

活性炭粉末电极电容除盐与膜电容除盐对比

温沁雪, 杨 虹, 张慧超, 陈志强

(哈尔滨工业大学 城市水资源与水环境国家重点实验室, 150090 哈尔滨)

摘 要: 为研究电容法除盐技术(CDI)与膜电容法除盐技术(MCDI)除盐效果的差异,获得具有较优除盐特性的电除盐体系,选用成本较低的活性炭粉末作为电容法除盐体系的电极材料,研究 CDI 与 MCDI 对不同质量浓度盐水的处理效果。结果表明,随着处理盐溶液质量浓度的提高,CDI 与 MCDI 的电吸附量均有提高,且 MCDI 电吸附效果的优势更为明显。当盐水质量浓度由 0.05 g/L 上升到 0.5 g/L 时,MCDI 的电吸附量由 99.4 $\mu\text{mol/g}$ 升至 694.4 $\mu\text{mol/g}$,而 CDI 的电吸附量仅由 80.3 $\mu\text{mol/g}$ 变化至 135.7 $\mu\text{mol/g}$ 。

关键词: 电容法除盐;膜电容法除盐;电吸附量;电吸附速率

中图分类号: P747.99

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2014)06-0055-05

A comparative study on capacitive deionization and membrane capacitive deionization with powdered activate carbon as electrodes

WEN Qinxue, YANG Hong, ZHANG Huichao, CHEN Zhiqiang

(State Key Laboratory of Urban Water Resource and Environment, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China)

Abstract: To get an effective electric desalination system, the electrosorption performance of a capacitive deionization (CDI) and a membrane capacitive deionization (MCDI) was compared. The electrosorption capacity and electrosorption rate of CDI and MCDI with different salt concentrations were studied when powdered activated carbon was used as the electrode material. The results showed that as the salt concentration increased from 0.05 to 0.5 g/L, the electrosorption capacity of MCDI increased dramatically from 99.4 to 694.4 mol/g, while the electrosorption capacity of CDI just increased from 80.3 to 135.7 $\mu\text{mol/g}$.

Keywords: capacitive deionization; membrane capacitive deionization; electrosorption capacity; electrosorption rate

电容法除盐技术(capacitive deionization, CDI)^[1]是在电场作用下,通过多孔材料(如活性炭粉末、炭气凝胶等)表面形成的双电层电容对溶液中离子的电吸附作用,达到去离子的目的。相比其他除盐技术,电容法除盐具有能耗小^[2-4]、无二次污染等特点。此外,电容法除盐在解吸阶段能够释放能量,具有一定的能量补偿^[5]。CDI 成本较低,但其电吸附量有限,限制了其拓展应用。为了进一步提高电极的电吸附量, Lee 等^[6] 2006 年提出膜电容法除盐(membrane capacitive deionization, MCDI)的概念。MCDI 是在阴阳极与电解液之间分

别加入阳离子交换膜与阴离子交换膜,离子交换膜的存在很大程度上避免了同离子效应的影响,同时提高了解吸效率。MCDI 的研究中应用较多的电极材料主要是碳布、碳纳米管及碳纳米纤维复合材料,以活性炭粉末作为电极材料的研究较少。碳纳米管与活性炭粉末的微观结构不同,应用 MCDI 处理一定质量浓度的盐水会有不同的效果。另外,以碳纳米管制备电极材料比活性炭粉末电极材料成本高许多。因此,以活性炭粉末电极作为研究对象,通过 CDI、MCDI 对不同质量浓度盐水的电吸附除盐实验,对比 CDI 与 MCDI 电吸附性能的差异,进一步分析质量浓度对电吸附性能的影响。

1 实 验

1.1 电极的制作

采用活性炭粉末作为电极材料,PVDF 作为

收稿日期: 2013-05-20.

基金项目: 城市水资源与水环境国家重点实验室(哈尔滨工业大学)自主课题(2012TS02).

作者简介: 温沁雪(1977—),女,副教授,博士生导师;

陈志强(1974—),男,教授,博士生导师.

通信作者: 温沁雪, wqxshelly@163.com.

粘结剂,制备电极时加入一定量的炭黑提高电极的导电性,活性炭粉末、炭黑、PVDF 的比例为 8:1:1,以碳纸作为集流体材料.具体制作步骤如下:将一定量的 PVDF 溶于 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中;按比例加入活性炭粉末与炭黑;将上述混合物用磁力搅拌器充分搅拌 6 h 以上,使得 PVDF、活性炭粉末、炭黑充分混合;将混合后的浆料均匀地涂于预先称重集流体碳纸上;105 °C 下真空干燥 2 h,使得电极中的有机溶剂充分挥发;称重,减去碳纸的质量,得到电极质量.

制备好的电极如图 1 所示,其中的黑色部分为电极活性组分,电极活性物质面积为 19.6 cm²,质量约为 0.15 g.

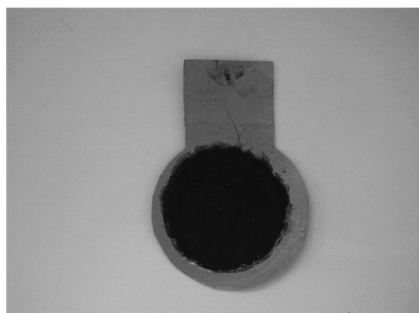


图 1 电极图片

1.2 电极比表面积与孔隙度表征

采用 micromeritics ADAP2020 比表面积测定仪测定活性炭粉末与炭黑的比表面积和孔隙分布.

1.3 电极的电化学表征

采用恒电流充放电表征制备好电极的电容与阻抗特性.恒电流充电到 0.8 V,放电到 0.01 V,恒定电流 0.1 A/g,电解液为 1 mol/L NaCl.恒电流充放电电极电容的计算方法如下^[7]:

$$C_m = 2 \times \frac{Q}{mV} = 2 \times 3\,600 \times 0.001 \times \frac{C^0}{mV} = 7.2 \times \frac{C^0}{mV}$$

式中: C_m 为比电容, F/g; Q 为电量, C; C^0 为仪器测得的充电或放电容量, mA/h; m 为单个电极活性组分的质量, g; V 为充放电电压范围, 本实验中 $V = 0.8$ V.

采用恒电流充放电测定电极的等效串联内阻的计算方法如下^[8]:

$$R_{es} = \Delta V / I.$$

式中: R_{es} 为等效串联内阻, Ω ; ΔV 为放电时刻电压降, V; I 为恒定电流, A.

1.4 电吸附实验

CDI/MCDI 的运行方式如图 2 所示, CDI/MCDI 均为一对电极,采用恒电位仪为电极供电.整个系统中溶液体积为 31 mL,操作电压为 1.5 V,运行流速为 25 mL/min.溶液采用循环进出

水模式,连续测定溶液的电导率.电导率与溶液质量浓度之间的换算关系根据实验测得的标线计算.电吸附量的计算方法如下^[9]:

$$q = \Delta c \times V / m.$$

式中: q 为电吸附容量, $\mu\text{mol/g}$; Δc 为吸附前后溶液浓度差, $\mu\text{mol/L}$; m 为电极质量, g; V 为溶液体积, L.

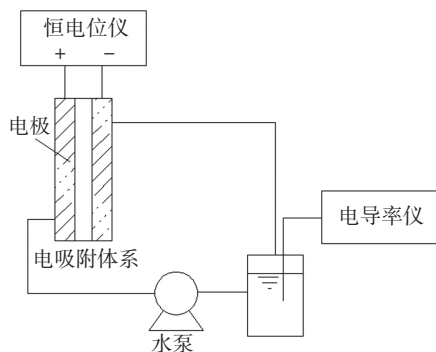


图 2 电吸附体系运行流程

为了更好地对比 CDI 与 MCDI 的电吸附效果,对 CDI 与 MCDI 的吸附过程进行动力学拟合,对吸附结果进行热力学拟合.据文献[10]报道,CDI 与 MCDI 能够较好地符合假一级反应动力学,这里只进行假一级反应动力学拟合,拟合方程为

$$\ln \left(\frac{c_t - c_e}{c_0 - c_e} \right) = -kt.$$

式中: t 为除盐时间, min; k 为反应动力学常数, min^{-1} ; c_t 、 c_e 、 c_0 分别为 t 时刻、平衡时以及初始盐溶液浓度, $\mu\text{mol/L}$.

分别用 Langmuir 与 Freundlich 方程对 CDI 与 MCDI 吸附结果进行热力学拟合,拟合方程为^[11]

$$q = \frac{q_m K_L c}{1 + K_L c}, \quad q = K_F c^{1/n}.$$

式中: c 为平衡浓度, mmol/L; q 为吸附容量, mmol/g; q_m 为单分子层吸附对应的最大吸附容量, mmol/g; K_L 为 Langmuir 热力学方程的拟合参数; K_F 、 n 为 Freundlich 热力学方程的拟合参数.

2 结果与讨论

2.1 比表面积与孔隙分布测定

活性炭粉末与炭黑的比表面积与平均孔径如表 1 所示.可以看出,活性炭粉末具有很大的比表面积,而炭黑的比表面积很小,可以认为在电极组分中起吸附作用的是活性炭粉末.

2.2 恒电流充放电测试

图 3 给出了恒电流充放电 3 个周期的运行结果.可以看出,恒电流曲线表现出很好的三角形电容特性.在恒电流充放电第一周期,电极的充电

电容很大,此后周期电容有所减少,一定程度上说明活性炭粉末电极的可逆性欠佳.计算出活性炭

粉末在第 3 周期电极的充电电容为 42 F/g,放电电容为 37.5 F/g.等效串联内阻为 2.70 Ω.

表 1 活性炭粉末与炭黑比表面积

电极材料	BET 比表面积/(m ² · g ⁻¹)	平均孔径/nm	孔体积(17~300 nm)/(cm ³ · g ⁻¹)	微孔体积/(cm ³ · g ⁻¹)
活性炭粉末	1 580	4.1	0.896	0.190 0
炭黑	100	29.3	0.087	0.005 9

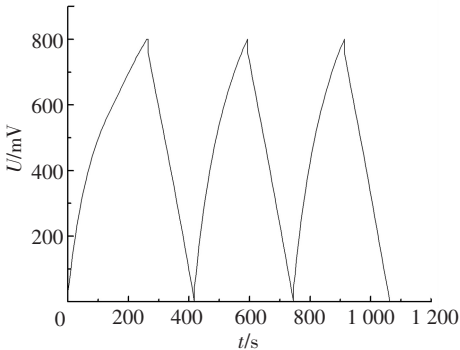


图 3 活性炭粉末电极恒电流充放电特性

2.3 不同质量浓度盐水下 CDI/MCDI 电吸附量对比

不同质量浓度盐水下 CDI/MCDI 的电吸附量见图 4.可以看出,当进水盐质量浓度为 0.05 g/L, CDI 与 MCDI 的电吸附量基本没有差别,这与 Li 等^[12]的研究结果相似.当质量浓度升高到 0.1 g/L 时,活性炭粉末电极 CDI 与 MCDI 吸附量的差异逐渐显现,此时 MCDI 的电吸附量约为 CDI 的 1 倍.当溶液质量浓度继续升高时,CDI 的电吸附量略有增加,而 MCDI 的吸附量有很明显的增加.当溶液质量浓度达 0.5 g/L, MCDI 的电吸附量为 694.44 μmol/g,而 CDI 的最大电吸附量只有 135.70 μmol/g.

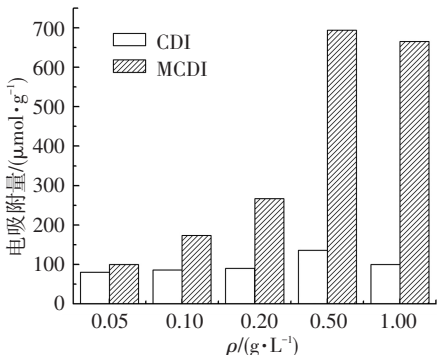


图 4 不同质量浓度盐水下 CDI 与 MCDI 的电吸附量

整体来说,CDI 的电吸附量在 80~140 μmol/g 变化.Hou 等^[13]以活性炭粉末作为电极材料,当盐溶液质量浓度为 0.117~0.618 g/L 时,CDI 的电吸附量为 49.78~132.45 μmol/g,与本实验结果相似.本实验 MCDI 的电吸附量在 90~700 μmol/g 变化,处理的盐水质量浓度越高,CDI 与 MCDI 电吸附的差异越明显.这是由于较高质量浓度的盐水对已吸附到电极表面的离子产生更强的吸附作用,导致 CDI 系统中已吸附到电极孔

隙中的离子重新被解吸到盐溶液中.而 MCDI 则由于离子交换膜的存在阻碍了这种解吸,从而保证了电极的电吸附量.

分别用 Langmuir 与 Freundlich 方程对 CDI/MCDI 进行热力学拟合,拟合参数与相关系数 R^2 列于表 2.可以看出, MCDI 能够较好地符合 Langmuir 吸附等温线方程,证明了 MCDI 的电吸附为单分子层吸附.而 CDI 并不能很好地符合吸附等温线方程,特别是当盐溶液质量浓度较高时, CDI 的电吸附量较大程度地偏离了 Langmuir 理论方程.此时, CDI 的吸附并不是简单的单分子层吸附,可以认为当盐溶液质量浓度超过一定范围时, CDI 的电吸附模型较复杂,相比之下, MCDI 的电吸附模型受盐溶液质量浓度的影响较弱.

表 2 CDI 与 MCDI 的吸附热力学拟合结果

模型	方程	参数	MCDI	CDI
Langmuir	$q = \frac{q_m K_L c}{1 + K_L c}$	q_m	0.80	0.110
		K_L	0.32	4.700
		R^2	0.98	0.529
Freundlich	$q = K_F c^{1/n}$	K_F	0.18	0.086
		n	1.70	9.430
		R^2	0.93	0.501

2.4 不同质量浓度盐水下 CDI/MCDI 电吸附速率对比

图 5 列出了盐溶液质量浓度分别为 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 g/L 的 CDI 与 MCDI 达到吸附饱和前电极电吸附过程中盐溶液电导率的变化.其中图 5(c) 和 (d) 中的小图分别表示电吸附实验开始几分钟电吸附过程放大示意图.可以看出,处理相同质量浓度盐水时, CDI 比 MCDI 具有更大的电吸附速率,更快达到吸附平衡,但其吸附容量小于 MCDI.当进水质量浓度为 0.5 与 1 g/L 时,在 CDI 达到平衡前的几分钟, CDI 较 MCDI 体系盐溶液电导率变化更快,但 CDI 的电吸附饱和时间较 MCDI 短很多.而当质量浓度较低时, CDI 与 MCDI 电吸附速率的差异很难直接从图 5(a)、(b) 中看出,因此,对进水质量浓度为 0.05 与 0.1 g/L 盐水的电吸附过程进行假一级反应动力学拟合,结果如表 3 所示.可以看出, CDI 较 MCDI 具有更大的吸附动力学常数,这主要是由于膜的存在导致 MCDI 电吸附体系内阻增大.

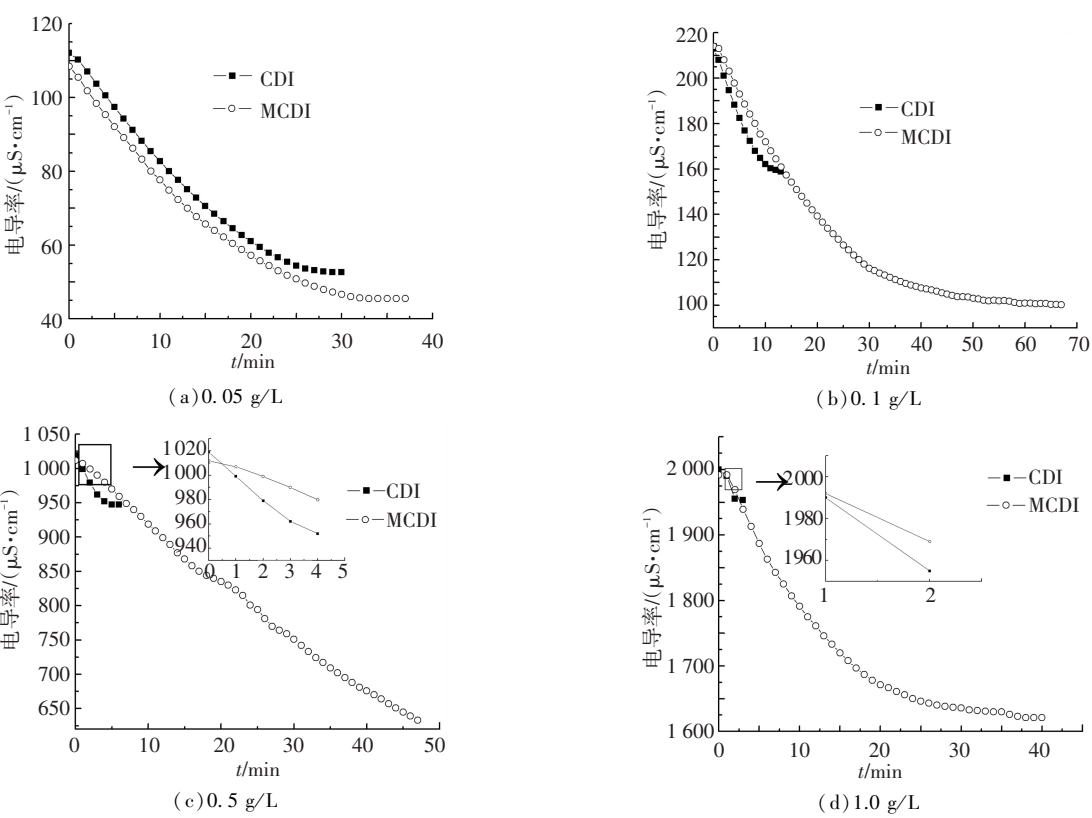


图 5 不同质量浓度下 CDI 与 MCDI 电吸附对比

表 3 两种质量浓度下 CDI 与 MCDI 假一级动力学拟合参数

$\rho_{\text{进水}} / (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	运行模式	动力学参数 k / min	相关系数 R^2
0.05	CDI	0.160	0.844
	MCDI	0.138	0.867
0.10	CDI	0.343	0.913
	MCDI	0.079	0.987

图 6 比较了 CDI 与 MCDI 处理 0.1 g/L 盐水达到电吸附平衡状态前的电流变化.可以看出,CDI 的电流强度更大,而电吸附速率的大小很大程度与电流强度的大小有关,随着电吸附的进行,电流强度逐渐减小.CDI 达到电吸附平衡时具有 3 mA 左右的电流,而 MCDI 达到电吸附平衡时电流约为 1 mA.这也是由于 MCDI 具有较高的内阻.

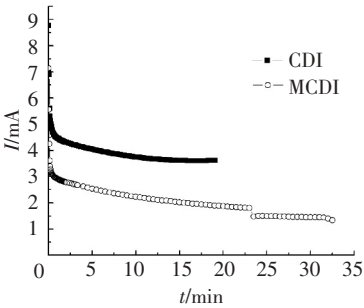


图 6 进水质量浓度为 0.1 g/L 下 CDI 与 MCDI 电吸附过程的电流变化

质量浓度变化导致电吸附量随之有较大变化主要是活性炭粉末电极的孔径分布和质量浓度变化对电极双电层电容的影响.

活性炭粉末电极可以看成由若干微小的平板

电容器构成,极板之间的距离为活性炭粉末孔径的大小.两极板电位相同,内部由于双电层电容存在一定的电压降(见图 7).当两极板距离足够大时,两极板内侧的电压不相互叠加,极板中心电位为 0,能正常吸附离子.当极板距离较小时,两极板内侧的电压相互叠加,中心电位提高,吸附到极板表面的离子由于作用力的减少解吸出来,影响电极吸附效果^[14-16].由此可见,孔径越小,双电层电容越小,由于活性炭粉末微孔含量较多,表现出来的双电层电容较小,电吸附量受到一定程度的限制.

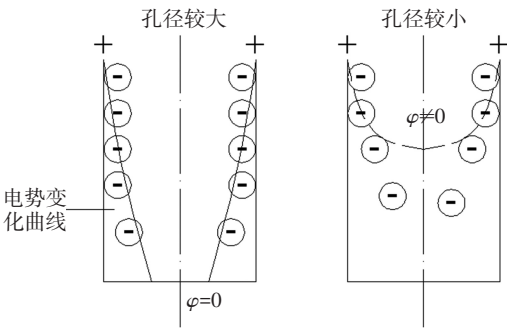


图 7 孔隙内部电势变化效果(正极)

质量浓度变化对双电层电容也存在影响,根据双电层 Gouy-Chapman-Stern (GCS) 模型,电极与溶液界面由紧密层与分散层构成,当不存在氧化还原电容造成的吸附时,紧密层电容只取决于表面电荷量,与质量浓度无关.双电层电容可以看作是由紧密层与分散层双电层电容串联而成,分

散层的电容 C_G 可以表示为^[17]

$$C_G = (\varepsilon/x_G) \cosh(zF\varphi_2/2RT).$$

分散层的有效厚度 x_G 可以根据德拜定律求得,即

$$x_G = (2z^2 F^2 c / \varepsilon RT)^{-1/2}.$$

式中: c 为溶液浓度; F 为法拉第常数 96 485 C/mol; z 为离子所带电荷数,对于 NaCl, $z = 1$; ε 为电解质的电容率; R 为 Boltzmann 常数, J/K; T 为绝对温度, K; φ_2 为分散层电位, V.

由以上公式可以看出,浓度越大,分散层的厚度越小,分散层电容越大,双电层电容也越大.

由于活性炭粉末孔径较小,受双电层叠加效应的影响较大,导致活性炭粉末在处理低质量浓度盐水时电吸附量很小. 而处理高质量浓度盐水时,双电层叠加效应的影响减弱,大量小孔径的孔隙开始发挥作用,使得电吸附量增加.

此外,对于 MCDI,膜的内阻很大程度上与盐水质量浓度有关^[18]. 随着盐质量浓度的提高 (0.05~1 g/L), MCDI 电吸附体系的内阻逐渐减小,使得损耗在体系中的电压减少,实际作用在除盐体系中的电压会相应升高,从而提高库伦效率与电吸附量^[19],对电吸附体系处理高质量浓度盐水时电吸附量的增加具有一定贡献.

3 结 论

1) 以活性炭粉末为电极材料的 MCDI 较 CDI 具有更大的电吸附量,随着质量浓度的提高,差异明显提高.

2) MCDI 中膜的引入使得电吸附体系的内阻升高,表现在 CDI 体系较 MCDI 体系具有更大的充电电流,在一定程度上对电吸附体系的吸附速率产生影响.

参考文献

- [1] OREN Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review) [J]. Desalination, 2008, 228(1/2/3): 10–29.
- [2] FARMER J C, TRAN T D, RICHARDSON J H, et al. The application of carbon aerogel electrodes to desalination & waste treatment[C]//Annual Meeting of the American Institute of Chemical Engineers. Los Angeles: [s.n.], 1997.
- [3] SEMIAT R. Energy issue in desalination process [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(22): 8193–8201.
- [4] ZOU L, LI L, SONG H, et al. Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination [J]. Water Research, 2008, 42(8/9): 2340–2348.

- [5] DLUGOLECKI P, VAN DER W A. Energy recovery in membrane capacitive deionization [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(9): 4904–4910.
- [6] LEE J B, PARK K K, EUM H M, et al. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization [J]. Desalination, 2006, 196(1/2/3): 125–134.
- [7] 刘伟伟. 超级电容器碳复合电极材料的制备及性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [8] 邓梅根. 电化学电容器电极材料的研究 [M]. 合肥: 中国科技大学出版社, 2009.
- [9] 王新征. 碳纳米管电化学特性及去离子电容应用研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2006.
- [10] LI H, PNA L, ZHANG Y, et al. Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes [J]. Chemical Physics Letters, 2010, 485(1/2/3): 161–166.
- [11] LI H, GAO Y, PAN L, et al. Electrosorptive desalination by carbon nanotubes and nanofibres electrodes and ion-exchange membranes [J]. Water Research, 2008, 42(20): 4923–4928.
- [12] LI H, ZOU L. Ion-exchange membrane capacitive deionization: a new strategy for brackish water desalination [J]. Desalination, 2011, 275(1/2/3): 62–66.
- [13] HOU C, HUANG C. A comparative study of electrosorption selectivity of ions by activated carbon electrodes in capacitive deionization [J]. Desalination, 2013, 314: 124–129.
- [14] 李智, 张玉先. 孔径分布和溶液质量浓度对碳气凝胶电极电吸附除盐性能的影响分析 [J]. 环境科学学报, 2008, 28(5): 902–905.
- [15] YANG K L, YING T Y, YIACOUMI S, et al. Electrosorption of ions from aqueous solution by carbon aerogel: an electrical double-layer model [J]. Langmuir, 2001, 17(6): 1961–1969.
- [16] YING T Y, YANG K L, YIACOUMI S, et al. Electrosorption of ions from aqueous solution by nanostructured carbon aerogel [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 250(1): 18–27.
- [17] 吴辉煌. 应用电化学基础 [M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2006.
- [18] DLUGOLECKI P, ANET B, METZ S J, et al. Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations [J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346(1): 163–171.
- [19] LI H, NIE C, PAN L, et al. The study of membrane capacitive deionization from charge efficiency [J]. Desalination and Water Treatment, 2012, 42(1/2/3): 210–215.

(编辑 刘 彤)