



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150142

中孔炭电极在电吸附除盐中的应用研究

李桂菊, 王刚, 何威, 段永梅
(天津科技大学海洋与环境学院, 天津 300457)

摘要: 用中孔炭、黏合剂和导电材料制备的活性炭电极进行除盐研究, 确定电吸附时间、电压、流量、溶液初始质量浓度等对电吸附除盐效果的影响, 并在最佳工艺参数下处理电厂排放水作为锅炉补给水回用. 结果表明: 随着吸附时间的增加除盐率也增加, 针对本实验装置确定吸附平衡时间为 40 min; 电压越高电吸附效果越好, 但电压过高水会发生电解等副反应, 电压 1.2 V 为最佳; 电极间距越小, 除盐率越高, 本研究选择 1 mm; NaCl 溶液初始质量浓度越大吸附容量越大, 但除盐率会降低, 因此每种装置都对应一个最佳范围. 在上述最佳工艺条件下, 利用该电极对电厂的达标排放水深度处理, 除盐效果明显, 可以使其达到再生水用于锅炉补给水标准.

关键词: 活性中孔炭; 电吸附; 回用水; 除盐

中图分类号: TQ426 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2016)06-0039-05

Application of Mesoporous Carbon Electrodes to Salt Removal by Electro-adsorption

LI Guiju, WANG Gang, HE Wei, DUAN Yongmei

(College of Marine and Environmental Sciences, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: In this research, activated carbon electrodes were prepared with mesoporous carbon, and adhesive and conductive materials were applied to remove salt. The effect of the adsorption time, voltage, flow rate and the solution initial concentration on the removal of salt by electro-adsorption was studied. Plant discharged water was treated in order to change it into boiler recycling water through electro-adsorption under optimum conditions. The results demonstrated that the salt removal rate increased with the increase of adsorption time. The adsorption efficiency was enhanced with the increase of voltage, but side reaction like electrolysis occurred under excessive voltage. Desalination efficiency increased with the reduce of electrode spacing. The higher the initial concentration of NaCl solution, the greater the adsorption capacity, but the desalination efficiency was reduced, so each device should correspond to one optimal range. In this study, the optimal parameters of the experimental device were determined: the adsorption time should be 40 min, the voltage 1.2 V, and the electrode gap 1 mm. Under the optimum conditions, the treated plant discharged water can meet the using standards for boiler recycling water.

Key words: mesoporous carbon; electro-adsorption; reuse water; desalination

水资源短缺是目前世界大部分地区面临的最严峻的问题. 污水回用、海水和苦咸水淡化是解决水资源短缺的有效途径. 目前, 常见的脱盐方法有离子交换法、电渗析法、反渗透法等^[1], 但这些方法均存在着许多局限性, 如: 采用反渗透法, 系统对水的预处理要求高, 高压泵能耗高, 得水率较低, 制水成本高; 采用离子交换法, 再生酸碱费用高, 再生废液很容易对

环境造成二次污染^[2], 系统操作要求高; 采用电渗析法, 运行过程中阴极和阳极膜上容易结垢, 从而影响出水水质, 并缩短仪器的使用寿命且耗电量、耗水量都很高. 近年来, 一种颇有前景的新型水处理脱盐技术——电容去离子(CDI)除盐技术^[3]受到了广泛重视. 电容去离子又称电吸附除盐, 是在电场作用下通过在电极和溶液之间形成双电层, 极性分子或离子被

收稿日期: 2015-10-07; 修回日期: 2016-01-20

作者简介: 李桂菊(1969—), 女, 黑龙江人, 教授, lgj69@163.com.

储存在双电层中被去除,当电极饱和后可以通过外加反向电场使电极再生^[4-5]. 与传统的除盐方法相比,电吸附除盐能耗小^[6-7]、成本低,使用寿命长且再生容易^[8-9],是一种既经济又有效的方法. 电吸附技术的核心和关键是高性能电极材料的研制. 理想的高性能电极材料应具有较高比表面积、发达的孔隙结构和良好的导电性等性质^[10]. 碳材料由于具有优异的性能而成为首选材料,主要有活性炭纤维^[11]、活性炭粉末^[12]、碳纳米管^[13]及碳气凝胶^[14]等,碳纳米管及碳气凝胶材料受价格和制备工艺成本的影响难以实现大规模应用,活性炭价廉易得,但微孔太多,除盐效果一般. 中孔炭具有规则中孔排列、窄孔径分布、高比表面积和高导电率等优异性能^[15],是制备碳电极的优质碳材料. 本文利用本课题组研制的中孔炭电极探讨电吸附除盐的影响因素,为电极的实际应用提供基础数据.

1 材料与方法

1.1 自制电极

将本课题组利用软模板法制备的中孔炭^[16]与导电炭黑、黏合剂以一定比例混合,混合成浆状涂布在基底上,放入干燥箱中 105 °C 干燥,然后进行冷压处理即可制备成所需的中孔炭电极. 每片电极尺寸均为 5 cm × 5 cm × 1 mm. 电极的比表面积为 1 517.08 m²/g,平均孔径 3.36 nm,比电容 50.13 F/g.

1.2 实验装置

实验装置主要由水槽、蠕动泵、直流稳压电源、电导率仪和电吸附反应器组成,如图 1 所示.

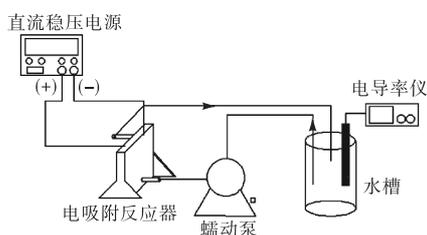


图 1 电吸附装置示意图

Fig. 1 Schema of electro-adsorption system

其中,电极间距通过电极间隔膜数量调节,每张间隔膜的厚度为 1 mm,循环实验装置内安装尺寸为 5 cm × 5 cm × 1 mm 的电极一对. 实验水量为 100 mL,进出水在相同的容器中,不断循环,循环实验主要用于测定电极的饱和吸附量. 连续实验采用的电极模块为 40 对电极,每片放大电极的尺寸为

10 cm × 20 cm × 1 mm. 进水为电厂治理以后的达标排放水,反应装置类似,分别设有进水槽和出水槽.

1.3 电吸附除盐的影响因素探讨

以配制的 NaCl 溶液为进液溶液,探讨电吸附时间、两极间的施加电压、电极间距、进液质量浓度、进液流量对电吸附除盐效果的影响,筛选电吸附除盐的最佳工艺参数. 在 25 °C 的条件下,测定不同质量浓度 NaCl 溶液的电导率,绘制 NaCl 溶液质量浓度与电导率的关系图,如图 2 所示. 通过线性拟合得到的方程为 $y = 1.4597x + 31.073$,相关系数 R^2 为 0.9995,说明在 0 ~ 2 000 mg/L 范围内,NaCl 溶液质量浓度与电导率呈现良好的线性关系. 研究中以电导率表征电吸附除盐效果.

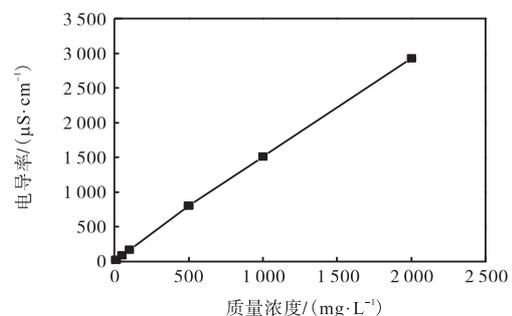


图 2 NaCl 溶液质量浓度与电导率的关系

Fig. 2 Relationship between solution concentration and conductivity in NaCl solution

1.4 电极应用实验

采用 40 对上述方法制备的尺寸为 10 cm × 20 cm × 1 mm 的放大电极搭成的电容去离子装置,连续性实验处理电厂治理以后的达标排放水,使其达到 GB/T 19923—2005《城市污水再生利用·工业用水水质》中再生水标准,用于锅炉补给水.

2 结果与讨论

2.1 电吸附时间对电吸附除盐的影响

取 100 mL 质量浓度为 1 000 mg/L 的 NaCl 溶液放入电吸附容器中,在电压 1.2 V、流量 30 mL/min、电极间距为 1 mm 的条件下进行电吸附实验,考察电吸附时间对电吸附除盐的影响,结果如图 3 所示. 从图 3 中可以看到:随着时间的增加,电导率随之下降,电吸附除盐率在逐渐增加. 在前 15 min 内 NaCl 的吸附率急剧上升,20 min 后趋于平缓,30 min 后则基本不变,说明此时吸附基本已达饱和. 为了保证吸附的充分,将吸附时间定为 40 min.

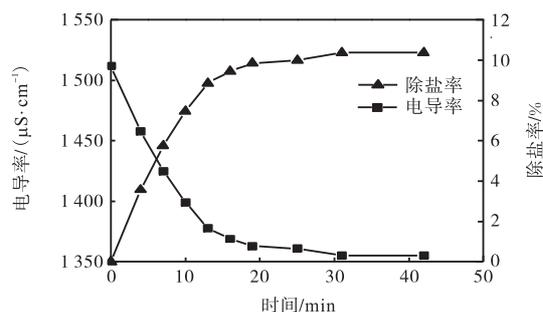


图3 电吸附时间对电吸附除盐的影响

Fig. 3 Effect of electric adsorption time on the electro-sorptive desalination

2.2 电压对电吸附除盐的影响

在流量 30 mL/min、电极间距为 1 mm、NaCl 溶液质量浓度 1 000 mg/L 的条件下吸附 40 min, 设定电压分别为 0、0.8、1.0、1.2、1.4 V, 考察电压对电吸附除盐的影响, 结果如图 4 所示。

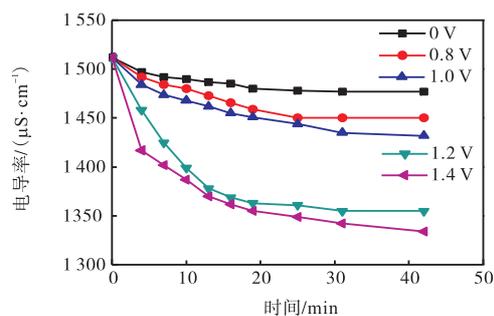


图4 电压对电吸附除盐的影响

Fig. 4 Effect of applied voltage on the electro-sorptive desalination

由图 4 可知:随着电压的增加,溶液的电导率下降幅度增大,从而电极的离子去除率上升,电极脱盐效果提高;随着电极吸附容量趋于饱和,电导率减幅逐渐下降,电导率值趋于稳定,达到吸附平衡. 电压为 1.4 V 的一对电极除盐率最高为 12%. 这可能是因为在不发生电解反应的情况下,电压越大,形成的双电层厚度越大,极板间的电流密度越大,吸附速率越快,离子去除率也越高. 但如果继续提高电压,水会发生电解反应,1.2 V 与 1.4 V 除盐效果相当,因此为了避免电吸附过程发生电解反应,同时节省能耗,本次实验选择电吸附电压为 1.2 V.

电压对电极吸附容量的影响如图 5 所示. 由图 5 可知:吸附容量随着电压的增大而增大. 电压为 0 V 时,为物理吸附,吸附容量较小,为 5.01 mg/g. 电压为 0.8 V 时,其吸附容量为 8.89 mg/g,而当电压为 1.4 V 时,其吸附容量达到了 25.54 mg/g,远高于物理

吸附量. 这是因为,随着电压的增大,形成的双电层厚度越大,极板间的电流密度越大,吸附速率就越快,离子去除率也越高,从而导致其吸附容量增加.

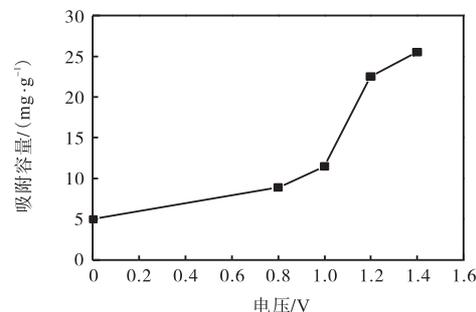


图5 电压对电极吸附容量的影响

Fig. 5 Effect of the applied voltage on electro-adsorption capacity

2.3 流量对电吸附除盐的影响

在电压 1.2 V、NaCl 溶液质量浓度 1 000 mg/L、电极间距 1 mm 的条件下,设定流量为 15、22、30、37、45 mL/min,考察不同流量对电极电吸附除盐的影响,结果如图 6 所示。

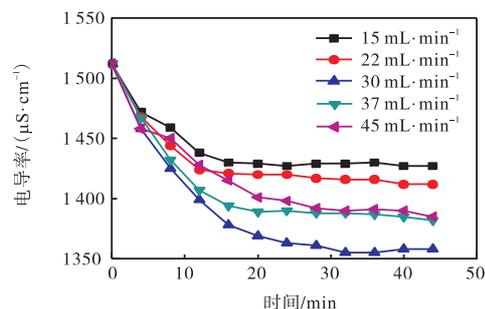


图6 流量对电吸附除盐的影响

Fig. 6 Effect of the flow rates on electro-adsorption desalination

由图 6 可知:当流量在 15~30 mL/min 时,随着流量的增加,溶液的电导率下降的幅度逐渐变大,除盐率随之上升;当流量大于 30 mL/min 时,溶液的电导率降幅有所减小,除盐率有所下降. 可见,在流量为 30 mL/min 时脱盐效果最佳. 因为当溶液流量较低时,单位时间内废水的处理量过小,导致电极除盐效率较低,逐步加大流量,除盐效率随之提高,出水电导率降低,当流量大于 30 mL/min 后,除盐效率反而下降,其原因是离子能够被电极吸附,必须满足离子在溶液中的停留时间大于离子在极板间迁移的时间,流速过大、停留时间过短使得部分离子瞬间从电极间流出,而无法迁移到孔表面进行吸附. 因此,电吸附除盐过程存在一个最佳流量。

流量对电极吸附容量的影响如图 7 所示. 随着流量的增大, 吸附容量先增加后减小. 这可能是因为流量小时, 电极间水力扰动小, 传质速度慢, 吸附速率减慢, 从而导致吸附容量较小. 而流量过快, 大量离子来不及被吸附就被水流带走, 吸附速率慢, 其吸附容量也较小. 综上所述, 对于本装置而言, 溶液流量为 30 mL/min 时, 电极的电吸附除盐效果最佳.

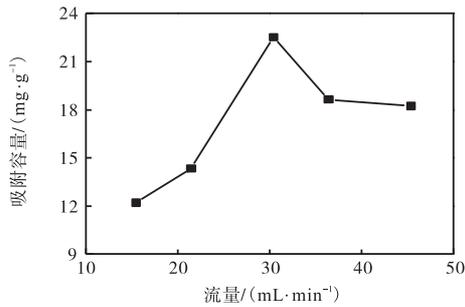


图 7 流量对电极吸附容量的影响

Fig. 7 Effect of the flow rates on adsorption capacity

2.4 电极间距对电吸附除盐的影响

在电压 1.2 V、NaCl 溶液质量浓度 1 000 mg/L、流量 30 mL/min 时, 设定电极间距分别为 1.0、2.0、3.0 mm, 考察不同电极间距对电吸附除盐效果的影响, 结果如图 8 所示. 随着电极间距的增加, 溶液的电导率下降的幅度越来越小, 从而电极的离子去除率随之下降低, 电吸附除盐效果变差. 当电极间距为 1 mm 时除盐效果最好. 这可能是因为随着电极间距的增大, 电流效率降低, 使电吸附作用的驱动力——静电力作用受到影响, 导致去除效果变差, 因此除盐率也随之降低.

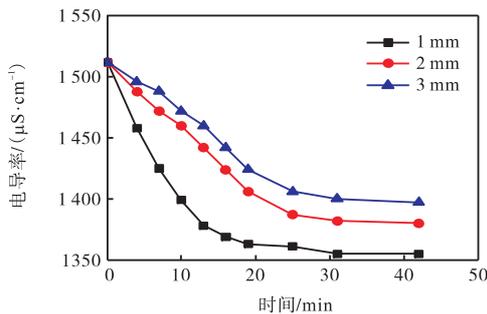


图 8 电极间距对电吸附除盐的影响

Fig. 8 Effect of the distance between electrodes on electro-adsorption desalination

电极间距对吸附容量的影响如图 9 所示. 电极吸附容量随电极间距的增大而减小. 这是因为电极间距越小, 离子迁移到双电层的距离缩短, 吸附速率就会变快, 从而导致其吸附容量变大. 但如果电极间距过短, 不利于水的流动, 还可能导致电极短路, 增

加能耗. 综上所述, 电极间距为 1 mm 时为最佳间距.

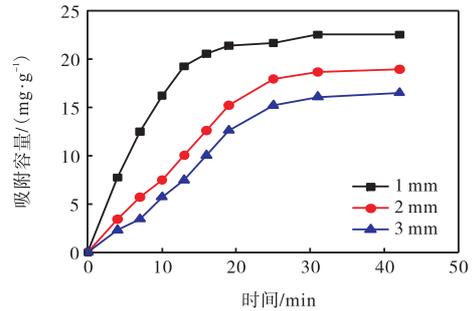


图 9 电极间距对吸附容量的影响

Fig. 9 Effect of the distance between electrodes on adsorption capacity

2.5 溶液初始质量浓度对电吸附除盐的影响

在电压 1.2 V、流量 30 mL/min、电极间距 1 mm 的条件下, 溶液初始质量浓度分别选取 100、500、1 000 mg/L, 进行电吸附实验, 考察溶液初始质量浓度对电极电吸附除盐效果的影响, 结果如图 10 所示. 由图 10 可知: 随着溶液初始质量浓度的增加, 电极的离子去除率随之下降低. 溶液初始质量浓度为 100 mg/L 时, 电极的离子去除率达到了 30%. 而溶液初始质量浓度为 1 000 mg/L, 其去除率降到了 10%. 这可能是因为电极的吸附容量是一定的, 当溶液浓度增大时, 溶液中所含离子的数量增多, 但是溶液中的离子增加的绝对数远大于电极多吸附的离子数, 所以除盐率降低.

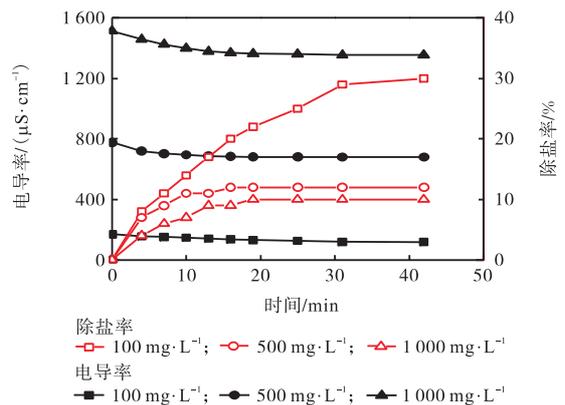


图 10 溶液初始质量浓度对电吸附除盐的影响

Fig. 10 Effect of the initial concentration on electro-adsorption desalination

溶液初始质量浓度对吸附容量的影响如图 11 所示. 由图 11 可知: 吸附容量随着所处理溶液质量浓度的升高而呈上升趋势. 当所处理的溶液质量浓度为 100 mg/L 时, 吸附容量仅为 7.32 mg/g, 而当所处理溶液质量浓度为 1 000 mg/L 时, 吸附容量高达

22.54 mg/g. 这可能是因为随着溶液初始质量浓度的增大,溶液中所含离子的数量增多,溶液与电极表面的浓度差增大,从而离子与电极表面的接触机会多,离子被吸附的趋势增强,被吸附的离子数量也会相应增加,所以吸附容量增大.因此,要综合考虑溶液初始质量浓度对离子去除率和电极吸附容量两个方面的影响.本实验适宜 NaCl 溶液初始质量浓度为 500 mg/L.

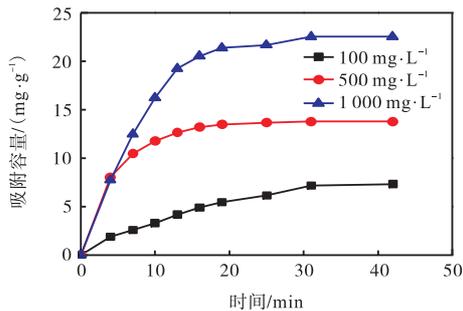


图 11 溶液初始质量浓度对吸附容量的影响

Fig. 11 Effect of the initial mass concentration on adsorption capacity

2.6 应用实验

采用 40 对电极构建成的电容去离子装置,处理电厂治理以后的达标排放水,利用本研究筛选的最佳工艺参数进行除盐,使其达到 GB/T 19923—2005《城市污水再生利用·工业用水水质》中再生水标准,用于锅炉补给水.除盐前后水质指标的变化见表 1.

表 1 电吸附除盐前后水质指标的变化

Tab. 1 Changes of water parameters before and after electroadsorptive desalination

项目	原水	出水	GB/T 19923—2005
pH	8.79	6.58	6.5~8.5
总硬度/(mg·L ⁻¹)	811.81	70.98	≤450
$\rho(\text{Ca}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	164.64	8.66	—
$\rho(\text{Mg}^{2+})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	97.29	11.98	—
总碱度/(mg·L ⁻¹)	348.44	61.31	≤350
$\rho(\text{Cl}^{-})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	25.61	6.04	≤250
COD/(mg·L ⁻¹)	24.77	23.74	≤60
电导率/($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	2 500	850	≤1 700

由表 1 可知:经处理后,得到的回用水平均电导率约为 850 $\mu\text{S}/\text{cm}$,远低于标准的 1 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$.此时产水率为 93%,总硬度去除率为 91%,总碱度去除率为 82%,钙离子去除率 95%,镁离子去除率 88%,氯离子去除率为 76%.经电吸附装置处理后,由于碱度得到有效去除,因此其出水 pH 降低.总之,出水硬度、碱度、各离子含量等指标均达到再生水用于锅炉补给水的使用标准.

3 结论

影响电吸附除盐效果的因素有电吸附时间、电压、流量、电极间距、溶液初始质量浓度.适合本实验装置的最佳电压、吸附时间、流量和电极间距分别为 1.2 V、40 min、30 mL/min 和 1 mm.在上述最佳工艺条件下,利用该电极处理电厂的达标排放水,除盐效果明显,可以使其达到 GB/T 19923—2005《城市污水再生利用·工业用水水质》中再生水标准,用于锅炉补给水.

参考文献:

- [1] 朱茂森,夏春梅,胡筱敏.动态电渗析法回收酸洗废水中的铁[J].安全与环境学报,2010(4):13-16.
- [2] 尹广军,陈福明.电容去离子研究进展[J].水处理技术,2003,29(2):63-66.
- [3] Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment: Past, present and future (a review) [J]. Desalination, 2008, 228(1): 10-29.
- [4] Welgemoed T J, Schutte C F. Capacitive deionization technology™: An alternative desalination solution [J]. Desalination, 2005, 183(1): 327-340.
- [5] Chen Z L, Song C L, Sun X W, et al. Kinetic and isotherm studies on the electrosorption of NaCl from aqueous solutions by activated carbon electrodes [J]. Desalination, 2011, 267(2): 239-243.
- [6] Hou C H, Huang J F, Lin H R, et al. Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process [J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2012, 43(3): 473-479.
- [7] 庞自钊,孟庆函,曹兵.水蒸气活化对活性炭电吸附脱盐性能的影响 [J].北京化工大学学报,2011,38(2): 32-35.
- [8] Farmer J C, Fix D V, Mack G V, et al. Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1996, 26(10): 1007-1018.
- [9] Pekala R W, Farmer J C, Alviso C T, et al. Carbon aerogels for electrochemical applications [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 225: 74-80.
- [10] Anderson M A, Cudero A L, Palma J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55(12): 3845-3856.

(下转第 54 页)