

技术总结

电压对膜电吸附脱盐性能的影响

孙学良^{1,2}, 梁鹏¹, 卞艳红¹, 张荷兰¹

(1. 清华大学环境学院, 北京 100084; 2. 中国城市规划设计研究院, 北京 100044)

摘要: 通过膜电吸附脱盐(MCDI)装置分析了电压对MCDI性能的影响。结果表明,在吸附阶段,当电压为4.8 V时,MCDI的吸附速度为1.2 V的7.4倍,动态电荷效率先维持稳定(93%以上)后开始下降。在解吸阶段,当反向电压从1.2 V升高至4.8 V时,MCDI解吸速度加快。当反向电压不超过3.6 V时,MCDI动态电荷效率在93%以上,当反向电压为4.8 V、运行180 s时,MCDI电荷效率开始下降。同时,比较了3种加电模式(1.2 V/20 min、4.8 V/90 s、4.8 V/20 min)下MCDI连续运行50周期的脱盐性能,可知4.8 V/90 s的加电模式可以实现MCDI的快速稳定脱盐。

关键词: 膜电吸附脱盐; 电压; 脱盐速度; 动态电荷效率

中图分类号: TU991 **文献标识码:** C **文章编号:** 1000-4602(2018)07-0037-05

Effect of Applied Voltages on Desalination Performance of Membrane Capacitive Deionization

SUN Xue-liang^{1,2}, LIANG Peng¹, BIAN Yan-hong¹, ZHANG He-lan¹

(1. School of Environment, Tsinghua University, Beijing 100084, China; 2. China Academy of Urban Planning & Design, Beijing 100044, China)

Abstract: Desalination performance and stability of the membrane capacitive deionization at different voltages were investigated. The results showed that the desalination rate of MCDI at applied voltage of 4.8 V was 7.4 times of that at 1.2 V during the adsorption phase. The dynamic charge efficiency of MCDI kept high (more than 93%) at first, and then decreased regardless of the voltage applied. In the desorption phase, MCDI's desorption rate increased with the reverse voltage. The dynamic charge efficiency of MCDI remained high when the reverse voltage was no more than 3.6 V, and started to decrease after 180 s at 4.8 V reverse voltage. Three applied voltage modes (1.2 V/20 min, 4.8 V/90 s, and 4.8 V/20 min) were tested for 50 cycles, and a high desalination rate and stability of MCDI were achieved when adsorption time was 90 s at 4.8 V.

Key words: membrane capacitive deionization; voltage; desalination rate; dynamic charge efficiency

随着工业化的快速发展,水污染不断加剧,淡水资源短缺问题日益突显,人类社会可持续发展受到

制约。世界上98%的水资源均为盐水^[1~3],脱盐是解决淡水资源短缺的重要策略。与传统脱盐技术如

反渗透、电渗析等相比,电容吸附技术(CDI)能耗较低,是一种非常具有前景的脱盐工艺^[4,5]。该技术通过在电极两端施加一定电压,使溶液中阴、阳离子分别向两极迁移,储存在电极表面的双电层上,从而实现盐的去除。然而,电极上同离子(与电极极性相同的离子)在吸附过程中被排斥到溶液中,会降低电吸附脱盐技术的电荷效率,造成能量浪费。为了解决这一问题,研究者在电极表面设置离子交换膜形成膜电吸附脱盐(MCDI),利用离子交换膜对阴、阳离子的选择透过性减少同离子效应,提高了MCDI的电荷效率^[6]。对于电荷效率,目前主要集中于MCDI运行阶段的研究,而对运行过程中动态电荷效率随时间的变化关注较少。MCDI中离子迁移的主要驱动力为正、负极之间的电场力,增加电压是提高脱盐速度最简单有效的方法。MCDI操作电压一般小于1.23 V(水的电解电压),但电压的增加会加剧MCDI中的法拉第反应,降低电荷效率。因此,笔者分析了MCDI在不同电压(1.2~4.8 V)下的脱盐速度、动态电荷效率以及长期运行的稳定性变化情况,提出了优化的MCDI加电模式。

1 材料与方法

1.1 MCDI装置

试验流程如图1所示。

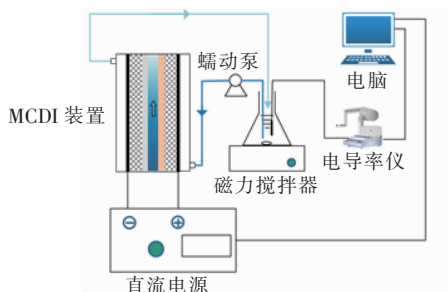


图1 试验流程示意

Fig.1 Schematic diagram of experimental process

MCDI装置主要由盲板、钛片、活性炭纤维布、阳离子交换膜、分隔材料、阴离子交换膜组成。钛片(厚度为0.1 mm)作为MCDI的引电材料。活性炭纤维布(厚度为0.6 mm)作为MCDI的电极材料,其比表面积为700 m²/g,尺寸为3.8 cm×3.8 cm,试验前将活性炭纤维布在1 mol/L的盐酸中浸泡24 h,然后用去离子水清洗至中性。MCDI装置采用阴、阳离子交换膜(δ=0.28 mm)防止同离子效应。为了使水的流态均匀,在阴、阳离子交换膜之间填充

一层0.5 mm厚的尼龙隔网。各组件之间使用0.5 mm厚的硅胶垫来防止装置漏水。

1.2 MCDI操作模式

MCDI的吸附与解吸过程采用序批式操作模式。试验中采用60 mL浓度为0.65 g/L的Na₂SO₄(电导率约为1 000 μS/cm)作为脱盐水,通过磁力搅拌器搅拌均匀。溶液电导率采用在线电导率仪进行测量,每5 s测量一次。Na₂SO₄浓度通过电导率与盐浓度标准曲线计算。施加电压前,溶液在脱盐室中的循环速度为12 mL/min,运行48 h确保电极物理吸附饱和。通过电化学工作站为MCDI供电,同时记录运行过程中的电流。

试验过程中,吸附阶段采用的加电模式为1.2、2.4、3.6、4.8 V,解吸采用短路解吸。解吸阶段采用的加电模式为-1.2、-2.4、-3.6、-4.8 V,吸附均采用1.2 V。电极稳定性试验采用3种加电模式:1.2 V吸附20 min(1.2 V/20 min)、4.8 V吸附20 min(4.8 V/20 min)、4.8 V吸附90 s(4.8 V/90 s),解吸均采用短路解吸45 min。

1.3 计算方法

采用脱盐速度与动态电荷效率评价MCDI性能。吸附和解吸阶段的反应速度按式(1)计算。

$$v = 1\,000 \times \frac{(c_t - c_0) \cdot V}{M \cdot S \cdot t} \quad (1)$$

式中, v 为吸附或解吸速度,μmol/(cm²·min); t 为吸附或解吸的时间,min; c_0 为吸附前或解吸后Na₂SO₄浓度,mg/L; c_t 为吸附后或解吸前Na₂SO₄浓度,mg/L; V 为溶液体积,L; S 为电极面积,cm²; M 为Na₂SO₄的摩尔质量,142 g/mol。

电荷效率(η)的计算见式(2)。

$$\eta = \frac{2 \times F \cdot V |c_{t1} - c_{t2}|}{M \cdot \int_{t_1}^{t_2} I dt} \times 100\% \quad (2)$$

式中, F 为法拉第常数,96 485 C/mol; V 为循环溶液的体积,L; c_{t1} 为 t_1 时刻循环溶液浓度,mg/L; c_{t2} 为 t_2 时刻循环溶液浓度,mg/L; M 为Na₂SO₄的摩尔质量,142 g/mol; I 为运行过程中的电流,A。

1.4 电极材料特性测试

通过X射线光电子能谱(XPS)测试电极表面元素含量(C、O、N),从而判断电极被氧化的程度。

2 结果与讨论

2.1 MCDI吸附阶段的性能

在吸附阶段,电压对MCDI脱盐性能的影响如

图2所示。可以看出,施加电压后盐水的电导率开始下降,随着电压的增加电导率下降速度加快。当施加电压为1.2 V时,1 h后电导率由1 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 降低至870 $\mu\text{S}/\text{cm}$;而当电压为4.8 V时去除相同的盐只需要2.5 min即可。当电压为1.2、2.4、3.6、4.8 V时,吸附3 min后的脱盐速度分别为0.134、0.401、0.803、0.993 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。可见,当电压为4.8 V时,脱盐速度是1.2 V的7.4倍,因此提高电压能够增大MCDI的脱盐速度。

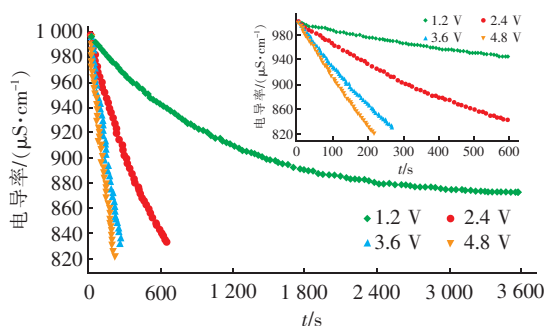


图2 电压对MCDI脱盐性能的影响

Fig. 2 Effect of applied voltage on performance of MCDI

脱盐过程中MCDI的动态电荷效率见图3。

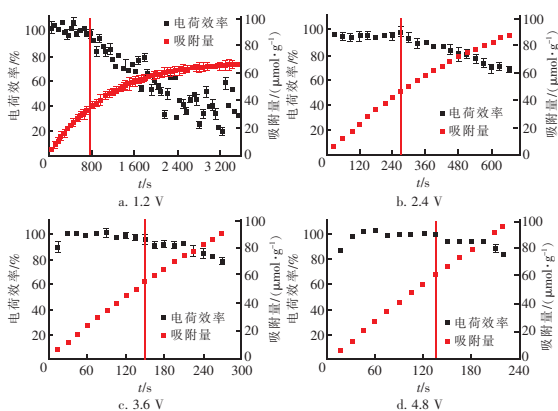


图3 吸附阶段MCDI动态电荷效率的变化

Fig. 3 Change of dynamic charge efficiency of MCDI in adsorption stage

由图3可知,4种电压下MCDI的电荷效率均先维持稳定(93%以上),然后开始下降。但是维持稳定的时间却随电压的增加而减小。当电压为1.2 V时,电荷效率在780 s后开始下降;而电压为4.8 V时,在135 s后就开始下降。以电荷效率开始下降的时刻为拐点,可见在拐点处单位质量电极吸附的盐量随电压升高而增大。当电压由1.2 V升高到4.8 V时,电极吸附量由35.11 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 提升至61.1 $\mu\text{mol}/\text{g}$ 。

根据上述结果,推测吸附机理如图4所示。可以看出,在吸附初期,电极表面没有吸附过多离子,这时电子容易和离子在活性碳纤维布表面形成双电层,电子用于法拉第反应的比例很小,因而在吸附初期电荷效率接近100%。随着运行时间的增加,电极上吸附的离子增多,离子与电子较难形成双电层。阳极继续吸附的阳离子量少于通过外电路注入阳极的电子量,多余的电子可与 H^+ 反应产生 H_2 ,同时阴极继续吸附的阴离子量少于从阴极移出的电子量,不足的电子量只能通过法拉第反应获得, OH^- 被氧化产生电子和氧气,阳极和阴极的法拉第反应造成了后期电荷效率下降。

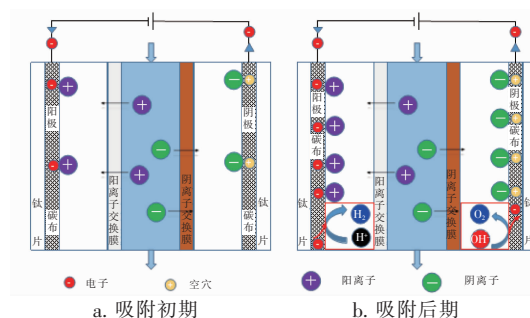
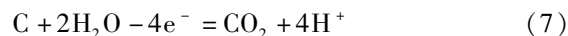
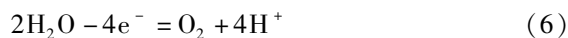
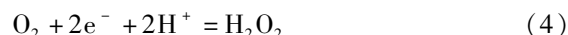


图4 吸附机理

Fig. 4 Mechanism of adsorption

随着电压的升高,一方面双电层形成速度加快,使离子与电子形成双电层的过程在更短时间内受到抑制;另一方面高电势会加快法拉第反应,因此电压越高,动态电荷效率维持不变的时间越短。在此过程中负极上发生的法拉第反应见式(3)~(5),正极上发生的反应见式(6)、(7)^[7,8]。



2.2 MCDI解吸阶段的性能

在解吸阶段,电压对MCDI解吸性能的影响如图5所示。可知,施加反向电压后MCDI开始解吸。随着反向电压的增加,溶液电导率上升速度加快。当完全解吸时,施加-1.2 V的电压需要13.5 min,而采用-4.8 V的电压只需要3.5 min。当电压为-1.2、-2.4、-3.6、-4.8 V时,解吸速度分别为0.144、0.302、0.388、0.536 $\mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ 。当电压为-4.8 V时,解吸速度是-1.2 V的3.7倍。

可以看出,增加解吸电压能够加快 MCDI 的解吸速度,但是效果没有吸附阶段明显。

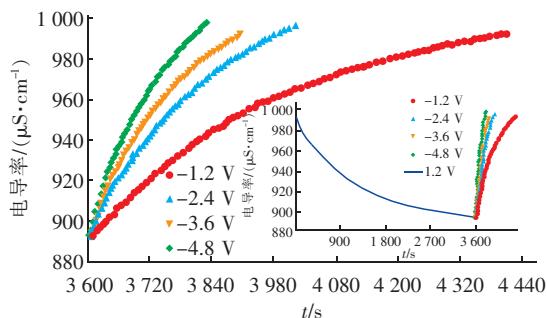


图5 电压对 MCDI 解吸性能的影响

Fig. 5 Effect of applied voltage on performance of MCDI in desorption stage

解吸过程中 MCDI 的动态电荷效率见图 6。

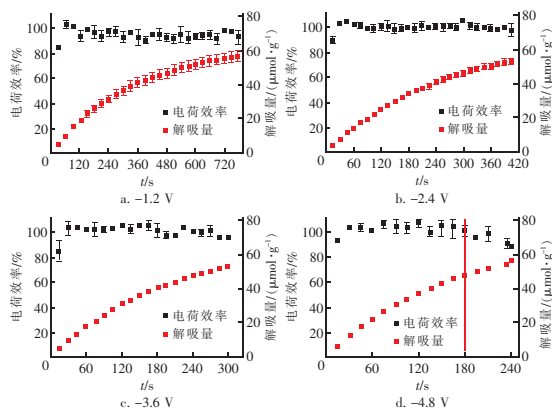


图6 解吸阶段 MCDI 动态电荷效率的变化

Fig. 6 Change of dynamic charge efficiency of MCDI in desorption stage

从图 6 可以看出,解吸初期 MCDI 的电荷效率均保持不变(93% 以上)。当反向电压不超过 3.6 V 时,MCDI 解吸过程中的动态电荷效率一直维持不变,没有下降趋势。而当反向电压为 4.8 V 时,解吸 180 s 后电荷效率开始下降,此时 MCDI 解吸量为 47.64 $\mu\text{mol/g}$,解吸程度达到 86%。

解吸阶段的反应机理如图 7 所示。经过吸附阶段,MCDI 的阳极富集大量电子,与其表面吸附的阳离子形成双电层,阴极缺乏电子(以空穴标识),与其表面吸附的阴离子形成双电层。MCDI 处于反向解吸阶段时,阳极富集的电子向阴极迁移,阴极获得的电子补充原有空穴,阳极和阴极表面双电层吸附的离子相应减少,此时用于法拉第反应的电子量很少,即使反向电压高于 1.2 V,MCDI 电荷效率也没有明显下降。随着双电层不断释放,阴极得到的电

子增多,多余的电子将用于法拉第反应,如 H^+ 从负极电极中获得电子产生 H_2 ;阳极能够传递出的电子减少,需要通过法拉第反应补充电子,如 OH^- 氧化产生氧气,导致电荷效率下降。

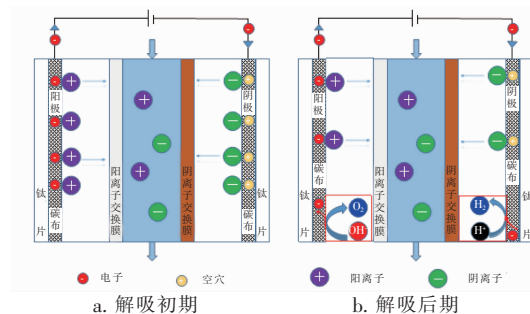


图7 解吸机理

Fig. 7 Mechanism of desorption

2.3 MCDI 的运行稳定性

不同条件下 MCDI 运行稳定性的结果见图 8。

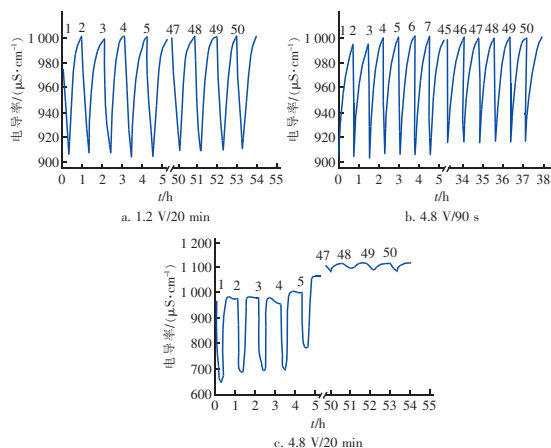


图8 不同条件下 MCDI 长期运行的稳定性

Fig. 8 Stability of MCDI in long-term operation

由图 8 可知,MCDI 采用 4.8 V/90 s 与 1.2 V/20 min 两种加电模式的脱盐量相等。连续运行 50 周期后,采用 1.2 V/20 min 的加电模式脱盐量衰减了 5%,采用 4.8 V/90 s 模式衰减了 15%。而采用 4.8 V/20 min 的加电模式,虽然在前几个周期脱盐量较大,但是随着运行时间的延长,脱盐量迅速衰减,运行 50 周期后脱盐量衰减程度为 85%。

电极的氧化程度可以用含氧量来表征,含氧量越高说明电极被氧化得越严重。按照上述模式运行 50 周期后,正极的 XPS 表征结果如图 9 所示。可以看出,采用 4.8 V/20 min 加电模式运行 50 周期后,正极电极的含氧量由 7.4% 上升至 19.9%。而采用 4.8 V/90 s 与 1.2 V/20 min 的加电模式运行 50 周

期后,正极电极含氧量分别为 13.3% 和 10.2%,均小于 4.8 V/20 min 的加电模式。由此可以看出,采用 4.8 V 的电压长时间加电,虽然可以在前几个周期中得到较大的脱盐量,但多周期运行会加剧电极的氧化,导致电极表面形成不利于脱盐的氧化层,使 MCDI 的脱盐稳定性变差^[9,10]。而采用 4.8 V 电压短时间加电的方式,在获得较好的脱盐性能的同时,电极氧化程度相对较弱,可以实现快速稳定脱盐。

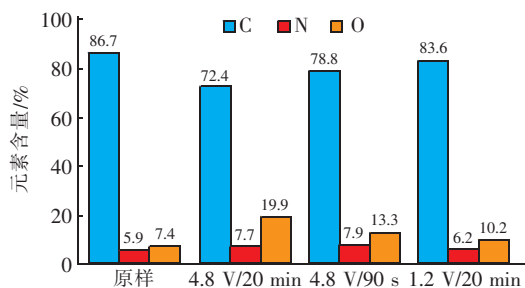


图9 正极的 XPS 表征结果

Fig. 9 XPS spectra and elemental content analysis

3 结论

① 吸附阶段,随着电压的升高脱盐速度加快。当电压为 4.8 V 时,吸附速度为 1.2 V 的 7.4 倍,动态电荷效率保持不变的时长随电压升高而减小。当电荷效率开始下降时,MCDI 单位质量电极吸附的盐量随电压升高而增大。当电压高于 1.2 V 时,电荷效率仍能保持不变主要是双电层的形成、释放与法拉第反应竞争的结果。

② 解吸阶段,随着反向电压的升高解吸速度加快。当反向电压不超过 3.6 V 时,电荷效率维持(93%以上),当反向电压为 4.8 V 时,反应后期电荷效率开始下降。

③ 在 3 种加电模式下运行 50 周期后,4.8 V/90 s 的加电模式实现了 MCDI 的快速稳定脱盐,因而可以采用短时间高电压供电实现 MCDI 快速稳定脱盐。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Elimelech M, Phillip W A. The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment [J].

Science, 2011, 333(6043): 712–717.

- [3] Greenlee L F, Lawler D F, Freeman B D, *et al.* Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges [J]. *Water Res*, 2009, 43(9): 2317–2348.
- [4] Bouhadana Y, Avraham E, Soffer A, *et al.* Several basic and practical aspects related to electrochemical deionization of water [J]. *AIChE Journal*, 2010, 56(3): 779–789.
- [5] Oren Y. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment—past, present and future (a review) [J]. *Desalination*, 2008, 228(1/3): 10–29.
- [6] Andelman M D, Walker G S. Method of Providing a Charge Barrier Flow-through Capacitor System [P]. U. S.: 14/289206, 2014–11–27.
- [7] Li H B, Zou L D. Ion-exchange membrane capacitive deionization: A new strategy for brackish water desalination [J]. *Desalination*, 2011, 275(1/3): 62–66.
- [8] He D, Wong C E, Tang W W, *et al.* Faradaic reactions in water desalination by batch-mode capacitive deionization [J]. *Environ Sci Technol Lett*, 2016, 3: 222–226.
- [9] Gao X, Omosebi A, Landon J, *et al.* Surface charge enhanced carbon electrodes for stable and efficient capacitive deionization using inverted adsorption-desorption behavior [J]. *Energy Environ Sci*, 2015, 8(3): 897–909.
- [10] Cohen I, Avraham E, Bouhadana Y, *et al.* Long term stability of capacitive de-ionization processes for water desalination: The challenge of positive electrodes corrosion [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 106: 91–100.



作者简介:孙学良(1992–),男,河南南阳人,硕士,工程师,主要研究方向为膜电容去离子技术。

E-mail: xueliangsun@126.com

收稿日期:2017–09–12