

• 工业给排水 •

碳气凝胶电极电吸附除盐工艺研究

李 智 张玉先

(同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

摘要 采用两种不同孔径分布的碳气凝胶, 通过一系列平衡试验, 对碳气凝胶作为电极的电吸附除盐工艺进行了研究。结合试验结果以及双电层的特性和碳气凝胶的微观结构, 对碳气凝胶孔径分布、溶液浓度和外加电压等工艺影响因素进行了分析, 给出了此工艺的适用进水浓度、操作电压和材料孔径分布选择等。

关键词 电吸附 碳气凝胶 双电层 孔径分布 溶液浓度 外加电压

将电解质溶液中的电解质和溶剂分离是传统的工业应用技术, 这方面人们已经做过许多研究。社会进步和能源不足使得人们越来越关注成本、能效和环境的影响。电吸附除盐技术因其节能、无二次污染、维修操作方便、水利用率高特点已引起业内人士广泛关注^[1~3]。尤其是其能耗少的特点, 在能源短缺的今天, 更引起人们的高度重视。但是其除盐效果却受到电极材料的制约而难以进一步推广应用。碳气凝胶是一种新兴的结构可控的纳米多孔非晶碳素材料, 具有丰富的孔洞、连续的网络结构、高比表面积和良好的导电性能和机械性能, 是理想的水相中电吸附除盐的多孔电极材料^[4]。

目前关于碳气凝胶电吸附方面的研究主要集中在电化学理论和电容器制造方面, 在水处理行业研究甚少^[5]。本文将通过一系列电吸附平衡试验, 从水处理工艺角度对此进行分析研究, 同时结合碳气凝胶的微观结构和双电层的特殊性质给予分析解释, 并给出一定结论。

1 材料与方法

1.1 试验材料

试验采用从同济波尔固体实验室获得的两种不同孔径分布和不同孔容的碳气凝胶作为电极材料, 其孔径分布和孔容如图 1 所示。

1.2 试验装置

取碳气凝胶薄片做正负电极吸附材料, 钛箔做集电极。碳气凝胶电极通过导电胶体与集电极相连, 电极板为 10 cm×6 cm, 电极间距 0.6 cm。集电极外接直流电源, 通过水泵造成连续流, 水流呈 S

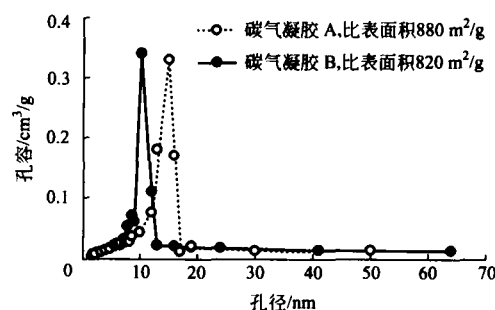


图 1 两种不同碳气凝胶孔径分布

形通过电极之间的水流通道(图 2 所示)。TDS 为 50~5 000 mg/L 可根据式(1)来计算吸附平衡时溶液中的含盐量和去除率^[6]。

$$\lg \text{TDS} = 1.006 \lg k - 0.215 \quad (1)$$

式中 TDS——水的总溶解固体, mg/L;

k ——水的电导率, $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

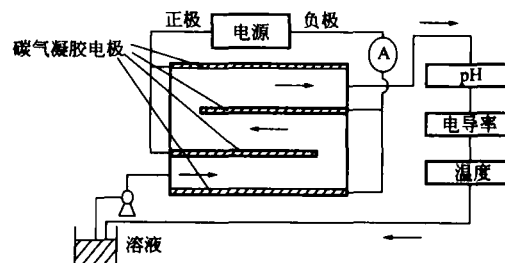


图 2 电吸附除盐装置示意

1.3 试验过程

试验在室温 283 K 情况下进行, 水流量为 10 mL/min。因为 NaF 溶液中的 Na^+ 和 F^- 在碳材料表面的特性吸附很弱, 故采用 NaF 溶液作为研究对象, 以尽可能消除因为溶液离子特性吸附而产生的

对电吸附的影响,从而更清楚地观察到电吸附过程的变化。在每次试验中,溶液先在没有外加电压的情况下不断循环往复流经整个水流通道的,直至装置的出水中电导率恒定以后,再加载外加电压,直至出水中溶液电导率达到新的平衡点。然后将外加电压减少至0,则出水电导率将缓慢升高,电极得到再生。

NaF 溶液电吸附过程如图3所示。在加载外加电压之前,电导率有所下降,然后达到一个平衡点A。此平衡点表示碳气凝胶对水中离子的吸附作用达到平衡。当加上外加电压后,出水溶液电导率明显下降。说明在外加电场作用下,碳气凝胶表面的双电层得到加强从而大量捕获水中的离子。一段时间后,出水中电导率再次达到平衡点B,说明双电层电容量达到饱和。B点与A点溶液含盐量之差就是碳气凝胶电极电吸附所去除的离子量。移开外加电场,则出水中电导率慢慢增加,直至大约第一次平衡点时的数值,这表明电吸附过程是可逆的。在同样情况下多次重复试验,以验证结果可靠性。

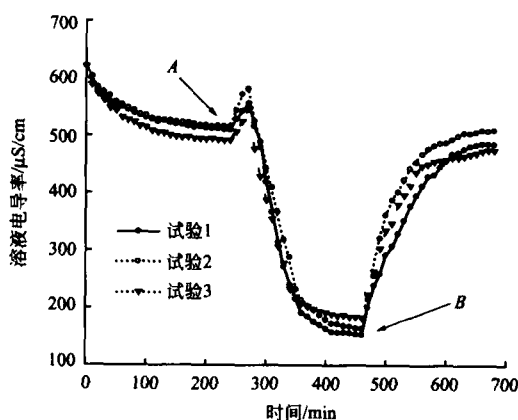


图3 电吸附平衡试验(进水电导率为620 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

2 结果与讨论

2.1 孔径分布的影响效果

图4所示为采用两种不同碳气凝胶(A、B)做电极时的对比试验。从图4中可以看出,当进水含盐量 $<1000\text{ mg/L}$ 时,A的除盐效果明显要高于B,但是当含盐量 $>2000\text{ mg/L}$ 以后,两者的除盐效果趋近。

根据德拜定律,当溶液浓度较低的时候,在电极表面所形成的双电层中扩散层厚度较大^[7]。从而使得在多孔电极上非常微细的孔隙中,稀溶液电解质双电层的扩散区能跨越孔隙直径与分布在孔的另一

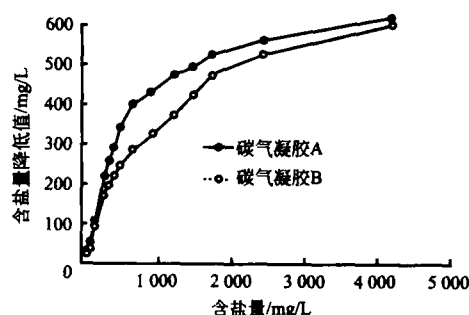


图4 两种碳气凝胶在不同进水含盐量下电吸附除盐效果

侧的扩散层离子相加重叠,致使离子难以进入空隙^[8]。从图1中可见,虽然两种碳气凝胶的比表面积相差不大,但是A的孔结构主要由孔径为10~20 nm的微孔组成,而B则主要由10 nm的微孔组成。碳气凝胶A更易于吸附离子,从而其去除率也比B高。当溶液浓度较高时,则由于双电层扩散层被压缩,所以主要孔径的大小对电吸附影响大为减弱,此时影响电吸附性能的主要是比表面积。

可见,在比表面积相同的情况下,在进水浓度较低的时候,选择主要孔径较大的碳气凝胶除盐效果更好;而当进水含盐量达到一定程度后,则除盐效果主要由比表面积决定,主要孔径大小对除盐效果影响不大。

2.2 进水含盐量

在电压一定(1.2 V)的情况下,通过平衡试验来研究含盐量对电吸附效果的影响,试验结果如表1所示。从表1中可以发现,当含盐量 $<600\text{ mg/L}$ 时,除盐率较高,特别是碳气凝胶A,去除率为70%以上;当含盐量 $>1200\text{ mg/L}$ 后,除盐率较低,且随浓度增加而明显减少。同时在表1中可见,随着含盐量的升高,去除率也在降低,出水浓度升高,当含盐量为4200 mg/L时,除盐率已经很低。

根据双电层电容式(2),随着含盐量的增加,双电层的吸附容量也不断增加^[9]。这意味着溶液中更多的离子将被捕获在双电层内;同时,含盐量的增加使得双电层扩散层得到压缩,从而使得空隙内双电层扩散层的叠加效果明显减弱,电容量增加,在此阶段内,除盐率较高。但是,当浓度增加到一定程度后,主要孔径的空隙内双电层叠加效果几乎消失,扩散层进一步的压缩将对电容量的增加产生显著影响;同时,在高浓度时,碳气凝胶电吸附也趋近吸附

表 1 不同进水含盐量下出水含盐量和去除率变化(电压 1.2 V)

进水含盐量 /mg/L	碳气凝胶 A		碳气凝胶 B	
	出水含盐量/mg/L	去除率/%	出水含盐量/mg/L	去除率/%
30	3.1	90	6.3	80
68	17.0	75	31.5	54
125	22.8	82	31.6	75
260	38.1	85	88.9	66
320	63.61	80	127.1	61
390	101.9	74	171.8	56
470	127.5	73	222.9	53
640	242.6	62	357.1	44
890	460.2	48	568.5	36
1 200	736.11	39	838.1	31
1 468	973.78	34	1 043.9	29
1 700	1 199.8	30	1 250.0	28
2 400	1 870.3	23	1 905.8	22
4 200	3 578.2	15	3 595.5	14

饱和,此时,除盐效率迅速下降,出水浓度明显增加。

$$q = \sqrt{8cRT\epsilon_0\epsilon_r} \sinh \frac{|Z|\psi_1 F}{2RT} \quad (2)$$

式中 q ——电极表面电荷密度, C/m^2 ;

c ——溶液浓度, mol/L ;

ψ_1 ——分散层电位差, V ;

ϵ_0 ——真空中的介电常数, F/m ;

ϵ_r ——实物相的相对介电常数;

Z ——溶液离子电价;

F ——Faraday 常量, C/mol ;

R ——Boltzmann 常数, J/K ;

T ——温度, K 。

可见,对于碳气凝胶电吸附除盐而言,进水含盐量不宜太高,否则除盐效果太弱使得工艺失去实用意义。也就是说碳气凝胶电吸附除盐工艺适用于进水含盐量较低,但是对出水含盐量要求较高的情况。具体的数值应该根据试验和出水水质要求来确定。对应于本试验而言,含盐量宜控制在 1 200 mg/L 以下。

2.3 外加电压

图 5 所示为在相同进水含盐量情况下,除盐效果随着外加电压变化而变化的情况。从图中可见,当外加电压在 0.4 V 以下时,除盐效果几乎没有变化;当电压为 0.4~1.4 V 时,除盐效果随着电压升

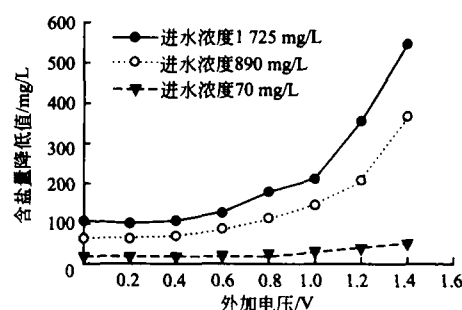


图 5 不同外加电压下电吸附除盐效果

高而增加;当电压高于 1.4 V,观察到出现气泡,说明水被电解成 O_2 和 H_2 ,电吸附被破坏。

正极负极所采用的材料都是碳气凝胶,而碳气凝胶表面吸附正电荷,从而导致电极的零电荷电位(PZC)不为 0。当外加电压小于 PZC 时,由于电极表面吸附有正电荷抵消外加电压,从而无法形成双电层;当外加电压等于 PZC 时,正极表面在正电压的驱动下将吸附在其表面的正电荷排斥入溶液中,使得溶液含盐量略微升高,也使得正极表面电荷为 0(如图 6)。对于 NaF 溶液而言,其 PZC 大约为 0.2~0.4 V,所以只有在外加电压 >0.4 V 后,正极电极表面才开始在外加电场作用下产生双电层,同时开始通过电吸附去除溶液中离子^[10]。

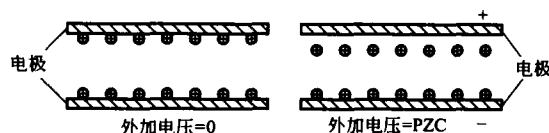


图 6 PZC 对电吸附的影响

图 5 还表明,当电压较高时(>1.0 V),随着电压的增加,离子去除效果显著增加,所以工作电压宜为 1.0~1.4 V。

3 结论

(1) 在进水浓度较低时,选择主要孔径较大的碳气凝胶除盐效果更好;而当进水浓度较高时,则除盐效果主要由比表面积决定,主要孔径大小对除盐效果影响不大。

(2) 碳气凝胶电吸附除盐工艺适用于进水较低含盐量,但是对出水含盐量要求严格的情况。具体的数值应该根据试验和出水水质要求来确定。

(3) 工作电压宜为 1.0~1.4 V;当外加电压小于 PZC 时,没有除盐效果。

IMO—SBR 抗重金属冲击能力研究

陈善彦¹ 张明霞² 张亚群³

(1 甘肃省建筑研究设计院, 兰州 730070; 2 甘肃省膜科学技术研究院, 兰州 730020;

3 兰州交通大学环境与市政工程学院, 兰州 730070)

摘要 将微生物固定化技术(Immobilization Organism, IMO)与 SBR 工艺相结合, 开发出 IMO—SBR 生物强化工艺处理含铬废水, 通过 IMO—SBR 和普通 SBR 对生活污水中人工投加不同浓度 Cr^{6+} 的废水处理对比试验, 研究了系统的抗毒性能力、对 COD_{Cr} 和 Cr^{6+} 的去除效果以及微生物除 Cr^{6+} 的机理。

关键词 微生物固定化技术(IMO) SBR 含铬废水

0 前言

重金属对生态环境危害极大, 进入环境后不能被生物降解, 大多数参与食物链循环, 并最终在生物体内累积, 破坏生物体正常的代谢活动, 危害人体健康。因此, 如何有效地处理重金属废水、回收贵重金属已成为当今环保领域中的一个突出问题。

水中重金属离子的常规去除方法有化学沉淀法、电解法、离子交换法、膜分离技术以及活性炭吸附法等。这些方法在处理重金属废水、回收贵重金属方面起到了一定的作用, 但是技术本身存在的诸多缺点限制了其广泛应用。微生物固定化技术的独特优点可以弥补这些不足, 从而使其在该领域备受瞩目。

通过 IMO—SBR 和普通 SBR 对生活污水中人工投加不同浓度 Cr^{6+} 的废水处理对比试验, 研究了系统的抗毒性能力、 COD_{Cr} 和 Cr^{6+} 的去除效果以及微生物除 Cr^{6+} 的机理。

1 试验装置与方法

1.1 试验装置

本试验采用 3 个完全相同且同步运行的 SBR, 分别编号为 1[#]、2[#]、3[#]。装置为有机玻璃制成的圆柱形反应器, 总容积约 1.55 L, 有效容积 700 mL。SBR 的进水、曝气、沉淀、排水均采用 PLC 自动控制。曝气装置为 SP-780 型养鱼泵, 采用磁力搅拌。

参考文献

- 1 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. 功能材料, 2005, 36(2): 282~287
- 2 Ying T Y, Yang K L, Yiaccoumi S, et al. Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel. Journal of Colloid and interface Sci, 2002, 250(1): 18~27
- 3 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. Colloid and Interface Sci, 2002, 251: 248~255
- 4 Mayer S T, Pekala R W, Kaschmitter J L. The aerocapacitor—an electrochemical double-layer energy-storage device. Electrochem Soc, 1993, 140(2): 446~451
- 5 Yang K L, Yiaccoumi S, Tsouris C. Electrosorption capacitance of nanostructured carbon aerogel obtained by cyclic voltammetry.

Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 540: 159~167

- 6 许保玖. 给水处理理论. 第 1 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000
- 7 李以圭, 陆九芳. 电解质溶液理论. 第 1 版. 北京: 清华大学出版社, 2005
- 8 Conway B E. 电化学超级电容器—科学原理及技术应用. 第 1 版. 北京: 化学工业出版社, 2005
- 9 李荻. 电化学原理. 第 1 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999
- 10 Yang K L, Ying T Y, Yiaccoumi S, et al. Electrosorption of ions from aqueous solutions by carbon aerogel; an electrical double-layer model. Langmuir, 2001, 17(6): 1961~1969

☆电话: (021)65985820

E-mail: knight_lizhi@hotmail.com

收稿日期: 2007-10-12