

活性炭纤维电极的电容去离子脱盐试验研究

李少华^{1,2}, 潘涌璋^{1,2}

(1.暨南大学环境工程系, 广州 510632;

2.广东省高校水土环境毒害性污染物防治与生物修复重点实验室, 广州 510632)

摘要: 以活性炭纤维为电极材料研制液流式电容去离子模块, 考察了电压、进水流量、进水浓度对其脱盐性能的影响。结果表明, 活性炭纤维电极用于电容去离子脱盐具有吸附效率高、再生性能好的优点。对活性炭纤维进行载钛改性, 改性后的电极单位吸附量提高了31.61%。对于电导率为7.31 mS/cm的电镀反渗透浓水, 在21级电容去离子模块串联作用下, 离子去除率高达95.21%。处理后的电导率与自来水相近, 说明以活性炭纤维为电极的电容去离子技术具有广阔的应用前景。

关键词: 电容去离子; 活性炭纤维; 反渗透浓水; 载钛改性

中图分类号: X703.1; X781.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-2455(2014)01-0027-06

Experimental study on capacitive deionization with activated carbon fiber electrodes

LI Shao-hua^{1,2}, PAN Yong-zhang^{1,2}

(1. Department of Environmental Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China; 2. Key Laboratory of Water/Soil Toxic Pollutants Control and Bioremediation of Guangdong Higher Education Institutions, Guangzhou 510632, China)

Abstract: A flow-through capacitive deionization cell was developed using activated carbon fiber(ACF) as electrodes, the influences of voltage, influent flow rate and influent water concentration on its desalination performance were investigated. The results showed that, ACF used for capacitive deionization was characterized by high adsorption efficiency and good regenerability. After modified by titanium, the adsorption capacity per unit of the ACF electrode increased by 31.61%, for electroplating RO concentrated water of which the conductivity was 7.31 mS/cm, after dealt with 21-level capacitive deionization cells in series, the removal rate of ions reached 95.21%. The conductivity of the treated water was similar with tap water, which indicated that capacitive deionization technology with ACF as electrodes had broad application prospect.

Keywords: capacitive deionization; activated carbon fiber; reverse osmosis concentrated water; titanium modification

随着工业发展和人口膨胀, 水资源紧缺成为当今社会面临的一大难题, 能否有效去除水中溶解的盐分是影响到水资源循环利用的关键。目前, 国内外学者开始关注一种新型的脱盐技术——电吸附, 即电容去离子技术。电容去离子技术的原理与电容器相似, 利用电场的作用在电极表面和内部孔隙形成双电层, 双电层能储存大量的带电离子^[1-2]。吸附饱和后将电源反接或电极短接, 储存的离子重新释放到溶液中, 实现电极的再生。与传统的反渗

透、电渗析、蒸馏法以及离子交换等脱盐方法相比, 电容去离子技术不需要膜结构, 具有低能耗、易操作、无二次污染等优点^[3]。

电吸附技术的核心是电极材料的选择, 目前常用的材料包括: 活性炭、活性炭纤维、碳气凝胶、碳纳米管。普通的活性炭电极在加工的过程中必须要添加高分子粘结剂, 从而会增加电极内阻, 降低材料的比表面积, 增加溶液中离子的传质阻力^[4]。碳气凝胶和碳纳米管是新兴的材料, 研究表明这2

种材料均具有良好的脱盐性能，然而价格昂贵，制作复杂等因素限制了其大规模应用^[5-6]。活性炭纤维材料具有较高的比表面积，同时由于表面的含氧官能团具有良好的亲水性，因此溶液扩散阻力小，电吸附效率高^[7]。活性炭纤维作为电吸附电极材料具有广阔的前景。

本研究以活性炭纤维作为电吸附电极材料，通过一系列脱盐试验，旨在确定其最佳的操作条件，并尝试通过载钛改性的方法进一步提高去离子性能。将该装置应用于反渗透浓水试验，以期获得良好的脱盐效果。

1 材料与方法

1.1 试验装置

1.1.1 活性炭纤维电极的制备

活性炭纤维预处理：试验采用 SY-2000 活性炭纤维毡，主要参数见表 1。

表 1 SY-2000 型活性炭纤维毡主要参数指标
Tab. 1 Main parameter indexes of SY-2000 ACF blanket

比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	吸碘值/ (mg·g ⁻¹)	孔容积/ (mL·g ⁻¹)	平均孔径/Å	着火点/℃
1 800 ~ 2 000	1 700 ~ 1 800	0.8 ~ 1.2	17 ~ 20	> 500

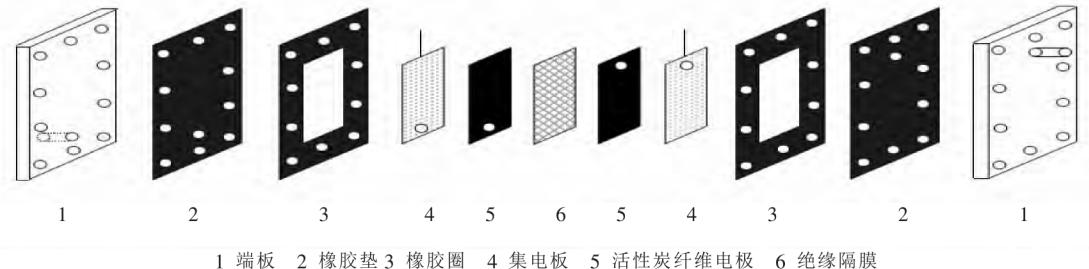


图 1 CDI 模块内部结构

Fig. 1 Inner structure of CDI cell

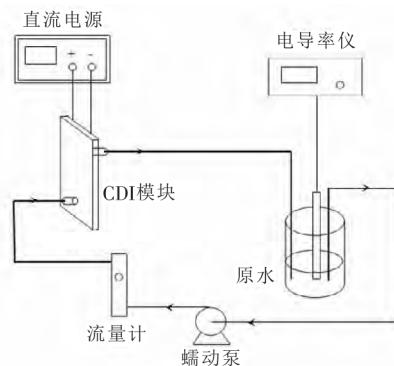


图 2 试验装置组装顺序
Fig. 2 Assembly sequence of experimental apparatus

首先将活性炭纤维毡剪裁成 9 cm × 8 cm 大小，用 1 mol/L 盐酸浸泡 2 h，以去除活性炭纤维表面的灰分，然后用大量的去离子水冲洗，直至其 pH 值为中性、电导率小于 10 μS/cm。在烘箱里以 120 ℃ 烘干 24 h，置于干燥器中备用。

活性炭纤维的载钛改性处理：取 5.1 mL 钛酸四丁酯，12 mL 无水乙醇，搅匀后为 A 溶液；取一定量的去离子水，加入聚乙二醇，加入 4 mL 硝酸、20 mL 无水乙醇，搅匀得 B 溶液；快速搅拌下将 B 逐滴加入到 A 中，恒温 25 ℃ 搅拌 100 min，静置 2 h 得钛凝胶。将活性炭纤维浸渍在凝胶中然后取出，烘干，在马弗炉中以 400 ℃ 加热 4 h，得到 ACF/TiO₂ (活性炭纤维/二氧化钛) 电极^[8]。

活性炭纤维电极的制备：以泡沫镍做集电极，将活性炭纤维直接制成电吸附电极。

1.1.2 电容去离子(CDI)模块与试验装置组装

本试验装置的核心部分采用自制的液流式 CDI 模块，单个 CDI 模块由有机玻璃端板、橡胶垫圈、集电板、活性炭纤维、绝缘隔膜组成，其内部结构见图 1。试验装置包括：直流电源、CDI 模块、流量计、蠕动泵和电导率仪，其组装顺序见图 2。

1.2 试验用水

配制不同浓度的 NaCl 溶液；反渗透浓水取自于惠州市仲恺区某电镀厂，水质情况见表 2。

表 2 电镀厂反渗透浓水水质

Tab. 2 Quality of electroplating RO concentrated water

pH 值	电导率/(mS·cm ⁻¹)	ρ(COD _{Cr})/(mg·L ⁻¹)	ρ(NH ₃ -N)/(mg·L ⁻¹)	浊度/NTU
7.1	7.3	13	3	< 0.2

1.3 试验材料、仪器

试验材料：泡沫镍集电板、活性炭纤维毡、钛酸四丁酯(AR)、无水乙醇(AR)、聚乙二醇(AR)、

硝酸(AR)。

试验仪器: BT-600B 数显恒流泵、DXN-605D 直流电源、DDS-11A 型电导率仪、LZB-3WB 玻璃转子流量计、自制 CDI 模块。

1.4 试验方法

取不同浓度的 NaCl 溶液置于烧杯中, 给装置施加一定电压, 控制流速, 利用蠕动泵将烧杯中的液体抽进电容去离子模块内进行脱盐试验。每隔 2 min 测定烧杯中溶液的电导率, 直至电吸附平衡。根据一定温度下溶液离子浓度与电导率的正比关系确定溶液离子浓度的变化, 计算离子去除率和单位吸附量。

$$\eta = \frac{\lambda_0 - \lambda_e}{\lambda_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$q = \frac{c_0 v \eta}{m} \times 100\% \quad (2)$$

式中: η —— 离子去除率, %;

λ_0 —— 初始时刻的溶液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

λ_e —— 平衡时刻的溶液电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$;

q —— 单位吸附量, mg/g ;

c_0 —— 溶液的初始质量浓度, mg/L ;

v —— 溶液体积, L ;

m —— 活性炭纤维电极的质量, g 。

2 结果与讨论

2.1 活性炭纤维电容去离子最佳试验条件的确定

从操作条件来看, 影响电吸附作用的主要因素包括极板间距、电压、进水流量等, 同时不同的进水浓度其脱盐效果也不一样。从理论上分析, 极板间距越小脱盐效果愈佳。但对于很多电吸附装置而言, 间距太小容易造成电极短路, 同时阻碍水流通道。本试验自制的液流式 CDI 模块主要优点就是克服了这一传统障碍, 可以将极板间距控制到很小, 同时又保障良好的绝缘性和溶液流通性^[9]。该装置虽可以通过调节绝缘隔膜的厚度来调节极板间距, 但缺点是难以对间距做到精准测量。因此本试验不考察该因素的影响, 只是控制在同样的电极间距下, 从电压、进水量、进水浓度 3 方面进行分析。

2.1.1 电压对电容去离子效果的影响

配制 300 mg/L 的 NaCl 溶液, 电导率为 710 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 控制进水流量为 10 mL/min, 分别施加 0、0.3、0.6、0.9、1.2、1.5 V 电压进行电容去离子试验, 试验结果见图 3。

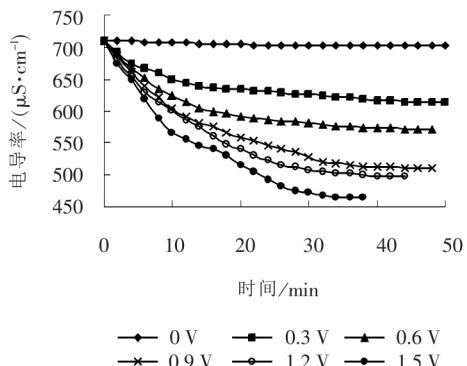


图 3 电压对电容去离子效果的影响

Fig. 3 Influence of voltage on capacitive deionization

在不施加电压时, 由于活性炭纤维具有高比表面积, 因此会产生一定的物理吸附, 理论上电导率也会有所降低。从试验结果看, 该去离子模块发生的物理吸附很少, 电导率只降低了 1.1%, 因此说明本试验装置的脱盐效果主要是电吸附作用的结果。而随着外加电压的增大, 离子去除率有明显递增的趋势, 这是由于电压越大, 离子进入到更细小孔隙的几率越大, 形成的双电层则越厚。也有研究认为, 活性炭纤维的比表面积和中孔容积(2~50 nm)会随着电压的增大而增大^[10]。丰富的比表面积和较高的中孔容积是决定不同材料电吸附能力的重要因素^[11]。从图 3 还可以看出, 随着电压的增大, 不仅离子去除率增加了, 而且达到吸附平衡的时间也越来越短, 这是因为 CDI 模块的内阻是一定的, 电压的增大伴随着电流密度的增加, 于是极板之间离子的迁移速度大大提高。但是当电压超过 1.5 V 时, 超过了水的电解分压, 也增加了设备的能耗。刘海静等^[12]试验发现, 当电压到 1.6 V 时水中出现气泡, 表明溶液发生了电解反应。在本试验中, 以 1.6 V 电压反复几次试验后, 取出电极发现泡沫镍集电板出现很多空洞, 装置内有颗粒脱落, 表明电压超过这一临界值会对试验装置造成影响, 因此最佳电压为 1.5 V。

2.1.2 进水浓度对电容去离子效果的影响

分别配制质量浓度为 200、300、400 和 500 mg/L 的 NaCl 溶液, 控制电压为 1.5 V, 进水量为 10 mL/min, 进行电容去离子试验, 试验结果分别见图 4~图 6。

图 4~图 6 表明, 溶液浓度越高, 除盐率越低, 达到吸附平衡的时间也越短, 这是因为在单位时间

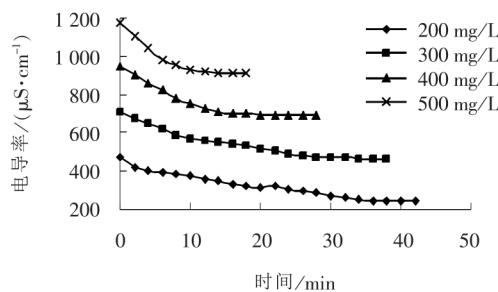


图 4 进水浓度对电容去离子效果的影响

Fig. 4 Influence of influent water concentration on capacitive deionization

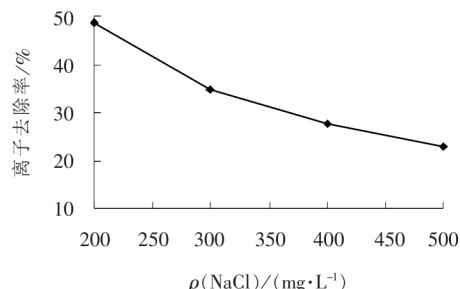


图 5 不同进水浓度下的离子去除率

Fig. 5 Influence of influent water concentration on removal rate of ions

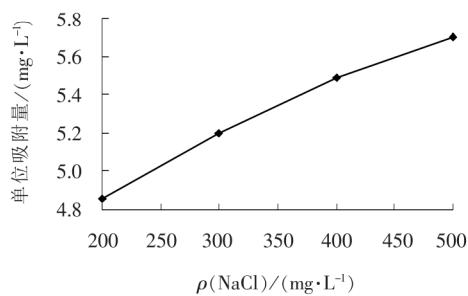


图 6 不同进水浓度下的单位吸附量

Fig. 6 Influence of influent water concentration on adsorption capacity per unit

内高浓度溶液所含的离子多，电极在相同的时间内吸附的离子就越多，所以浓度越高就越快出现饱和现象，而相对于总的高含盐量来说，电吸附去除率也越差。但是试验结果表明，单位吸附量却随着进水浓度的增加而增加，这是因为进水浓度越高，与电极表面形成的浓度差越大，离子吸附趋势越明显。

2.1.3 进水量对电容去离子效果的影响

配制 300 mg/L 的 NaCl 溶液，电导率为 710 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，控制电压为 1.5 V，分别以 10、40、70、100、130、160 mL/min 的进水量进行电容去离子试验，试验结果分别见图 7~图 9。

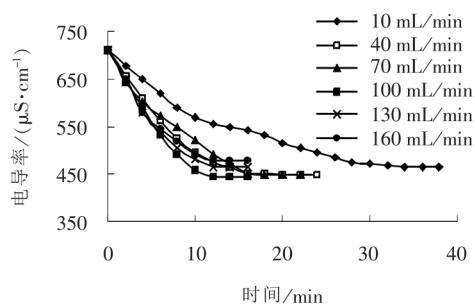


图 7 进水量对电容去离子效果的影响

Fig. 7 Influence of influent flow rate on capacitive deionization

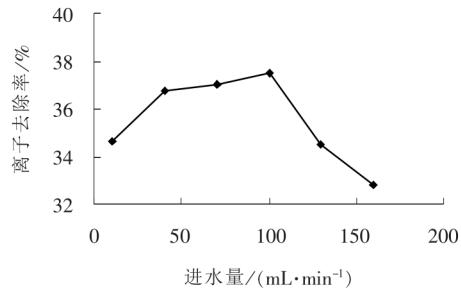


图 8 不同进水量下的离子去除率

Fig. 8 Influence of influent flow rate on removal rate of ions

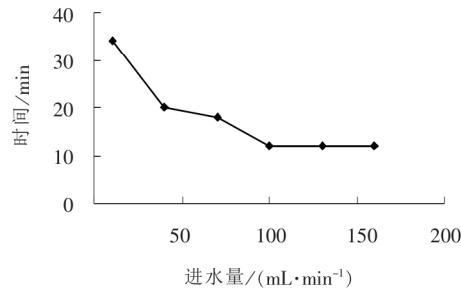


图 9 不同进水量下的吸附平衡时间

Fig. 9 Adsorption equilibrium time with different influent flow rates

从去除率看，随着进水量的增加，去除率先升高再降低，100 mL/min 时去除率达到最大，过低的进水量下处理效果略低，造成这一现象的原因可能与试验装置的结构有关。流速过于缓慢可能导致装置上端两脚的部分面积不能发生充分地电吸附反应。而进水量超过 100 mL/min 后，随着进水量的增加，处理效果反而变差，因为电极表面会迅速达到饱和状态。从吸附时间来看，随着进水流量的增加，吸附时间越短，而到达 100 mL/min 之后，吸附时间基本上变化不大。

根据以上结论，综合该技术的处理效率和能耗情况考虑，本试验选取 100 mL/min 为最佳进水量。

2.2 活性炭纤维电极的再生试验

电容去离子技术的一大特点就是电极的可再生性, 当去离子模块吸附饱和后, 将电源反接, 或将电极短接, 该模块所吸附的离子又迅速脱附到溶液中。本研究采用短接再生法, 通过连续 5 次的吸附-脱附循环试验考察该电极的再生性能, 结果见图 10。

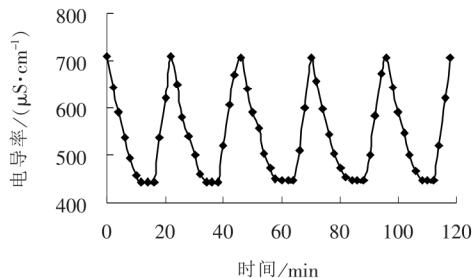


图 10 5 次吸附-脱附循环电容去离子试验

Fig. 10 5 times adsorption-desorption cycles of capacitive deionization experiment

根据试验结果, 吸附-脱附循环 5 次后, 电极的去离子性能基本没有发生改变, 表明活性炭纤维电极的再生性能良好。同时试验表明, 活性炭纤维电极完成一次吸附平均只需要 12 min, 再生过程只需要 6 min, 可见该电极具有较高的吸附效率。

2.3 活性炭纤维的改性

分别以同等质量的活性炭纤维 ACF 电极和载钛后的 ACF/TiO₂ 电极进行对比试验, 配制 300 mg/L 的 NaCl 溶液, 进水量为 100 mL/min, 外加 1.5 V 直流电压, 吸附曲线见图 11。

已有研究表明, 在活性炭纤维上负载 TiO₂ 后, 比表面积比原来减小了, 这是因为负载的 TiO₂ 将表面一部分孔隙堵住了^[13], 离子进入到材料内部的

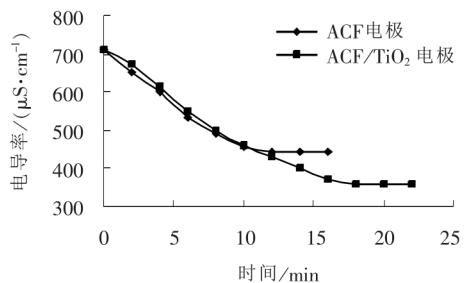


图 11 ACF 电极与 ACF/TiO₂ 电极对比试验

Fig. 11 Comparison of ACF electrodes with ACF/TiO₂ electrodes

难度变大。从图 11 可以看出, 前 10 min 时, 载钛后的吸附速率略微比载钛前慢一些, 这恰好说明了这一点。尽管如此, 载钛后电吸附能力仍然显著提高, 这是因为引入的钛原子的极性由于外加电场的存在而发生改变, 从而增加了电吸附的吸附位点, 使得吸附容量明显提高^[14-15]。根据试验结果, 活性炭纤维电极的单位吸附量为 5.60 mg/g, 载钛后单位吸附量增加到 7.37 mg/g, 吸附容量提高了 31.61%, 离子去除率由改性前的 37.32% 提高到 49.15%。由此可见, 在活性炭纤维上负载 TiO₂ 可以有效地提高电极的脱盐效果。

2.4 电镀厂反渗透浓水的处理

为考察电容去离子技术的实用性, 本研究采用某电镀厂反渗透浓水作为水样进行试验。该厂污水处理工艺为: 经过生化、物化处理后的二级出水再经过砂滤、碳滤等前处理进入双膜系统。所取水样由反渗透系统浓缩产生, 其水质特点是含盐量高, 其它污染物含量很少。采用多级电容去离子模块串联试验, 电极先经过载钛改性, 外加 1.5 V 电压, 进水量为 100 mL/min, 试验结果见表 3。

表 3 电镀反渗透浓水脱盐试验
Tab. 3 Desalination experiment on electroplating RO concentrated water

电极对数	0(原水)	3	6	9	12	15	18	21
电导率/(μS·cm⁻¹)	7 310	6 540	5 570	4 560	3 470	2 450	1 412	350
离子总去除率/%	0	10.53	23.80	37.62	52.53	66.48	80.68	95.21

从表 3 可以看出, 经过 21 级串联处理, 可以将电导率降到 350 μS/cm, 与自来水的电导率相近, 脱盐率达到 95.21%。说明应用电容去离子技术对反渗透浓水进行脱盐处理是可行的。

3 结论

(1) 活性炭纤维电极电容去离子试验的最佳电

压为 1.5 V, 该试验装置的最佳进水量为 100 mL/min。随着进水浓度的提高, 离子去除率越来越低, 单位吸附量越来越大。

(2) 活性炭纤维电极具有良好的吸附效率和再生性能, 电极再生循环使用 5 次后处理效果基本无变化。

(3) 通过载钛改性后的活性炭纤维, 对于 300 mg/L 的 NaCl 溶液, 在进水量为 100 mL/min, 外加 1.5 V 直流电压的条件下, 单位吸附量提高了 31.61%, 离子去除率由改性前的 37.32% 提高到 49.15%。

(4) 将该装置应用于电镀反渗透浓水脱盐试验, 经过 21 级 CDI 模块串联处理后, 可将电导率由 7.31 mS/cm 降低到 350 μS/cm, 去除率高达 95.21%, 出水的电导率与自来水的相近, 说明电容去离子技术应用到该领域是可行的。

参考文献:

- [1] 许春玲, 张小勇. 电容吸附法脱盐技术研究进展[J]. 广州化工, 2011, 39(12): 17-19.
- [2] 李永辉. 电吸附技术在循环冷却水系统排污水处理中的应用[J]. 工业用水与废水, 2012, 43(5): 71-73.
- [3] Grimm J, Bessarabov D, Sanderson R. Review of Electro-assisted methods for water purification [J]. Desalination, 1998, 115(3): 285-294.
- [4] 王鑫, 包景岭, 马建立. 电吸附除盐技术之电极材料研究进展[J]. 四川环境, 2010, 29(2): 119-121.
- [5] Christopher J. Electrosorption of Inorganic Salts from Aqueous Solution Using Carbon Aerogels [J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(13): 3010-3019.
- [6] 代凯, 朱光平, 刘忠良, 等. 纳米碳管电吸附氯化钠性能的研究[J]. 化工新型材料, 2011, 39(3): 70-72.
- [7] 范延臻, 王宝贞. 活性炭表面化学[J]. 煤炭转化, 2000, 23(4): 26-29.
- [8] 常立民, 段小月, 刘伟. 载钛活性炭电极电吸附除盐性能的研究[J]. 环境科学学报, 2010, 30(3): 530-535.
- [9] Toshiro Otowa. Planar, flow-through, electric, double-layer capacitor and a method of treating liquids with the capacitor [P]. US: 5538611, 1996-07-23.
- [10] Han Yanhe, Quan Xie, Chen Shuo, et al. Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations [J]. Electrochimica Acta, 2007, 52(9): 3075-3081.
- [11] Zou Linda, Li Lixia, Song Huaihe, et al. Using mesoporous carbon electrodes for brackishwater desalination [J]. Water Research, 2008, 42(8-9): 2340-2348.
- [12] 刘海静, 张鸿涛, 孙晓慰. 电吸附法去除地下水离子的试验研究[J]. 中国给水排水, 2003, 19(11): 36-38.
- [13] 林燕华, 王毅力. 载钛活性炭电极吸附除铜的性能[J]. 化工进展, 2011, 30(增刊): 864-869.
- [14] Ryoo Min-Woong, Kim Jong-Ho, Seo Gon. Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2003, 264(2): 414-419.
- [15] Ryoo Min-Woong, Seo Gon. Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification [J]. Water Research, 2003, 37(7): 1527-1534.

作者简介: 李少华(1988-), 男, 河北石家庄人, 硕士研究生在读, 主要从事水污染控制理论与技术研究, (电子信箱) 278537640@qq.com; 潘涌璋(1964-), 男, 广东普宁人, 教授, 博士, 主要从事水处理新工艺与设备开发研究, (电话) 020-85222411(电子信箱) tpyz@jmu.edu.cn

收稿日期: 2013-12-28 (修回稿)

•信息与动态•

丙烯腈废水、DCP 废水处理方法获国家专利

齐鲁石化腈纶厂丙烯腈氧化法生产丙烯腈装置废水处理方法日前获得国家专利授权。该项发明具有有机组分回收利用率高、废水处理成本低、节能幅度大等优势。一直以来, 国内丙烯腈装置普遍采用焚烧处理废水的方法, 但工艺成本偏高, 能源浪费严重, 该发明专利弥补了现有工艺的不足。他们将废水中携带的有机组分与废水分离, 再送往丙烯腈装置全部回收利用, 减少了原料、中间体、产品的损失, 降低了废水产生量, 全年节约燃料油 3 500 t, 节油 43%。技术实施后每吨丙烯腈成本降低 130.22 元。

高桥石化 DCP 生产装置经过 2013 年上半年技术改造后, 二级废水处理装置出水稳定达标, 运行半年来, 效果极佳, 没有类似装置造成二次污染的通病。国家知识产权局日前批复《处理 DCP 废水的方法》发明专利。化工装置在 DCP 生产过程中会产生大量废水, 其中所含的有机化合物对人和环境会产生危害和污染, 国内对高浓度废水主要采用常规方法进行处理, 影响效果。高桥石化自 2008 年开始组织技术人员攻关, 通过反复试验和筛选, 创新开发了一级生化-催化氧化-二级生化-处理出水的 DCP 废水处理组合方法。其中, 一级生化处理可以把废水净化; 二级生化可以达到出水稳定。在研究与攻关过程中, 技术人员成功解决了一系列难题。如: 更换二级生化的曝气系统和填料; 控制一级兼氧 PH 最佳值; 接种驯化改善污泥的生物降解活性等。

摘自 中国水网网站