在也会降低MCDI对所有离子的再吸附效果,减小MCDI的使用寿命。对垃圾渗滤液进行预处理,将氨氮和腐殖酸的浓度降低,有利于提高MCDI的去离子效果。

关键词 膜电容去离子; 垃圾渗滤液; 氨氮; 腐殖酸

垃圾渗滤液是垃圾在填埋和堆放过程中通过淋溶作用形成的污水受重力场作用流动的产物。其中不仅含有大量难以去除的水溶性有机质(dissolved organic mater, DOM),也含有许多高浓度的无机离子。有研究发现,腐殖酸是垃圾渗滤液中DOM的一种主要成分^[1],由高分子的胡敏酸(humic acid, HA)和中等分子的富里酸(fulvic acid, FA)等组成,其难降解性加大了垃圾渗滤液的处理难度^[2-3]。在无机离子中,除有钾离子、钠离子、硫酸根离子、硝酸根离子等离子外,还有高浓度的氨氮存在^[4],由于垃圾渗滤液的长期缺氧环境,其中的氨氮难以被氧化^[5]。反渗透技术(reverse osmosis, RO)一直以来都被证明是一种处理垃圾渗滤液的有效方法^[6],其不仅对有机污染物有着高效的去除率,同时也能够去除绝大多数无机离子^[7]。然而,反渗透进水中高浓度的有机物和无机离子往往会增大反渗透膜的负担,降低其去除效果并减少其使用寿命,大大增加垃圾渗滤液的处理成本。因此,急需新技术对垃圾渗滤液进行预处理,与反渗透技术进行组合,以提高垃圾渗滤液处理的效果。

收稿日期: 2019-01-05; 录用日期: 2019-04-17

基金项目: 湖南创新型省份建设专项经费资助(2019SK2111)

膜电容去离子技术 (membrane capacitive deionization, MCDI) 是一种通过循环充放电过程来实现离子的去除和再生的技术。在充电过程中, 溶液在流经电极时阴阳离子分别在电场力的作用下被不断吸附到阳极和阴极上形成双电层; 在放电过程中, 通过将电极反接或者短接, 阴极和阳极上被吸附的离子又重新脱回到浓水中, 实现阴阳极的再生^[8]。离子交换膜的存在不仅能抑制与膜极性相同的离子被吸附, 从而提高吸附效率, 而且在脱附时极性相反的离子能够得到充分的冲洗, 有效地防止共离子效应^[9], 使得脱附更加充分^[10-11]。相较于 RO 技术来说, MCDI 在无机离子的去除上有着更低的能耗和更好的再生效果^[12-13], 具有作为 RO 技术的预处理工艺的潜力。但在对垃圾渗滤液进行吸附除盐的应用上, MCDI 技术还存在着许多难点。LIU 等^[14]发现腐殖酸会对活性炭造成污染和破坏, 造成电化学氧化并产生二氯乙酸前体物, 进而影响其对无机离子的吸附效果并产生大量污染。FANG 等^[15]发现氨氮会在电容去离子的吸附过程中与其他离子产生竞争关系, 影响其他无机离子的吸附。

目前, MCDI 技术对垃圾渗滤液中无机离子的去除效果的影响因素以及相应的机理的研究还处于空白状态, 这成为 MCDI 技术应用于垃圾渗滤液除盐的巨大阻碍。本研究以垃圾渗滤液中典型的主要无机离子含量为参照进行人工配水, 探讨了不同氨氮和腐殖酸浓度对 MCDI 去除模拟垃圾渗滤液中无机离子的影响。

1 材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂: 硫酸铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 分析纯)、磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 分析纯)、碳酸氢钠 (NaHCO_3 , 分析纯)、氯化钾 (KCl , 分析纯)、硝酸钾 (KNO_3 , 分析纯)、碳酸氢铵 (NH_4HCO_3 , 分析纯)、硫酸钠 (Na_2SO_4 , 分析纯) 和腐殖酸 (分析纯)。

实验仪器: 数显恒温磁力加热搅拌器 (群安实验仪器有限公司, HS-19), 直流稳压电源 (深圳科睿源科技有限公司, KA3010D), 台式可见分光光度计 (哈希 DR3900), 原子吸收光谱仪 (岛津 AA-7000), 离子色谱仪 (瑞士万通, 761Compact IC), pH 计测试仪 (上海越平 PH-3C), 超声波清洗机 (深圳科洁超声科技有限公司, KJ-20AD), 数显电导率仪 (上海越平科学仪器有限公司, DDS-11A)。

1.2 实验装置

装置电极的组成包括: 活性交联碳布 (activated woven carbon cloth, FM10, chemviron carbon cloth division, UK); PE 阴阳离子交换膜 (苯乙烯磺酸型阳离子交换膜, 苯乙烯季铵型阴离子交换膜, 杭州绿合环保有限公司); 泡沫镍 (250 mm×250 mm×0.3 mm); 亚克力板 (250 mm×250 mm×5 mm), 东莞市马良橡塑制品有限公司; 硅胶垫 (250 mm×250 mm×0.2 mm)。实验装置主要由 MCDI 电极、进水槽、蠕动泵、恒压电源和流量计等组成, 如图 1 所示。

1.3 实验方法

为考察氨氮和腐殖酸对模拟垃圾渗滤液中无机离子去除的影响, 实验开始前, 首先采用试剂配制了 9 种 250 mL 的垃圾渗滤液模拟溶液各 3 瓶, 其成分如表 1 所示。实验用水为去离子水。

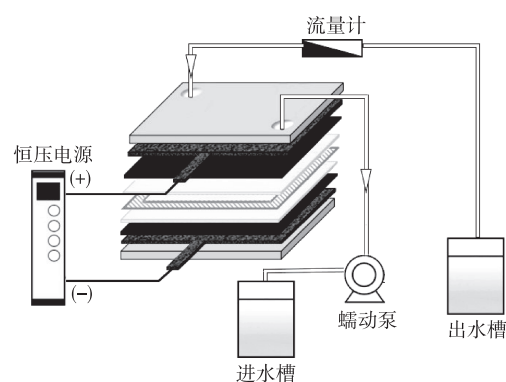


图 1 MCDI 装置

Fig. 1 MCDI device

表1 模拟垃圾渗滤液成分
Table 1 Landfill leachate compositions

溶液编号	NH ₄ HCO ₃	腐殖酸	(NH ₄) ₂ SO ₄	KH ₂ PO ₄	NaHCO ₃	KCl	KNO ₃	Na ₂ SO ₄
A0	0	0	2 000	50	300	300	300	400
B1	500	0	2 000	50	300	300	300	400
B2	1 000	0	2 000	50	300	300	300	400
B3	1 500	0	2 000	50	300	300	300	400
B4	2 000	0	2 000	50	300	300	300	400
C1	0	1 000	2 000	50	300	300	300	400
C2	0	1 500	2 000	50	300	300	300	400
C3	0	2 000	2 000	50	300	300	300	400
C4	0	2 500	2 000	50	300	300	300	400

注：A0中没有加入NH₄HCO₃和腐殖酸；B1~B4中加入了不同浓度的NH₄HCO₃，且为了防止有机物的干扰，这里没有加入有机成分；C1~C4中加入了不同浓度的腐殖酸。

实验开始时，首先设置 MCDI 的流量为 20 mL·min⁻¹，电压为 1.2 V，然后对每种模拟垃圾渗滤液进行 3 个周期的单通道吸附过程。在每个吸附周期之后，用去离子水对 MCDI 进行脱附，直到电导率不再升高。3 次吸附周期完成后，进行离子交换膜和活性炭布的超声波清洗过程。

1.4 分析方法

待测数据包括 9 种模拟垃圾渗滤液的配制液和 3 次循环中吸附后的处理液的 Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Cl⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻ 的浓度以及 pH 和 UV₂₅₄。测定之前，先将所有待测样用水相针式过滤器 (13 mm×0.45 μm) 进行过滤。Na⁺ 和 K⁺ 的浓度依据 GB 11904-1989，采用岛津 AA-7000 原子吸收光谱仪进行测定。NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 的浓度依据《哈希常用试剂方法》，采用哈希 DR3900 台式可见分光光度计测定。Cl⁻ 和 NO₃⁻ 分别依据 GB 11896-1989 和《水和废水监测分析方法 (第 4 版)》，采用离子色谱仪进行测定，色谱柱型号为 Super7，进样方式为自动进样。pH 采用 pH 计测试仪进行测定，UV₂₅₄ 采用 Cary8454 紫外分光光度计进行测定，以吸光度作为腐殖酸的浓度的替代参数。

在组装 MCDI 装置前，将 ACC 在 100 °C 下进行 24 h 的烘干，以平均离子吸附量来表征 MCDI 对离子的吸附效果，其计算方法如式 (1) 所示。

$$\alpha_i = \frac{(c_{i0} - c_{it})V}{2000m} \quad (1)$$

式中： α_i 是 i 离子 (i 为 Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Cl⁻、SO₄²⁻ 和 NO₃⁻) 的平均离子吸附量，mg·g⁻¹； c_{i0} 与 c_{it} 分别是 i 离子在原液中和吸附后的浓度，mg·L⁻¹； V 为模拟垃圾渗滤液的体积，mL； m 为单片活性炭布的质量，g。

通常，腐殖酸主要是腐殖酸 (胡敏酸)、富里酸 (黄腐酸) 和腐殖素 (胡敏素) 的统称，其中各成分的溶解性随着溶液 pH 的变化有较大的差异^[16]。由于 DOMs 在 254 nm 的波长处有吸收，故国内外通常采用 UV₂₅₄ 作为评价腐殖酸在内的 DOMs 总量的重要指标^[17]。本研究采用人工配水，DOMs 中仅包含腐殖酸，因此，采用 UV₂₅₄ 直接表征溶液中腐殖酸浓度，用 UV₂₅₄ 的去除率表征溶液中腐殖酸的去除效果，计算方法如式 (2) 所示。

$$\beta = \frac{(\lambda_0 - \lambda_t)}{\lambda_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： β 为腐殖酸的去除率； λ_0 和 λ_t 分别为模拟垃圾渗滤液原液和经 MCDI 处理后在 254 nm 处的吸光度。

2 结果与讨论

2.1 氨氮对 MCDI 吸附效果的影响

1) 氨氮对阳离子的吸附效果的影响。图 2 列出了不同浓度氨氮下, MCDI 装置对模拟垃圾渗滤液中 Na^+ 、 K^+ 、 NO_3^- 的吸附效果。与模拟垃圾渗滤液 A0 相比, B1、B2、B3 和 B4 的氨氮吸附量分别增大了 58.17%、79.27%、105.65% 和 109.37%。可以看出, 当初始氨氮浓度从 $535.21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (A0) 提高到 $875.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B3) 时, $\alpha(\text{NH}_4^+)$ 迅速增加, 然而与 B4 和 B3 相比, $\alpha(\text{NH}_4^+)$ 并未发生太大改变。这可能是由于较高的离子浓度会产生更强的驱动力, 促使离子穿透离子交换膜与 ACC 接触^[18], 此外, 根据离子的吸附动力学, 在一定范围内, 离子的吸附量与其浓度为正相关的关系^[19]。但当氨氮浓度过高时, 一方面受 ACC 上的吸附位点的限制, 其吸附速度已经达到了极限; 另一方面, 离子浓度过高会造成电流效率的降低, 同离子的积累将增大离子间的排斥效应, 使得多余的离子更难以被 ACC 吸附^[20]。

从图 2 还可以看出, MCDI 对于阳离子的吸附量大小顺序为 $\alpha(\text{NH}_4^+) > \alpha(\text{K}^+) > \alpha(\text{Na}^+)$ 。 K^+ 和 Na^+ 的吸附量由于初始氨氮浓度的升高而降低, 当氨氮浓度升高到 $875.66 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (B4) 时, 2 种离子的吸附量开始迅速下降, $\alpha(\text{Na}^+)$ 的下降的程度(最高 65.13%) 要大于 $\alpha(\text{K}^+)$ (最高为 47.48%)。这是由于 NH_4^+ 、 Na^+ 和 K^+ 在被 MCDI 的阴极吸附时具有离子选择效应, 该效应受到离子的水力半径和离子扩散系数等因素的影响^[21-22]。离子水合作用指的是离子和水分子之间的静电作用, 属于离子-偶极作用。当离子进入水中时, 这种静电作用就使水分子朝离子围拢过来, 最终使水分子与离子以特定的方式结合, 即以离子对的形式或水分子包围离子的形式。离子电荷强度将会受到极性水分子的静电屏蔽 (electrostatic screening) 作用的影响, 当离子的水合半径越大时, 这种静电屏蔽效应越强烈, 离子被 MCDI 的电场的吸附效果越弱^[23]。另外, 离子在膜上的扩散通量是影响 MCDI 对离子吸附效果的另一因素, Nernst-Planck 方程^[24-25]很好地描述了这种关系 (见式 (3))。

$$J_i = -D_i \cdot (\text{grad}c_i + z_i \cdot c_i \cdot \text{grad}\Phi) \quad (3)$$

式中: J_i 为 i 离子在膜上的通量, $\text{mmol}\cdot(\text{s}\cdot\text{cm}^2)^{-1}$; D_i 为离子扩散系数, $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; z_i 为离子的价态; c_i 为离子的浓度, $\text{mmol}\cdot\text{cm}^{-3}$; $\text{grad}c_i$ 和 $\text{grad}\Phi$ 分别为离子的浓度梯度和电势梯度。

鉴于模拟垃圾渗滤液中, 离子在 MCDI 的流道中将发生密集的流体混合, 在隔离物上呈现低浓度分布, 因此, 忽略离子的浓度梯度 $\text{grad}c_i$ 对离子通量的影响^[26]。此外, 本研究拟定当施加 1.2 V 的电压时, MCDI 阴阳极双电层结构是对称的^[27], 结合式 (3) 可以推断 i 离子和 j 离子在离子交换膜上的通量 J_i 和 J_j 的比值应该遵循式 (4)。

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{D_i \cdot z_i \cdot c_i}{D_j \cdot z_j \cdot c_j} \quad (4)$$

结合表 2 和式 (4), 垃圾渗滤液中 3 种阳离子初始离子通量关系为 $J_{\text{NH}_4^+} > J_{\text{K}^+} > J_{\text{Na}^+}$, 在垃圾渗滤液 A0 中, $J_{\text{Na}^+}:J_{\text{K}^+}:J_{\text{NH}_4^+}=1:1.87:3.61$; 同时, 离子的水合半径大小为 $R_{\text{Na}^+} > R_{\text{K}^+} = R_{\text{NH}_4^+}$ 。由于 Na^+ 在 3 种阳离子中有最大的水合半径和最小的离子通量, 故吸附量最低。尽管 NH_4^+ 和 K^+ 在水合半径上是一致的, 但 NH_4^+ 比 K^+ 的水化率低, 因而 3 种离子在 MCDI 的选择竞争性应该为 $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, 且 Na^+ 由于水化率和水合半径的关系受到 NH_4^+ 竞争的影响要大于 K^+ 。

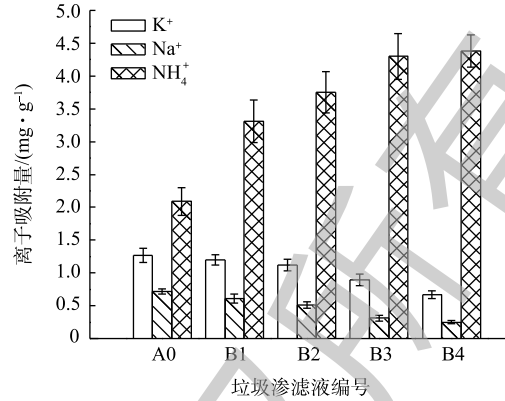


图 2 MCDI 对 5 种模拟垃圾渗滤液中阳离子的吸附量

Fig. 2 Adsorption amount of cations in five artificial landfill leachates by MCDI

表2 离子的物理性质
Table 2 Physical properties of ions

离子	摩尔质量/ (g·mol ⁻¹)	水合半径 R_f / (0.1 nm)	离子半径/ (0.1 nm)	水中的扩散系数 D_f / (10 ⁻⁹ m ² ·s ⁻¹)	水化率	离子电荷
NH ₄ ⁺	18.04	3.31	1.48	1.96	2.24	+1
Na ⁺	22.99	3.58	0.95	1.33	3.77	+1
K ⁺	39.10	3.31	1.33	1.96	2.49	+1
SO ₄ ²⁻	96.06	3.79	2.9	1.07	1.31	-2
NO ₃ ⁻	62.00	3.35	2.64	1.91	1.27	-1
CO ₃ ²⁻	60.01	3.94	2.66	0.92	1.48	-2
Cl ⁻	35.45	3.32	1.81	2.03	1.83	-1

注：水化率为离子的水合半径与离子半径的比值。

2) 氨氮对阴离子的吸附效果的影响。图3列出了不同浓度的氨氮下 MCDI 装置对模拟垃圾渗滤液中 Cl⁻、SO₄²⁻和NO₃⁻等3种离子的吸附结果。可以看出，SO₄²⁻的吸附量要显著高于Cl⁻和NO₃⁻。这可能归因于以下2个方面：首先，2种离子所带的电荷数不同，这将取代离子的水合半径成为影响离子吸附效果的主要因素，尽管从水合半径来看， $R_{SO_4^{2-}}$ 大于 R_{Cl^-} 和 $R_{NO_3^-}$ (表2)，但二价离子的有效电荷量仍然高于一价离子^[23]；其次，模拟垃圾渗滤液中SO₄²⁻的初始浓度显著高于Cl⁻和NO₃⁻(表1)，从式(4)可以计算出3种阴离子的初始离子通量关系为 $J_{SO_4^{2-}} \gg J_{NO_3^-} > J_{Cl^-}$ 。

由横向比较的结果可以看出， $\alpha(SO_4^{2-})$ 随着模拟垃圾渗滤液中氨氮浓度的升高而显著下降，相比模拟垃圾渗滤液A0，B1~B4的 $\alpha(SO_4^{2-})$ 分别下降了6.79%、18.28%、29.74%和35.25%，但 $\alpha(Cl^-)$ 和 $\alpha(NO_3^-)$ 的变化趋势则不明显。这是因为 $R_{SO_4^{2-}}$ 比 R_{Cl^-} 和 $R_{NO_3^-}$ 更高，SO₄²⁻受到NH₄⁺的竞争影响最大，吸附量下降得最快，此时由于两极电荷平衡的影响， $\alpha(Cl^-)$ 和 $\alpha(NO_3^-)$ 反而会有所升高(A0、B1、B2)。从表2可以看出，尽管NO₃⁻与Cl⁻在水合半径和扩散系数上差别不大，但由于Cl⁻的水化率要显著高于NO₃⁻，因此，Cl⁻受到NH₄⁺竞争的影响大于NO₃⁻，在氨氮浓度过高时， $\alpha(Cl^-)$ 也会开始下降(B2、B3、B4)。

2.2 腐殖酸对MCDI吸附效果的影响

1) 腐殖酸对阳离子的吸附效果的影响。图4(a)列出了不同浓度的腐殖酸下，模拟垃圾渗滤液中Na⁺、K⁺、NH₄⁺的吸附效果。可以看出，与模拟垃圾渗滤液A0相比，C1和C2的 $\alpha(K^+)$ 和 $\alpha(NH_4^+)$ 均有所上升。因为腐殖酸本身偏酸性，腐殖酸浓度的升高会使溶液的pH降低(图4(c))。当模拟垃圾渗滤液的初始pH从7.83(A0)下降到7.2(C2)时，由于电离平衡，NH₃分子逐渐结合水中的H⁺变成NH₄⁺，从而导致离子交换膜电势的升高，使得NH₄⁺的吸附量升高^[28-31]。同时，腐殖酸中的酚类官能团和羧基能够与氨氮结合，形成化合物，这也促进了NH₄⁺的吸附^[32]。对金属离子来说，

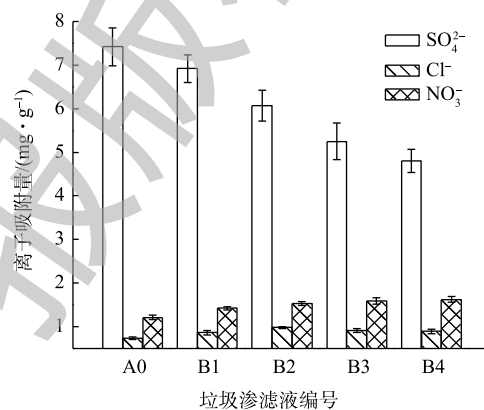


图3 MCDI对5种模拟垃圾渗滤液中阴离子的吸附量
Fig. 3 Adsorption amount of anions in five artificial landfill leachates by MCDI

部分金属离子容易与腐殖酸中的羧酸基团结合形成金属-腐殖酸化合物 (metal-humic complex, MHC)^[33], 这种作用将促进彼此在溶液中的吸附作用, 但不同的金属离子促进作用不同, K^+ 与腐殖酸结合的能力大于 Na^+ ^[34]。由于腐殖酸本身是疏水性最大的物质之一^[34], 而 3 种阳离子的水化率为 $NH_4^+ > K^+ > Na^+$, 因此, Na^+ 与腐殖酸的结合能力最弱, 在腐殖酸的浓度增加时 (Na^+) 一直处于下降趋势。

当腐殖酸浓度继续上升时, 3 种阳离子的吸附量则都呈现下降的趋势。相比 A0, C4 的 $\alpha(NH_4^+)$ 、 $\alpha(K^+)$ 和 $\alpha(Na^+)$ 分别达到 7.88%、19.79% 和 34.28%。由图 4(c) 看出, 模拟垃圾渗滤液经过 MCDI 吸附之后, pH 均上升了, 且随着腐殖酸浓度的上升, 吸附前后 pH 的差值也会升高, 说明 MCDI 会吸附溶液中部分 H^+ , 将与其他阳离子的吸附产生竞争效应, 腐殖酸的浓度越高, H^+ 的浓度也越高, 这种竞争效应也就越强, 因此, 最终 3 种阳离子的吸附量均会因为腐殖酸含量的升高而降低。

2) 腐殖酸对阴离子的吸附效果的影响。图 4(b) 列出了不同浓度的腐殖酸下, 模拟垃圾渗滤液中 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 的吸附效果。与阳离子不同的是, 当腐殖酸浓度升高后, 阴离子的吸附量均会呈现更大程度的下降。这可能是因为腐殖酸 HA 中的酸根离子 A 主要由 MCDI 的阳极吸附, 其竞争效应比 H^+ 更加强烈。与 $\alpha(NO_3^-)$ 相比, $\alpha(SO_4^{2-})$ 和 $\alpha(Cl^-)$ 衰减程度更大, 其中, $\alpha(SO_4^{2-})$ 在腐殖酸浓度不太高的 C1 和 C2 就有了相当程度的衰减, 分别为 14.88% 和 31.33%; 当腐殖酸浓度继续升高时, $\alpha(Cl^-)$ 的衰减程度开始剧烈增加, 模拟垃圾渗滤液 C4 的 $\alpha(Cl^-)$ 、 $\alpha(SO_4^{2-})$ 和 $\alpha(NO_3^-)$ 相比 A0 分别衰减了 72.12%、63.45% 和 21.46%。这是由于垃圾渗滤液中 SO_4^{2-} 的初始浓度显著高于另外 2 种阴离子, 因而其吸附量的衰减较为明显; 而 Cl^- 的水化率要显著高于其他 2 种离子 (表 2), 尽管 Cl^- 的浓度在模拟垃圾渗滤液中较其他 2 种离子更低, 但随着腐殖酸浓度的升高, 其衰减程度最大。 NO_3^- 在 3 种离子中具有疏水性大、水合半径小和扩散系数大的特点, 受到腐殖酸浓度升高的影响最小, 在腐殖酸浓度较高时, 也有较好的去除效果。

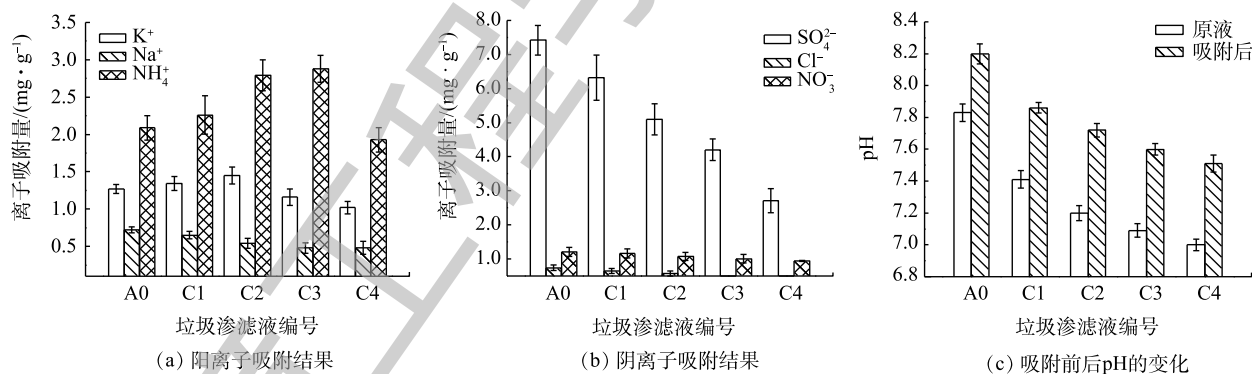


图 4 MCDI 对模拟垃圾渗滤液 A0、C1、C2、C3 和 C4 的吸附结果

Fig. 4 Adsorption effects of artificial landfill leachates of A0, C1, C2, C3 and C4 by MCDI

2.3 腐殖酸对 MCDI 污染程度的探讨

1) 多个吸附循环后 MCDI 对腐殖酸的吸附。尽管适量腐殖酸的加入会使 MCDI 对部分无机离子的吸附量增大, 但其可能带来的有机污染问题仍是 MCDI 技术应用于垃圾渗滤液脱盐的一个挑战。图 5 是 3 个吸附周期内, MCDI 对垃圾渗滤液中腐殖酸的吸附结果。可以看到, 在第 1 个周期内, 模拟垃圾渗滤液中腐殖酸的去除率 β 可以达到 74.84%(C1)、64.59%(C2)、62.5%(C3) 和 47.4%(C4)。这里除了 MCDI 的吸附作用外, 溶液中的阳离子与模拟垃圾渗滤液结合形成 MHC 也促进了腐殖酸的吸附。然而在第 2 和第 3 个周期, β 迅速下降, 这是因为 MCDI 的吸附主

要包括2个过程,即物理吸附(非极性吸附)和电吸附(极性吸附)。对于腐殖酸这种非极性的疏水性物质来说,在这种环境下,腐殖酸会形成胶态物质,其带电量很少且能在不施加电场的情况下被吸附,因而物理吸附(非极性吸附)起到主要作用^[35]。此外,与电吸附相比,物理吸附难以采用短接或者反接电极等方式脱附下来^[9]。因此,大量在第1个周期中因物理吸附作用被吸附的腐殖酸残留在电极上,降低了MCDI对腐殖酸的再吸附能力;同时,腐殖酸的存在将与溶液中的离子结合,在离子交换膜表面形成一层致密污染层(dense fouling layer, DFL),这种污染层将大大增加离子通过离子交换膜的阻力,这不仅降低离子的吸附效果,并且在脱附时也会导致离子的脱附不完全。随着模拟垃圾渗滤液中腐殖酸的浓度升高,这种污染程度将更加严重。

2) 多个吸附循环后MCDI对离子的吸附。图6是在3个循环吸附周期下,含有不同浓度腐殖酸的垃圾渗滤液的吸附结果。可以看出,在不含腐殖酸的A0中,3个周期内6种无机离子的吸附量会在误差范围内上下波动;而模拟垃圾渗滤液C1-C4在第2周期和第3周期,阳离子的吸附量均相较于第1个周期呈现不同程度的下降,且这种下降程度随着垃圾渗滤液中初始浓度的升高而更加明显。除了2.2节提到的腐殖酸中H⁺的竞争效应之外,脱附效率的降低也是重要原因。经过

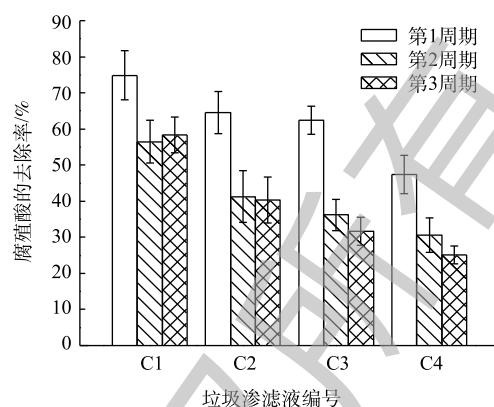


图5 3个吸附周期下模拟垃圾渗滤液C1、C2、C3和C4的腐殖酸去除率

Fig. 5 Humic acid removal rate in landfill leachates of C1、C2、C3 and C4 in three adsorption cycles

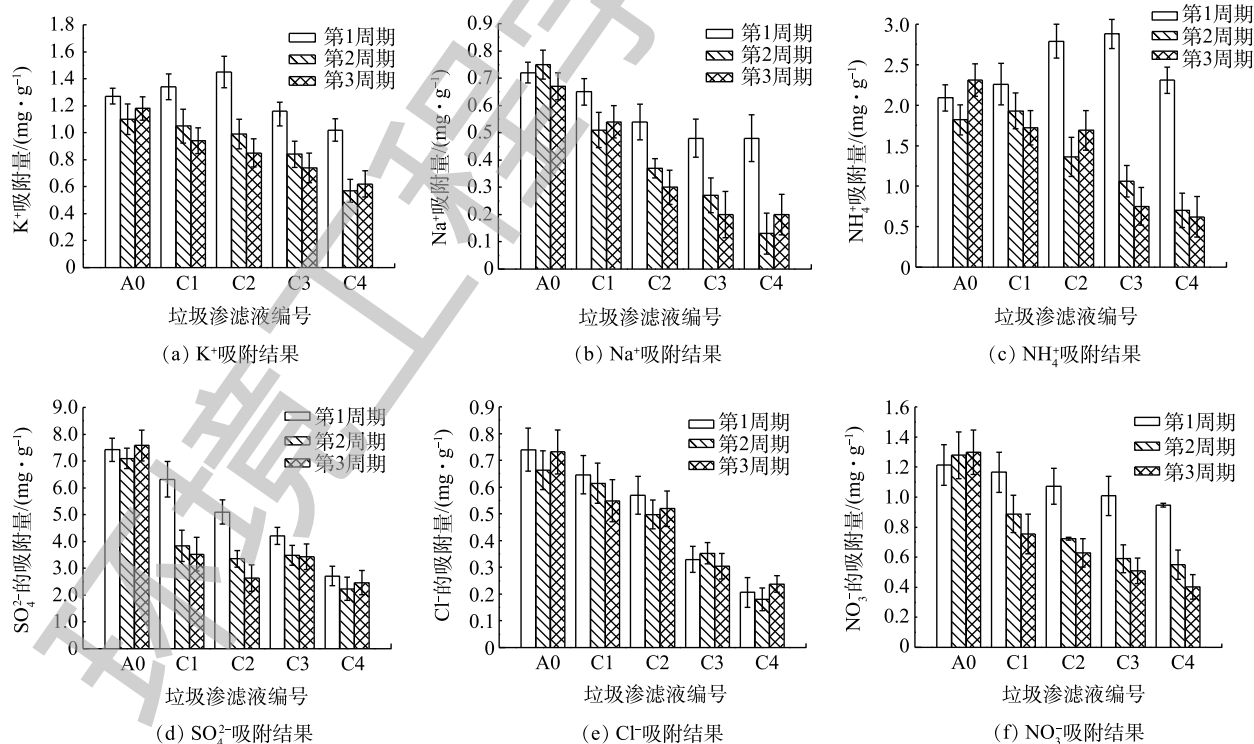


图6 3个吸附周期下模拟垃圾渗滤液A0、C1、C2、C3、C4的吸附结果

Fig. 6 Adsorption results of landfill leachates of A0, C1, C2, C3, C4 in three adsorption cycles

第 1 个周期的吸附之后, 大量腐殖酸没有从活性交联碳布上脱附下来, 且部分腐殖酸由于其疏水性而附着在疏水性的离子交换膜上, 因而导致离子交换膜的交换通量和活性交联碳布的比表面积下降, 这也会减少其他离子的解吸附效率, 从而进一步导致后续周期中离子的再吸附效果的下降。 $\alpha(\text{NH}_4^+)$ 在后面第 2 周期和第 3 周期中衰减最大, $\alpha(\text{Na}^+)$ 其次, 而 $\alpha(\text{K}^+)$ 最小。在垃圾渗滤液 C4 中, $\alpha(\text{NH}_4^+)$ 的衰减达到 69.61% 和 73.28%, $\alpha(\text{Na}^+)$ 比第 1 周期分别下降了 72.29% 和 57.05%, 而 $\alpha(\text{K}^+)$ 仅为 46.61% 和 35.36%。这可能是因为 NH_4^+ 的浓度远高于其他 2 个离子 (表 1), 由于 Na^+ 水合半径较大, 扩散系数较小 (表 2), 因而当膜通量减少时, 这 2 个离子受到了更大的影响, 吸附量衰减较大。

与阳离子不同, 当腐殖酸浓度较低时 (C1 和 C2), 第 2 周期和第 3 周期的 $\alpha(\text{SO}_4^{2-})$ 相比第 1 个周期的下降幅度较大, 最高达到 48.29%, 这同样是因为离子交换膜的膜通量和活性交联碳布的比表面积减少的缘故; 而在第 2 周期和第 3 周期, C3 中的 $\alpha(\text{SO}_4^{2-})$ 分别下降了 17.05% 和 18.43%, C4 中的下降了 17.86% 和 9.29%。这可能是因为当腐殖酸浓度较高时, 相比腐殖酸对膜孔和活性交联碳布微孔的堵塞作用来说, 腐殖酸中的阴离子与 SO_4^{2-} 的竞争作用在抑制其吸附时起到更主要的作用, 因此, 在 C3 和 C4 中, 在第 1 周期, $\alpha(\text{SO}_4^{2-})$ 已经由于腐殖酸的离子竞争作用而大大减少, 到了第 2 周期和第 3 周期, 其吸附量下降的程度反而不明显了。同样 Cl^- 因为水化率较高, 在第 1 周期的吸附量因为腐殖酸中阴离子的竞争效应而大大降低, 因此, 在后 2 个周期中, $\alpha(\text{Cl}^-)$ 相比第 1 个周期基本没有降低。而 NO_3^- 由于受到腐殖酸中阴离子的竞争效应的影响较低, 因此, 堵塞效应成为其吸附量减少的主要原因, $\alpha(\text{NO}_3^-)$ 在第 2 周期和第 3 周期中的下降更加明显。

3 结论

1) 模拟垃圾渗滤液中的氨氮浓度升高会增大 MCDI 对氨氮的吸附量, 最高可达 $4.38 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。但其他离子的吸附量则会降低, 阳离子吸附量衰减程度为 $\text{Na}^+ > \text{K}^+$, 阴离子中吸附量衰减程度为 SO_4^{2-} 显著高于 Cl^- 和 NO_3^- 。

2) 少量腐殖酸 ($< 1500 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 存在时, NH_4^+ 和 K^+ 的吸附量会略微上升, 最高可达 37.92% 和 14.19%。但当腐殖酸浓度过高时, 6 种无机离子的吸附量均会下降, 其中 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 Na^+ 吸附量衰减较为明显, 最高分别达到 72.12%、63.45% 和 34.28%。同时经过多个循环后, 大量腐殖酸会残留在电极上无法脱附下来, 导致后续周期 MCDI 对离子和腐殖酸的吸附量降低, 影响 MCDI 的寿命。

3) 与模拟的垃圾渗滤液相比, 实际的垃圾渗滤液有机成分和无机成分更加复杂, 因此, 本研究的结论还须采用实际的垃圾渗滤液进行验证。

参考文献

- [1] RENO S, POULAIN S, GIVAUDAN J, et al. Treatment process adapted to stabilized leachates: Lime precipitation-prefiltration-reverse osmosis[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 313(1/2): 9-22.
- [2] KI-HOON KANG, H S, HEEKYUNG P. Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications[J]. *Water Research*, 2002, 36(16): 4023-4032.
- [3] HE P, XUE J, SHAO L, et al. Dissolved organic matter (DOM) in recycled leachate of bioreactor landfill[J]. *Water Research*, 2006, 40(7): 1465-1473.

- [4] THOMAS H, CHRISTENSEN P, POUL L, et al. Biogeochemistry of landfill leachate plumes[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16(7): 659-718.
- [5] MAO X, XIONG L, HU X, et al. Remediation of ammonia-contaminated groundwater in landfill sites with electrochemical reactive barriers: A bench scale study[J]. *Waste Management*, 2018, 78: 69-78.
- [6] SIR M, PODHOLA M, PATOCKA T, et al. The effect of humic acids on the reverse osmosis treatment of hazardous landfill leachate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 207-208: 86-90.
- [7] CHIANESE A, RANAURO R, VERDONE N. Treatment of landfill leachate by reverse osmosis[J]. *Water Research*, 1999, 33(3): 647-652.
- [8] LIU D, HUANG K, XIE L, et al. Relation between operating parameters and desalination performance of capacitive deionization with activated carbon electrodes[J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2015, 1(4): 516-522.
- [9] YAO Q, TANG H. Occurrence of re-adsorption in desorption cycles of capacitive deionization[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 34: 180-185.
- [10] BIESHEUVEL P, VAN DER WAL A. Membrane capacitive deionization[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 346(2): 256-262.
- [11] BIESHEUVEL P, ZHAO R, PORADA S, et al. Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 360(1): 239-248.
- [12] ZHAO R, PORADA S, BIESHEUVEL P, et al. Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis[J]. *Desalination*, 2013, 330: 35-41.
- [13] YAO Q, TANG H. Effect of desorption methods on electrode regeneration performance of capacitive deionization[J]. *Journal of Environmental Engineering*, 2017, 143(9): 04017047.
- [14] LIU D, WANG X, XIE Y, et al. Effect of capacitive deionization on disinfection by-product precursors[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 568: 19-25.
- [15] FANG K, GONG H, HE W, et al. Recovering ammonia from municipal wastewater by flow-electrode capacitive deionization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 301-309.
- [16] 柳青青. 混凝过滤环节及其组合工艺对腐殖酸去除效果研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2018.
- [17] DEHGHANI M, ZAREI A, MESDAGHINIA A, et al. Production and application of a treated bentonite-chitosan composite for the efficient removal of humic acid from aqueous solution[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2018, 140: 102-115.
- [18] CHOI J, LEE H, HONG S. Capacitive deionization (CDI) integrated with monovalent cation selective membrane for producing divalent cation-rich solution[J]. *Desalination*, 2016, 400: 38-46.

- [19] ZORNITTA R, RUOTOLO L A. Simultaneous analysis of electrosorption capacity and kinetics for CDI desalination using different electrode configurations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 332: 33-41.
- [20] CHEN Y, YUE M, HUANG Z, et al. Electrospun carbon nanofiber networks from phenolic resin for capacitive deionization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 252: 30-37.
- [21] GABELICH C J, TRAN T D, SUFFET I H M. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels[J]. *Environmental Science & Technology*, 2002, 36(13): 3010-3019.
- [22] LI Y, STEWART T, TANG H. A comparative study on electrosorptive rates of metal ions in capacitive deionization[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2018, 26: 257-263.
- [23] LI Y, ZHANG C, JIANG Y, et al. Effects of the hydration ratio on the electrosorption selectivity of ions during capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2016, 399: 171-177.
- [24] GIMMI T, ALT-EPPING P. Simulating Donnan equilibria based on the Nernst-Planck equation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 232: 1-13.
- [25] TANG W, HE D, ZHANG C, et al. Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization (MCDI)[J]. *Water Research*, 2017, 121: 302-310.
- [26] PORADA S, BRYJAK M, VAN DER WAL A, et al. Effect of electrode thickness variation on operation of capacitive deionization[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 2(24): 148-156.
- [27] PORADA S, ZHAO R, VAN DER WAL A, et al. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(8): 1388-1442.
- [28] HASSANVAND A, CHEN G Q, WEBLEY P A, et al. A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization[J]. *Water Research*, 2018, 131: 100-109.
- [29] MOUSSAVI G, TALEBI S, FARROKHI M, et al. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 171(3): 1159-1169.
- [30] DU Q, LIU S, CAO Z, et al. Ammonia removal from aqueous solution using natural Chinese clinoptilolite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2005, 44(3): 229-234.
- [31] WANG S, ZHU Z. Characterisation and environmental application of an Australian natural zeolite for basic dye removal from aqueous solution[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 946-52.
- [32] ZHANG X, BAI R. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2003, 264(1): 30-38.
- [33] ALBERTS J, FILIP Z. Metal binding in estuarine humic and fulvic acids: FTIR analysis of humic acid-metal complexes[J].

Environmental Technology Letters, 2010, 19(9): 923-931.

[34] WANG J, HAN X, MA H, et al. Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution on polyaniline/attapulgite composite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 173(1): 171-177.

[35] MOSSAD M, ZOU L. Study of fouling and scaling in capacitive deionisation by using dissolved organic and inorganic salts[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 244-245: 387-393.

(本文编辑: 金曙光, 曲娜, 郑晓梅)

Effect of ammonia-nitrogen and humic acid on inorganic ions removal from landfill leachate by the membrane capacitive deionization technology

ZHU Siyu¹, TANG Hao², YU Jian^{1*}

1. College of Civil Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China

2. Department of Chemistry, Indiana University of Pennsylvania, Pennsylvania 15705, USA

*Corresponding author, E-mail: jianyu@hnu.edu.cn

Abstract High concentration ammonia-nitrogen and humic acid are main challenges to apply membrane capacitive deionization (MCDI) to desalinate the landfill leachate plumes. In this study, the activated carbon cloth (ACC) electrodes coated with polyethylene ion exchange membranes were used in a MCDI system. The desalination performance of the MCDI was studied on the treatment of synthetic landfill leachate plumes containing different concentration gradients of ammonia nitrogen and humic acid. The results showed that the increase of ammonia nitrogen concentration in landfill leachate led to an increase of ammonia nitrogen removal by MCDI, while the adsorption amount of Na^+ , K^+ and SO_4^{2-} significantly decreased, and Cl^- and NO_3^- removals were less affected. The presence of low concentration humic acid (less than $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) could promote the adsorption of K^+ and NH_4^+ by MCDI to some extent. However, a high humic acid concentrations (greater than $1\ 500\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) could reduce the adsorption amount of all inorganic ions, especially for anions. The humic acid presence also reduced the re-adsorption effect of all ions by MCDI, and shortened the service life of MCDI accordingly. Pretreatment of landfill leachate could reduce the concentration of ammonia nitrogen and humic acid, which was beneficial for the improvement of the deionization efficiency of MCDI.

Keywords membrane capacitive deionization(MCDI); landfill leachate; ammonia-nitrogen; humic acid