

电吸附除盐技术进展及其应用

李定龙¹, 申晶晶¹, 姜 晟¹, 孙晓慰²

(1. 江苏工业学院环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州爱思特净化设备有限公司, 江苏 常州 213022)

摘要 :评述了石墨、活性炭和炭气凝胶三类主要电吸附材料除盐技术,通过电吸附系统的开发研究,提出炭材料电吸附除盐工艺具有较大优势,在去除各种盐类阴、阳离子方面有独特的优势和功效。

关键词 :电吸附;水处理;石墨;活性炭;炭气凝胶

中图分类号 :X131.2 **文献标识码** :A **文章编号** :1004-693X(2008)04-0063-04

Development and application of electrosorption technology

LI Ding-long¹, SHEN Jing-jing¹, JIANG Sheng¹, SUN Xiao-wei²

(1. School of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. EST Purification Equipment Co., Ltd, Changzhou 213022, China)

Abstract :Electrosorption technologies that rely on one of three main materials, graphite, activated carbon and carbon aerogels, were discussed and compared in practical application. It can be concluded that carbon electrode electrosorption technology most efficiently removes negative and positive ions, and is a useful development in the deionization field.

Key words :electrosorption; water treatment; graphite; activated carbon; carbon aerogels

电吸附除盐技术,又称电容性(除盐)技术(capacitive deionization, CDI),是一种新兴的净水技术。它起始于 20 世纪 70 年代,Johnson 等开始研究电吸附和电解吸附技术^[1]。20 世纪 90 年代,Andelman 利用电容性原理提出一种全新的 FTQ (flow through capacitor) 电吸附脱盐方法^[2]。电吸附技术真正步入了实际应用的轨道。

1 电吸附除盐原理

电吸附除盐的基本原理是利用原水在阴阳电极之间流动,通电时水中离子将分别向带相反电荷的电极迁移并被该电极吸附在电极表面所形成的双电层^[3]。随着离子/带电粒子在电极表面富集浓缩,使通道水中的溶解盐类、胶体颗粒及其他带电物质的浓度大大降低,从而实现了水的除盐、去硬度及净化^[1]。再生时短接电极,被吸附的离子又从电极表面释放,电极得到再生^[4](图 1)。

电吸附技术是一种不涉及电子得失的非法拉第

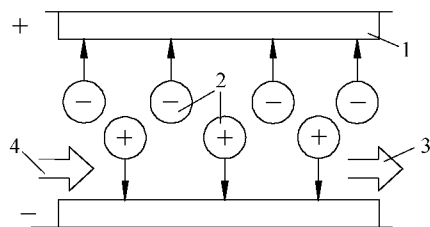
过程,所需电流仅用于给吸附电极溶液界面的双电层充电,因此电吸附本质是一个低电耗过程^[5]。电吸附是一种将电化学理论与吸附分离技术结合的“新技术”^[6],不仅可以有效脱除盐分的阴、阳离子,还避免了热再生,节约能耗,是一种清洁技术。

2 电吸附除盐技术研究进展

电吸附技术除盐,电极是电吸附技术的关键^[7]。按照材料的不同,国内外主要研究包括以石墨、活性炭、活性炭纤维和炭气凝胶等材料做电极的电吸附技术^[8]。

2.1 石墨电极

石墨作为一种经典的电极材料,尽管其本身并没有显著的吸附能力,但可用作电吸附剂。Zabasajja 等^[9]在研究同一系列的脂肪醇的电吸附时,分别用石墨颗粒(代号 950)和活性炭(代号 KS-15)作为填充电极,对比性地研究了这两种电吸附剂的吸附行为。它们的比表面积分别是 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $1\,010 \text{ m}^2/\text{g}$,



1—电极 2—离子 3—出水 4—进水

图1 电吸附除盐原理示意图

体积密度分别是 0.12 g/cm^3 和 0.36 g/cm^3 。实验研究了戊醇和庚醇的电吸附,用表面电容的变化来定性直链醇的电吸附,通过分析 Langmuir 吸附等温线知道,表面电容越大,吸附容量的电位敏感性越强。而且这种表敏感性随分子质量和体积的增大而增强。

石墨电极作为最早的电极材料曾一度引起许多研究者的兴趣,它有着良好的机械性能及可加工性,在电吸附初级阶段得到了一定的发展。但随着新型炭材料的出现,石墨电极逐渐被取代。

2.2 活性炭电极

2.2.1 颗粒活性炭(GAC)

GAC 已经成为一种重要的吸附剂应用于理论研究和生产实际。活性炭是微晶碳的变型,晶体表面的碳原子与体相碳原子处于不同的电子能级状态。与石墨相比,活性炭具有更大的比表面积和吸附容量,而且,它的大规模生产使得其成为一种方便易得、相对廉价的吸附剂材料。于是,考虑将 GAC 用作电吸附剂的研究不断深入^[8]。

Basova^[10]研究苯甲酸和苯酚电吸附特性时,分别选用了3种合成活性炭作为电吸附剂,在 0.5 mol/L Na_2SO_4 支持电解质下,加入 NaOH 和 H_2SO_4 控制 pH 值。结果表明,合成炭对苯甲酸的吸附能力与炭结构、pH 值和外加电位有关。电极极化可以强化炭床的再生,用过的炭层可以通过 -0.9 V 阴极极化得以电化学再生。苯酚在接近 E_{pzc} 处的吸附也是可逆的。 $+0.5\text{ V}$ 的阳极极化使苯酚全部氧化,进而氧化产物在炭表面吸附。

Alfarra 等^[11]用活性炭电吸附剂从稀水溶液介质中吸附 Li^+ 。在所选择的研究条件(恒电位或恒电流)下,测出的低电容值表明,静电吸引不是离子吸着的主要原因。向活性炭施加阴极极化, Li^+ 吸附增强,改变电位极性,吸附的 Li^+ 几乎全部脱附。

尽管研究表明活性炭具有良好的去除重金属离子的效果,但是由于活性炭电极本身高电阻和传质阻力的缺点限制了它在实际中的应用,因此最近的研究集中于新型的炭电极材料如活性炭纤维和炭气凝胶。

2.2.2 活性炭纤维材料(ACF)

用 ACF 做电吸附剂的研究是近几年兴起的。与 GAC 相比,ACF 具有更大的比表面积和吸附容量,吸附质在 ACF 内的扩散阻力更小,ACF 比 GAC 具有更大的外表面积,使更多的微孔可以直接与吸附质接触,吸附质也可以直接在暴露于纤维表面的三次孔上进行吸附和脱附,更有效地利用微孔,迅速达到吸附平衡^[11]。活性炭纤维具有比颗粒活性炭更高的比表面积,更好的吸附性能,更好的导电性,并且更易于被加工成为各种形状,如炭布、炭毡等。

Chen 等^[12]对稀溶液中 SCN^- 离子的电吸附作用进行试验。研究表明,正向极化会使电吸附效果显著提高,在正向极化作用下,不同电流对电吸附效果影响不大,而负向极化作用时,离子的脱附效果则与电流大小有较大关系。对起始浓度为 0.1 mmol/L 的 SCN^- 离子,通电 0.1 mA 正向极化作用,90 min 后溶液中 SCN^- 离子几乎完全去除。

Ryoo 等^[4]对活性炭纤维布(ACC)进行改性研究。试验表明,用金属钛醇盐改性后的 ACC,可用作 CDI 电极进行电吸附脱盐。该过程是物理吸附和电吸附的结合。当无外加直流电压时,ACC 吸附为纯物理吸附,而外加正向极化后,经钛盐改性后的 ACC 物理吸附大为减少,电容性吸附能力则大幅提升。

Afkhami 等^[13]研究了 ACF 吸附剂分离去除 Cr^{6+} 、 Mo^{6+} 、 W^{6+} 、 V^{4+} 和 V^{5+} 等过渡金属离子的情况。研究表明,在中性溶液中,正向极化促进了 Cr^{6+} 、 Mo^{6+} 和 V^{5+} 离子的去除,负向极化可以很好地使 Mo^{6+} 和 V^{5+} 的脱附,实现 ACF 的再生,从而为各种工业废水的净化开辟了一条新路。研究发现,酸性环境下, V^{4+} 不容易被电吸附,这也为分离提纯 V^{4+} 和 V^{5+} 两种离子提供了一个很好的方法。

Afkhami^[14]的研究表明,活性炭纤维布(ACC)对 NO_3^- 和 NO_2^- 离子能有效进行电吸附作用,正向极化(通正电流)能使吸附效果增强。用 0.0295 g ACC,水样体积为 15 mL ,试验表明,当电吸附趋于饱和时, NO_3^- 吸附量可达 $18.5\text{ }\mu\text{mol/g}$,而 NO_2^- 吸附量可达 $18.0\text{ }\mu\text{mol/g}$ 。在正向极化 60 min 后 NO_3^- 脱除 60%,而 128 min 后 NO_2^- 去除率也达到 60%。另外,Conway^[15]的研究发现:在同时共存有多种离子的情况下, NO_3^- 、 NO_2^- 比 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 有着更强的吸附趋势。

2.3 炭气凝胶电极

炭气凝胶(Carbon aerogels)是一种新型的多孔炭材料,在过去 10 年中得到了广泛的应用。炭气凝胶由美国 Lawrence Livermore 国家实验室研制开发,它是由间苯二酚——甲醛聚合物凝胶裂解而制,可以根据需要制成不同的形状,如块状、珠状和薄膜纸

状。炭气凝胶由许多纳米开孔(3 ~ 30 nm)和中间孔(< 50 nm)构成,比表面积通常很大(400 ~ 1 100 m²/g),电导率很高(10 ~ 100 S/cm)^[15-18]。炭气凝胶电容性电吸附去除水溶液中重金属和无机盐的研究表明,炭气凝胶用作电吸附剂在水体净化等诸多领域拥有更为广阔的空间^[10]。

Pekala 等^[19]采用 CDI 单元对水中 NaCl 进行脱除试验研究。其中,共包含有 192 对炭气凝胶吸附电极,每一片炭气凝胶吸附电极的尺寸是 6.86 cm × 6.86 cm × 0.012 7 cm,总的活性面积是 2.8 × 10⁶ cm²,每对电极分配电压为 1.2 V。试验表明,当进水流量为 15 mL/min 时,水中电导率可降至 1 μS/cm,1 h 后,炭气凝胶电极达到饱和,溶液仔 NaCl 的去除率最高达 99%。

Farmer 等^[20]开发了串联模式炭气凝胶电吸附去除水中 NaCl 和 NaNO₃ 的工艺,该方法与传统的离子交换脱盐不同,当在炭气凝胶上施加极化电位后,盐离子可以从水中静电脱除或者存在于电吸附剂表面形成的电双层中而暂时性去除,达到水净化的目的。研究发现,外加 1.2 V 电压时,NaCl 和 NaNO₃ 的去除率可以达到 93% ~ 95%;施加反向电压,炭气凝胶电吸附剂得以再生,基本可以再次作为新的炭气凝胶使用。

秦仁喜等^[21]通过常压干燥制备了碳气凝胶,研究测试了其结构特性,用 NaCl 溶液模拟海水,利用 CDI 原理,以碳气凝胶作电极进行了 NaCl 溶液的除盐实验。实验表明,决定碳气凝胶的除盐效果的主要因素为比表面积和电导率。在不同配比结构中,以 R/α(间二苯酚与催化剂摩尔比)为 1 500、M 值(间二苯酚和甲醛占总溶液的百分比)为 30% 的碳气凝胶电极的除盐效果最佳,将原水质量浓度为 8 000 mg/L 的氯化钠溶液吸附去除至 5045.7 mg/L(4 h)。

Gabelich 等^[22]将炭气凝胶用作电吸附剂研究多种无机离子(Na⁺、K⁺、Ru⁺、Mg²⁺、Cl⁻、Br⁻、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻)的去除。采用的炭气凝胶尺寸为 10 cm × 20 cm × 0.015 cm,3 组串联在一起,总的活性面积达到 8.16 × 10⁶ cm²。研究发现,离子水合半径的大小决定着炭气凝胶电吸附剂对离子的吸附选择性。一价离子水合半径比多价离子小,所以一价离子更容易去除。

3 电吸附除盐应用现状

在国内,工业化的电吸附水处理技术和设备也有报道^[23]。用高效功能性电极材料设计加工成电吸附水处理设备的组合单元模块,阴、阳电极板和隔离密封垫之间形成水流通道,同时设置了进水管路。当含有一定量的盐类的原水经过由高性能电极材料

组成的 EST 模块时,离子在电场的作用下被储存在电极表面的双电层中,直到电极达到饱和^[24]。此时,将直流电源去掉,并将正负电极短接,由于直流电场的消失,储存在双电层中的离子又重新回到通道中,随水流排出,电极也由此得到再生。

常州爱思特净化设备有限公司^[24-27]等近年来开发了一系列电吸附模块。该公司在 2000 ~ 2005 年间,先后开发出多个系列的实用电吸附净化处理系统。净水处理范围由原来单一的直接饮用水扩大到工业用水(中水回用),单个模块的水通量由 100 系列的 40 ~ 100 L/h 扩大到 0.8 ~ 2.0 t/h,基本满足大型水净化处理项目的水力负荷要求。以北京地下水试验为例,采用 EMK110 型电吸附模块,电极尺寸为 400 mm × 200 mm × 2 mm(长 × 宽 × 厚)。模块尺寸为 350 mm × 220 mm × 460 mm(长 × 宽 × 高)。试验证明,电吸附模块可以有效地去除水中的离子。经过近 30 d 的设备循环运行后,发现稳定运行阶段,在电极电压为 1.55 V、流量为 40 L/h、电极对数目为 100 对时,经电吸附处理后出水电导率为 30 ~ 50 μS/cm,硬度为 20.3 mg/L,完全满足国家饮用水标准要求^[24-27]。

4 结 语

a. 水的脱盐是当代水处理领域面临的一个重要课题。近些年来发展起来的电吸附脱盐技术,几乎不需要添加其他药剂,不会引入污染,对进水水质要求不高,除盐率可达到 80% 以上,是一种有效的除盐方法。

b. 电吸附水处理技术的适用范围广泛。它可以被应用在饮用水的处理上,还可以在工业废水处理、工业的工艺用水及锅炉补给水处理上取代离子交换、电渗析、反渗透等技术的应用领域。

c. 作为一种新兴的除盐技术,电吸附在电极材料、模块结构和工艺设计方面还存在不足之处。如 EMK110 型电吸附模块内部的流道分布不均匀,无形中增加了水头损失,不利于电吸附;同时,再生时间较长,一般为 36 ~ 42 min,占整个周期的 1/3 ~ 1/2 时间,导致得水率不高。因此,如何改善、优化该技术是今后研究的重要方向。

参考文献:

- [1] 尹广军,陈福明.电容去离子研究进展[J].水处理技术,2003,29(2):63-65.
- [2] 张登松,代凯,方建慧,等.多壁纳米碳管电极电吸附脱盐性能的研究[J].功能材料,2005,36(2):282-284.
- [3] 陈福明.一种去除水中离子的新方法[J].化工学报,1999,50(1):114-117.
- [4] RYOO Min-woo, SEO Gon. Improvement in capacitive

deionization function of activated carbon cloth by titania modification[J]. Water Research 2003 ,37 :1527-1534.

[5] MAYNE P J ,SHACKLETON R. Adsorption on packed bed electrodes[J]. J Appl Electrochem ,1985 ,15 :745-754.

[6] BÁN A , SCHÄFER A , WENDT H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents[J]. J Appl Electrochem ,1998 ,28 :227-236.

[7] 孙晓慰 ,朱国富.电吸附水处理技术及设备[J].工业水处理 2002 ,8(2) :1-4.

[8] 范丽 ,周艳伟 ,杨卫身 ,等.炭材料用作电吸附剂的研究与进展[J].新型炭材料 2004 ,19(2) :145-146.

[9] ZABASAJJA J , SAVINELL R F. Electrosorption of n alcohols on graphite particles[J]. AIChE Journal ,1989 ,35(5) :755-763.

[10] BASOVA Y V. Removal of organic compounds from aqueous solutions by the electrochemical reactor with fluidized-bed carbon layer[J]. Electrochemistry 2000 ,68(8) :639-644.

[11] ALFARRA A ,FRACKOWIAK E ,BÉGUIN F. Mechanism of lithium electrosorption by activated carbon[J]. Electrochimica Acta 2002 ,47(3) :1545-1553.

[12] CHEN Rong ,XU Xi-en. Elecsorption of thiocyanate anions on activated carbon felt electrode in dilute solution[J]. Journal of Colloid and Interface Science 2005 ,290 :190-195.

[13] AFKHAMI A ,CONWAY B E. Investigation of removal of Cr(VI) ,Mo(VI) ,W(VI) ,V(IV) ,and V(V) oxy-ions from industrial waste-waters by adsorption and electrosorption at high-area carbon cloth[J]. J Colloid and Interface Science ,2002 ,251 :248-255.

[14] AFKHAMI A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth : an approach to purification of water and waste-water samples[J]. Carbon 2003 ,41 :1320-1323.

[15] CONWAY B E , BARBER J , MORIN S. Comparative evaluation of surface structure specificity of kinetics of UPD and OPD of H at single-crystal Pt electrodes [J]. Electrochimica Acta ,1998 ,44 :1109-1125.

[16] YANG Chun-mo ,CHOI Woon-hyuk ,NA Byung-ki ,et al. Capacitive deionization of NaCl solution with carbon aerogel silica gel composite electrodes[J]. Desalination ,2005 ,174 :125-127.

[17] LAWRENCE W ,HRUBESH. Aerogel pplications[J]. Journal of Non-Crystalline Solids ,1998 ,225 :338-339.

[18] FRICKE J , TILLOTSON T. Aerogel : production , characterization and applications[J]. Thin Solid Films ,1997 ,297 :212-223.

[19] PEKALA R W , FARMER J C. Carbon aerogels for electrochemical applications[J]. J Non-Crystalline Solids ,1998 ,225 :74-80.

[20] FARMER J C ,FIX D V ,MACK G V ,et al. Capacitive deionization of NaCl and NaNO₃ solutions with carbon aerogel electrodes[J]. J Electrochem Soc ,1996 ,143(1) :159-169.

[21] 秦仁喜 ,沈军 ,薛辉 ,等.碳气凝胶电极用于 NaCl 溶液电容性除盐的研究[J].水处理技术 2005 ,31(1) :53-55.

[22] GABELICH J ,TRAN T D ,SUFFET I H. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels [J]. Environ Sci Tech 2002 ,36 :3010-3019.

[23] 陈榕 ,胡熙恩.电吸附技术的应用与研究[J].化学进展 ,2006(18) :80-83.

[24] 孙晓慰 ,朱国富.电吸附水处理技术(EST)的原理及构成[J].工业用水与废水 2002 ,33(1) :18-20.

[25] 孙晓慰 ,朱国富.电吸式水处理技术及 EST 模块[J].节能与环保 2003 ,4(1) :41-44.

[26] 杨玉成 ,孙晓慰 ,朱国富. EST 技术及其住宅直饮水设备 [J].节能环保技术 2003 ,6(1) :26-27.

[27] 刘海静 ,张鸿涛 ,孙晓慰.电吸附法去除地下水中离子的试验研究[J].中国给水排水 2003 ,19(11) :36-38.

(收稿日期 2007-01-28 编辑 :傅伟群)

.....

《水资源保护》征订启事

全国中文核心期刊 中国科技核心期刊

《水资源保护》是河海大学和环境水利研究会主办的科学技术期刊 ,创刊于 1985 年 ,双月刊 ,96 页 ,国内外公开发行 ,国内统一连续出版物号 :CN32-1356/TV。现为全国中文核心期刊、中国科技核心期刊和江苏省一级期刊。

《水资源保护》主要刊登与水资源保护有关的基础研究 ,应用技术 ,工程措施 ,综合述评 ,专题讲座 ,国外动态 ,书刊评介 ,科技简讯 ,水资源管理、评价、监测、优化配置 ,节水技术 ,水环境污染控制等方面的文章。近年来 ,重点关注与水有关的生态环境领域中的研究方向 ,新增设相关的基础研究、防治技术、城市水环境治理等内容。

主要读者对象 :全国从事与水资源保护工作有关的工程技术人员、科研人员、管理干部以及大专院校的师生。

《水资源保护》邮发代号 28-298 ,双月刊 ,8 元/期 ,全年 48 元 ,每逢单月 30 日出版。可在全国各地邮局订阅 ,也可直接与编辑部联系。

编辑部地址 :210098 南京市西康路 1 号 河海大学《水资源保护》编辑部
电话 (025)83786642 传真 (025)83786642 E-mail :bh@hhu.edu.cn