

泡沫镍为集流体的膜电容去离子脱盐性能研究

范新飞,沈彤,安金硕,宋成文

(大连海事大学环境科学与工程学院 大连 116026)

摘要:文章为了解决淡水资源短缺这一严峻的问题,考虑将能耗小、无化学再生等优点的膜电容去离子技术作为基础,对其进行改进与优化,即将低电阻、高比表面积和高孔隙率的泡沫镍替代传统集流体。并利用改进后的装置进行实验,分别探讨电极材料、电压和盐水流速等因素对脱盐效率的影响。将未加电极材料和加3种不同的活性炭作为电极材料的装置进行脱盐实验,根据结果得出,在脱盐过程中起主要作用的仍然是电吸附过程,通过进一步对电极材料进行表征,讨论得出脱盐效率与比表面积和孔径分布均有关系。随后在最优电极材料的条件下,讨论得出最优的操作条件,即在施加电压为1.6 V、盐水流速为10 mL/min下可以达到最佳的脱盐效率,吸附量为8.9 mg/g。且通过长时间的吸脱附实验得出电极材料AC1具有良好的再生能力。

关键词:膜电容去离子;海水淡化;泡沫镍;活性炭;脱盐效率

中图分类号:P747

文献标志码:A

文章编号:1005-9857(2020)09-0091-06

Desalting Performance of Membrane Capacitive Deionization with Nickel Foam Current Collector

FAN Xinfei, SHEN Tong, AN Jinshuo, SONG Chengwen

(College of Environmental Science and Engineering, Dalian Maritime University, Dalian 116026, China)

Abstract: In this study, in order to solve the serious problem of the shortage of fresh water, the membrane capacitive deionization with low energy consumption and no chemical regeneration was used in the desalting test. The traditional current collector was replaced with the nickel foam that is in the low resistance, high ratio surface area and high porosity. The effects of electrode material, voltage and the brackish stream's flow rate on desalination efficiency were investigated by using the novel device. Desalting experiments were carried out on the device without adding electrode material and adding three different kinds of activated carbon as electrode material. According to the results, the main role in the desalination process was still the electro-adsorption process. Through further characterization of electrode materials, it was concluded that desalination effi-

收稿日期:2019-11-30;修订日期:2020-08-25

基金项目:国家自然科学基金(21476034).

作者简介:范新飞,副教授、硕士生导师,博士,研究方向为海水淡化及水处理

通信作者:宋成文,教授、博士生导师,博士,研究方向为膜分离及水处理

ciency was related to specific surface area and pore diameter distribution. Under the condition of optimal electrode material, the better operation condition was discussed, which was that the efficiency of desalting was the optimal result of the applied voltage of 1.6 V and brine velocity of 10 mL/min. The SAC was 8.9 mg/g. And AC1 had good regeneration ability through the absorption and removal experiment.

Key words: Membrane capacitance deionization, Seawater desalination, Nickel foam, Activated carbon, Desalination efficiency

0 前言

随着人口的大量增加和水环境的持续恶化,对淡水的需求已经远远超过了供给,特别是在发展中国家和干旱地区。目前,超过 20 亿人无法获得安全的饮用水,估计 36 亿人每年至少有 38 个月面临缺水的危险^[1]。根据联合国教育、科学及文化组织(教科文组织),目前世界上近 1/3 的人口生活在缺水地区,预计到 2025 年这一数字将增加一倍。

但由于总水量中的 98% 属于海水和苦咸水,因此海水淡化被认为是解决世界水危机的重要方法,因为它不仅可以提供稳定且高质量的淡水供应,而且不会对自然淡水生态系统造成影响^[2]。因此在过去的几十年里,人们一直努力开发各种海水淡化技术,如膜法,即反渗透(RO)和热系统(如多级闪蒸等),虽然这些工艺已经成熟,但仍然存在一定的缺陷。例如,膜污染和结垢仍然是反渗透技术的关键问题,而热脱盐工艺又具有很高的能量要求^[3]。因此,开发一种有效、节能的海水淡化替代工艺是十分必要的。

电容去离子(CDI)是一种新兴的,基于离子在低电压作用下迁移到多孔电极的原理去除水溶液中溶解、带电物质的技术,它可应用于海水淡化、废水处理和硬水软化等^[4-8]。与传统的海水淡化工艺相比,具有能耗低、环境友好、水回收率高等优点,因而得到广泛的关注^[9-12]。为了解决全球水资源短缺的问题,从海水或苦盐水中低成本生产淡水的需求量很大,因此在这种情况下,CDI 被认为是一种很有前途的脱盐技术^[13]。但由于传统的 CDI 系统脱盐效率较低,所以考虑膜电容去离子(MCDI),即利用离子交换膜(IEMs)对传统的 CDI 系统的一种强化,它利用电场和 IEMs 来增强盐溶液中离子的

吸附/脱附动力学,同时减弱了同离子效应,从而提高了离子的去除效率^[14-16]。

本研究用泡沫镍替代传统的石墨片或石墨纸等集流体,由于其低电阻、高比表面积和高孔隙率等具有较好的应用前景^[17]。

1 实验

1.1 电极片的制备

电极片的制备过程包括制浆、混合、涂覆、烘干、剪裁等步骤,详细的描述如下。

(1)浆料的配制:先按 8:1:1 的质量比分别称取活性炭粉末、炭黑、黏结剂。将黏结剂溶解在一定量的 N,N-二甲基乙酰胺中,搅拌均匀至黏结剂完全溶解,此时溶液呈透明色,加入炭黑,搅拌均匀后,加入活性炭,继续搅拌 12 h,使原料充分混合,最后可以得到均匀的电极浆料。

(2)电极片的制备:首先,将作为集流体的泡沫镍进行预处理,即除尘和去油等,再烘干备用。然后利用涂覆法在泡沫镍集流体上制备炭电极,待电极表面的有机溶剂晾干后,将电极片放入 100℃ 真空干燥箱中干燥 12 h,将有机溶剂彻底去除。将得到的电极片用切割器进行剪裁,得到有效面积为 106 mm×58 mm 的电极片。

1.2 电极材料的表征

氮吸附脱附测试是表征材料孔结构的重要手段,其基本原理为在一定温度下测量不同压力时样品对气体分子探针的吸附量,从而得到吸附等温线,进而采用不同的模型进行分析和计算得到样品的比表面积、孔径分布等参数。

1.3 脱盐实验

将电极片按上述制备过程制得,模块组装前,先用去离子水将电极片冲洗干净,去除电极表面及

孔道内的杂质离子。

随后组装成为 MCDI 脱盐模块,组装顺序为有机玻璃、电极片、离子交换膜、硅胶垫片、离子交换膜、电极片、有机玻璃;其中硅胶垫片在起到密封作用的同时,使得两电极片之间保持着一定的距离,形成了水处理室,为盐水的流动提供了通道;使用螺丝螺母将两片有机玻璃板紧固,即得到 MCDI 脱盐模块,示意图如图 1 所示。

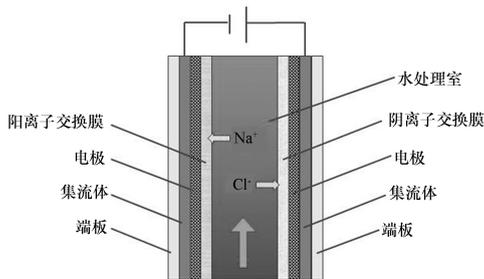


图 1 MCDI 脱盐模块

将 MCDI 脱盐模块与蠕动泵、直流电源、恒温搅拌系统、电导率仪连接在一起,搭建平板式脱盐装置。用量筒量取 50 mL,浓度为 500 mg/L 的 NaCl 溶液于烧杯中,实验过程中,通过恒温磁力搅拌装置使 NaCl 溶液在恒温 25℃ 下匀速搅拌。开启蠕动泵,盐水通过管路进入 MCDI 模块,经水处理室后再经管路回到储水烧杯中。碳材料表面丰富的孔道结构使其具有较强的吸附作用,因此实验开始时,不加电压,碳电极进行物理吸附,当达到平衡后,用直流电源施加恒定电压 100 min,碳电极内部形成双电层结构,吸附水处理室溶液中的阴、阳离子,使得储水烧杯中的 NaCl 浓度逐渐降低。

2 结果与讨论

2.1 孔结构分析

氮气吸附脱附曲线是分析多孔材料的重要方法。为了研究 3 种不同电极材料 AC1, AC2 和 AC3,对它们进行了氮气吸附测试,结果如图 2 所示。

由图 3 中 AC1, AC2, AC3 的吸附等温曲线可以看出,在低压区 3 种材料的吸附量均急剧增加,而在中压区吸附量变化并不明显,特别是 AC1 吸附曲线几乎重合,说明属于 I 型。由此可知,AC1 主要以微孔为主,同时有一定量介孔结构存在,且

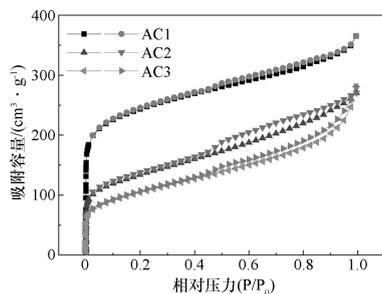


图 2 氮吸附脱附曲线

AC1, AC2, AC3 的比表面积分别为 1 011.46 m²/g, 476.80 m²/g 和 372.42 m²/g。综上所述,比表面积最为丰富的是 AC1。

2.2 不同电极材料对脱盐性能的影响

实验中选取无活性炭(AC0)、AC1、AC2 和 AC3 分别作为电极材料,在电压为 1.6 V 下,对 500 mg/L 的 NaCl 水溶液,盐水流为 10 mL/min 进行处理。

在 MCDI 中,吸附量是指 25℃ 下,电极材料吸附的 NaCl 的质量,计算见公式(1)^[18-19]。

$$SAC = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (1)$$

式中:SAC 为吸附量,mg/g;C₀ 为初始氯化钠浓度,mg/L;C_t 为实验后经 t 秒后的氯化钠浓度,mg/L;V 为氯化钠溶液的体积,L;m 为电极片的质量,g。

能耗的计算见公式(2)^[12,20]。

$$P_{(C_0 \rightarrow C_t)} = \frac{E \int I dt}{V_s} \quad (2)$$

式中:P 为能耗,W · h/mg;E 为电压,V;I 为电流,A;V_s 为氯化钠溶液的体积,50 mL;

从图 3 和图 4 可以看出,虽然电极材料为 AC1 时的能耗略高于其他两种碳材料,但 3 种电极材料与无电极材料的吸附量由大到小排序为 AC1、AC2、AC3、AC0,这与氮吸附测试的比表面积的结果是相一致的,且在无电极材料,即 AC0 模拟电渗析对该装置的影响,表明该脱盐过程起主要作用的仍然是电吸附的作用。根据吸附量公式进行计算,可以得到电极材料为 AC1 时的吸附量为 8.9 mg/g,而且要比未加电极材料的装置所进行脱盐实验的去除率提高 50%,所以最优的电极材料为 AC1。

2.3 电压对脱盐性能的影响

实验中,利用最优电极材料 AC1,对 500 mg/L

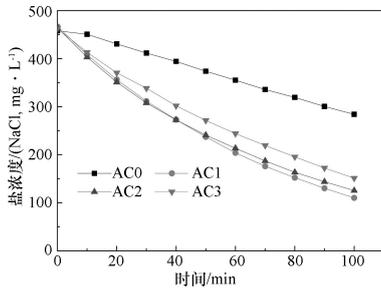


图3 不同电极材料下处理盐水溶液的浓度变化

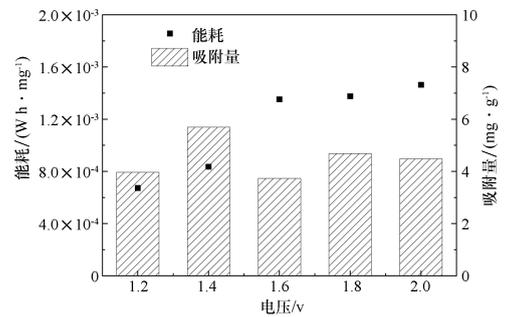


图6 不同电压下处理盐水溶液的吸附量和能耗

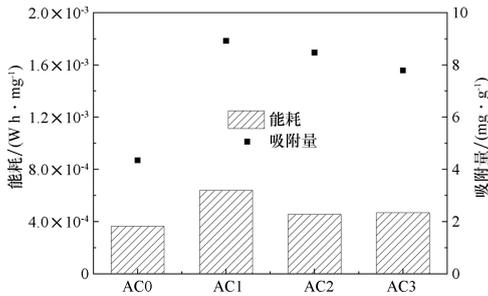


图4 不同电极材料下处理盐水溶液的吸附量和能耗

的 NaCl 水溶液,在盐水流速为 5.0 mL/min 下,分别施加不同电压(1.2 V, 1.4 V, 1.6 V, 1.8 V 和 2.0 V)进行测试。

由图 5 可以看出,当施加一定的电压后,NaCl 水溶液的浓度都会降低,随着电压的增加,去除效率也随之增强,证明材料表面发生的吸附是由电吸附引起的。施加的电压越大,形成的双电层越厚,被吸附在电极上的离子越多,溶液的离子浓度越低,脱盐效率也就越高。但由图 6 可以看出,当电压为 1.6 V 时,能耗要小得多,所以综上所述,所选择的最优电压为 1.6 V。

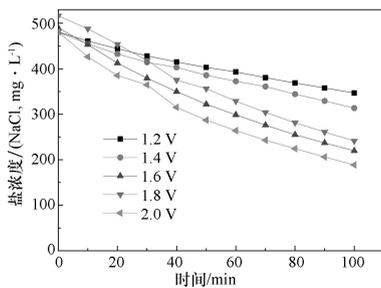


图5 不同电压下处理盐水溶液的浓度变化

2.4 盐水流速对脱盐性能的影响

分别在盐水流速为 2.5 mL/min、5.0 mL/min、

7.5 mL/min、10.0 mL/min 和 12.5 mL/min 时,在最优电极材料 AC1 和 1.6 V 电压对 500 mg/L 的 NaCl 水溶液进行处理。

由图 7 可以看出,当盐水流速低于 10 mL/min 时,NaCl 的去除效率随流速的增快而增强,但超过 10 mL/min 后去除效率略有下降。这主要是由于实验中溶液的循环流动,盐水流速过低时,单位时间内处理量较小,因而脱盐效率略低;但由于流速过大时,溶液中的离子停留时间较短,来不及被吸附到电极上,就被带离电极表面,因而吸附量随着流速增大而降低。由图 8 得出,能耗在 7.5 mL/min、10.0 mL/min 和 12.5 mL/min 下相差不大,所以选择最优的盐水流速为 10 mL/min。

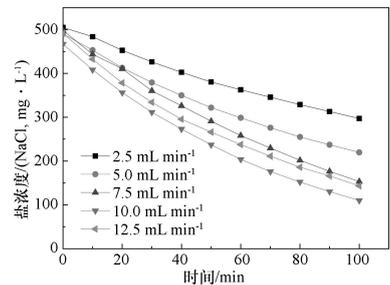


图7 不同盐水流速下处理盐水溶液的浓度变化

2.5 碳电极稳定性

在最优电极材料 AC1, 1.6 V 的电压和 10 mL/min 的盐水流速下进行 100 min 的吸附实验后,加反向电压,即 -1.6 V 进行脱附 30 min,结束一个循环过程。可继续重复进行下一轮的循环过程。

由图 9 的吸脱附实验可以看出,在 1.6 V 的电压下进行 100 min 吸附实验后,经处理后的淡水经过管路与原溶液混合,通过磁力搅拌器搅拌均匀。

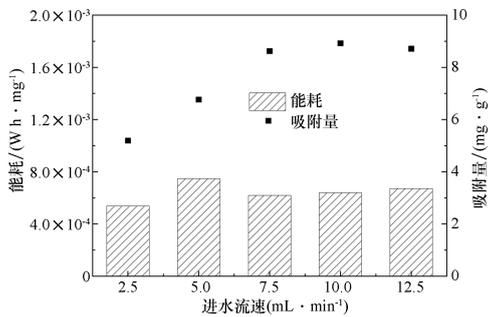


图 8 不同盐水流速下处理盐水溶液的吸附量和能耗

吸附的过程中,盐溶液的浓度逐渐下降。随后,施加反向电压,即两个电极片之间的电压变为 -1.6 V 。电极上吸附的离子发生脱附重新进入溶液中,因此,溶液的浓度逐渐升高,当电极片将吸附的离子完全脱附并释放到溶液中时,溶液的浓度逐渐升高,直到达到原溶液的浓度,即与初始浓度相当,此时一个循环过程结束。随后,重新加正向电压 1.6 V ,随着新鲜溶液的进入,出口处溶液的浓度降低,即开始下一个循环过程,经过 100 min 后,溶液浓度降低到与第一个循环的吸附过程完成后达到的浓度相当。可以得出活性炭电极具有良好的吸附性能,因此具有良好的再生能力,可进一步用于海水淡化。

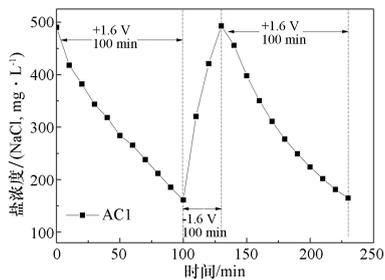


图 9 吸脱附实验

3 结论

(1)本研究采用泡沫镍作为集流体,因其低电阻,使得电流更加均匀地分布,且由于其高比表面积和高孔隙率等的结构,使得电极更好地与集流体接触。

(2)通过对无电极材料,即 AC0 来模拟电渗析过程,可以得出,该脱盐过程起主要作用的是电吸附过程,而非电渗析。

(3)对比 3 种碳材料 AC1、AC2 和 AC3 作为 MCDI 的电极材料的脱盐性能,分析其孔径及比表面积,结果表明 AC1 的微、介孔含量较多,孔径分布集中,比表面积较大,有利于电吸附的过程。与传统电容去离子 CDI 相比,由于 MCDI 装置中增加了离子交换膜,避免了共离子效应和阴、阳离子的扩散,要比 CDI 装置的脱盐速率大得多。

(4)为了考察 MCDI 中的操作条件对脱盐效率的影响,主要考虑电压、盐水流速等因素的影响。实验证明最佳操作条件为:电压为 1.6 V , 10 mL/min 的盐水流速,碳材料为 AC1,在最佳操作条件下 MCDI 装置运行 100 min 后,电极吸附量可达到 8.9 mg/g 。

(5)通过长时间的脱盐实验可以得出,该装置电极材料具有良好的再生能力,因此在海水淡化方面具有很大潜力。

参考文献

- [1] SHANNON M A,BOHN P W,ELIMELECH M, et al.Science and technology for water purification in the coming decades[J]. Nature,2008,452(7185):301-10.
- [2] JANDE Y A C,KIM W S.Desalination using capacitive deionization at constant current[J].Desalination,2013,329:29-34.
- [3] CHEN L,YIN X,ZHU L, et al.Energy recovery and electrode regeneration under different charge/discharge conditions in membrane capacitive deionization[J]. Desalination, 2018, 439: 93-101.
- [4] CHOI J,DORJI P,SHON H K, et al.Applications of capacitive deionization;Desalination,softening,selective removal,and energy efficiency[J].Desalination,2019,449:118-130.
- [5] THAMILSELVAN A,NESARAJ A S,NOEL M.Review on carbon-based electrode materials for application in capacitive deionization process[J].International Journal of Environmental Science and Technology,2016,13(12):2961-2976.
- [6] TANG W,KOVALSKY P,CAO B, et al.Fluoride Removal from Brackish Groundwaters by Constant Current Capacitive Deionization (CDI) [J]. Environ Sci Technol, 2016, 50 (19): 10570-10579.
- [7] KIM D H,CHOI Y E,PARK,J S, et al.Capacitive deionization employing pore-filled cation-exchange membranes for energy-efficient removal of multivalent cations [J]. Electrochimica Acta,2019,295:164-172.
- [8] BOUHADANA Y, AVRAHAM E, NOKED M, et al. Capacitive

- Deionization of NaCl Solutions at Non-Steady-State Conditions; Inversion Functionality of the Carbon Electrode[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 16567–16573.
- [9] OREN Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review)[J]. *Desalination*, 2008, 228(1–3): 10–29.
- [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.
- [11] PORADA S, ZHAO R, WAL A V D, et al. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization[J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(8): 1388–1442.
- [12] SUSS M E, PORADA S, SUN X, et al. Water desalination via capacitive deionization; what is it and what can we expect from it[J]. *Energy & Environmental Science*, 2015, 8(8): 2296–2319.
- [13] LEE J B, PARK K K, YOON S W, et al. Desalination performance of a carbon-based composite electrode[J]. *Desalination*, 2009, 237: 155–161.
- [14] UZUN H I, DEBIK E. Economical approach to nitrate removal via membrane capacitive deionization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 209: 776–781.
- [15] TANG K, KIM Y H, CANG J, et al. Seawater desalination by over-potential membrane capacitive deionization; Opportunities and hurdles[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 103–111.
- [16] 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.
- [17] XU R, LIN J, WU J, et al. A high-performance pseudocapacitive electrode material for supercapacitors based on the unique NiMoO₄/NiO nanoflowers[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 63: 721–731.
- [18] ZHANG C, HE D, MA J, et al. Comparison of faradaic reactions in flow-through and flow-by capacitive deionization (CDI) systems[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 299: 727–735.
- [19] MA X, CHEN Y A, ZHOU K, et al. Enhanced desalination performance via mixed capacitive-Faradaic ion storage using RuO₂-activated carbon composite electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295: 769–777.
- [20] KANG J, KIM T, JO K, et al. Comparison of salt adsorption capacity and energy consumption between constant current and constant voltage operation in capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2014, 352: 52–57.