

常立民,段小月,刘伟.2010.载钛活性炭电极电吸附除盐性能的研究[J].环境科学学报,30(3):530-535
Chang L M, Duan X Y, Liu W. 2010. Electrosorptive desalination on Ti-loaded activated carbon electrodes[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 30(3): 530-535

载钛活性炭电极电吸附除盐性能的研究

常立民*,段小月,刘伟

吉林师范大学环境工程学院,四平 136000

收稿日期:2009-06-01 修回日期:2009-10-07 录用日期:2009-12-24

摘要:采用 sol-gel 法制备载钛活性炭(Ti-AC),并用此活性炭制取了 Ti-AC 电极,利用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线荧光光谱(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)和电化学工作站等对活性炭电极的表面形貌、元素组成、化合物形态以及电极的电化学性能进行分析,并考察载钛前后活性炭电极的除盐能力,而且对 Ti-AC 电极与碳纳米管电极和活性炭纤维电极的实用性进行比较。结果表明,Ti-AC 电极含有一定量的 Ti 元素,其形态为金红石型 TiO_2 ,并在电极表面积聚为很多的絮状结构,载钛后双电层形成速率更快,电吸附容量显著提高。对 NaCl 的吸附试验表明,Ti-AC 电极物理吸附降低,电吸附明显提高,除盐率提高了 62.7%。实用性分析表明,Ti-AC 电极更适宜应用于电吸附除盐。

关键词:活性炭;钛;电吸附;除盐

文章编号:0253-2468(2010)03-530-06 中图分类号:X703 文献标识码:A

Electrosorptive desalination on Ti-loaded activated carbon electrodes

CHANG Limin*, DUAN Xiaoyue, LIU Wei

College of Environmental Engineering, Jilin Normal University, Siping 136000

Received 1 June 2009; received in revised form 7 October 2009; accepted 24 December 2009

Abstract: Activated carbon loaded with titanium was prepared by a sol-gel method, and then made into electrodes. The electrodes were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray fluorescence diffraction (XRF), X-ray diffraction (XRD) and electrochemical techniques to analyze their surface morphology, elemental composition, crystal phase and electrochemical performance. And the desalination capability of the electrodes before and after loading with Ti was tested. The performance of the Ti-activated carbon electrode was compared with carbon nanotube and activated carbon fiber electrodes. The results showed that the Ti in the activated carbon electrode was in the form of titanium dioxide (rutile). Top grade and TiO_2 with flocculent structure accumulated on the surface of the electrodes. Furthermore, the rate of formation of the electric double layer was greatly increased and the electrosorption capacity was significantly improved after loading with titanium. NaCl electrosorption experiments demonstrated that the electrosorption capacity was obviously increased, whereas its physical adsorption was decreased, compared with the activated carbon electrode alone. The desalination rate of the Ti-activated carbon electrode improved by 62.7% over the non-Ti loaded electrode. The analysis results indicate the Ti-loaded activated carbon electrodes are more suitable than other types for electrosorptive desalination.

Keywords: activated carbon; titanium; electrosorption; desalination

1 引言(Introduction)

水资源短缺是全球面临的一个严重问题(Wang et al., 2003),所以废水的再利用以及苦咸水淡化已引起了人们的高度重视(Zou et al., 2008;代凯等,2008),而除盐则是水处理的一个重要部分。传统的除盐方法有蒸馏、离子交换、电渗析、反渗透等,但这些方法都有局限性,比如,蒸馏能耗较高(Yang

et al., 2005);离子交换会产生二次污染(尹广军等,2003);电渗析和反渗透的膜处理投资大,维护繁琐(Welgemoeda et al., 2005)。电吸附除盐是近些年发展起来的一种新型水处理方法,是通过在电极表面施加电压或电流,使带电离子向相反的电极运动并吸附在电极上,从而达到除盐的目的(Chen et al., 2005)。相对于其他的水处理方法,电吸附具有投资少、能耗低、无二次污染、循环寿命长和再生容易等

基金项目:吉林省科技发展规划项目(No. 20090803),吉林省教育厅科技项目(No. 20090198)

Supported by the Science and Technology Development Project of Jilin Province (No. 20090803) and the Science and Technology Project of Jilin Education Bureau (No. 20090198)

作者简介:常立民(1966—),男,教授(博士),E-mail:aaaa2139@163.com * 通讯作者(责任编辑)

Biography: CHANG Limin (1966—), male, professor(Ph. D.), E-mail: aaaa2139@163.com * Corresponding author

优点,是一种既经济又有效的方法(Zou *et al.*, 2008; Park *et al.*, 2007),因此,电吸附除盐在水处理中有着广阔的应用前景。电极材料是电吸附技术的关键因素,用的电极材料往往是多孔的碳材料,如活性炭、碳纤维、纳米碳管等(Park *et al.*, 2007; Yang *et al.*, 2005; Han *et al.*, 2007),都有良好的效果,但如果要应用于实际工业电吸附除盐中,则需要低成本的电极材料。所以本实验用对价格低廉的活性炭进行改性以提高除盐率,自制 Ti-AC 电极,并将 Ti-AC 电极、碳纳米管电极和活性炭纤维电极进行成本和除盐效果综合对比研究,以期为实用提供依据。

2 材料和方法 (Materials and methods)

2.1 试验试剂和仪器

粉末状活性炭(沈阳化学试剂厂)、薄活性炭纤维毡(辽宁安科活性炭纤维应用技术开发公司)、碳纳米管(北京纳辰公司)、酚醛树脂(沈阳新润树脂研究所)、乌洛托品(沈阳新润树脂研究所)、乙醇(A. R. 沈阳化学试剂厂)、钛酸丁酯(C. P. 天津市福晨化学试剂厂)、浓硝酸(沈阳化学试剂厂)、聚乙二醇(上海光明化工厂)、氯化钠(A. R. 沈阳化学试剂厂)、石墨纸(宜昌新城石墨有限责任公司)。

DDS-11A 型电导率仪:上海雷磁新泾仪器有限公司;CP225D 型电子天平:德国 Sartorius 公司;202-1 型电热干燥箱:江苏省东台县电器厂;DF1720SC10A 型直流稳压电源:中策电子有限公司;自制电吸附容器:5 cm × 1.6 cm × 3 cm;自制小型密封炉。

2.2 试验操作步骤

2.2.1 预处理 将活性炭、薄活性炭纤维毡、碳纳米管在去离子水中煮沸 2 h,然后用大量的去离子水洗至电导率 $10 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以下,放入电热干燥箱中烘干 24 h,取出放在干燥器中待用。

2.2.2 活性炭改性处理 取 5.1 mL 钛酸丁酯,搅拌下滴加 12 mL 无水乙醇,配置成 A 溶液;取一定量的蒸馏水,加入聚乙二醇,搅拌下加入 4 mL HNO_3 ,再加入 20 mL 的无水乙醇,配置成 B 溶液。将 B 在搅拌下缓慢滴入 A 溶液中,搅拌 2 h 形成淡黄色透明钛溶胶。在预处理的活性炭中加入一定量的溶胶,蒸干溶剂,置于干燥器中待用。

2.2.3 电极的制备 向改性前与改性后活性炭中加入一定量的粘结剂酚醛树脂和固化剂乌洛托品,用研钵充分研磨混合均匀后,在 180 °C 下将混合物

热压粘结在长 5 cm、宽 3 cm 的石墨纸上,其中电极有效面积为 $5\text{cm} \times 2.6\text{cm}$,然后在氮气保护下至 850 °C 炭化 2 h,得到 AC 电极和 Ti-AC 电极。

碳纳米管电极的制备同上。

将薄活性炭纤维毡裁成大小 $5\text{cm} \times 2.6\text{cm}$ 矩形块,直接做电极。

2.2.4 电极电吸附与再生试验 取质量浓度为 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液 20 mL 置于吸附容器中,电极间距为 1.5 cm,置于 1.2 V 的电压下,每隔 15 min 测定溶液的电导率,直至电吸附平衡。

电吸附达到平衡进行脱附,脱附时间为 30 min,前 10 min 电极反接,后 20 min 断电。脱附完成后更换新溶液进行下一循环。

2.3 测试分析方法

利用电导率仪测定溶液浓度;利用 S-570 型扫描电子显微镜(SEM)分析电极的表面形貌;利用 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定电极表面的成分;采用 PV9900 型能谱仪(EDS)分析钛在电极表面的分布;采用日本理学 D-max/3C 型 X 射线衍射光谱仪(XRD)分析钛的化合物的形态;采用 3H-2000 型全自动氮吸附比表面积仪进行样品比表面积的测定;采用 PGSTAT302 型电化学工作站对电极进行电化学性能测试,测试中采用三电极系统,活性炭电极为工作电极,铂片为对电极,Ag/AgCl 电极为参比电极,电解液为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,扫描速率为 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,扫描电压范围是 $-1.2 \sim 1.2 \text{ V}$ 。

3 试验结果(Experimental results)

3.1 活性炭电极表面性质分析

图 1 是载钛前后活性炭电极的 XRF 谱图。从图 1 可以看出,载钛后的谱图出现两个新峰,一个是在 2θ 角为 77.221° 的 $\text{Ti-K}\beta 1$ 峰,强度为 0.8kcps;另一个是在 2θ 角为 86.133° 的 $\text{Ti-K}\alpha$ 峰,强度为 4.7kcps;SQX 计算结果表明,载钛前表面钛含量为 0.0125%,载钛后则为 2.6253%,说明 Ti-AC 电极表面已经负载了一定量的钛。图 2 为载钛前后活性炭电极的 XRD 图,其中 TiO_2 为溶胶干燥为凝胶后,在 850 °C 烧烧 2 h 后得到,分析可知此时 TiO_2 的晶型为金红石型。从图 2 可以看出,Ti-AC 电极在 35.86° 处出现了一新衍射峰,此峰为金红石型 TiO_2 的(101)晶面衍射峰。说明经 850 °C 烧烧后电极上已经负载了纳米 TiO_2 ,其晶型为金红石型。

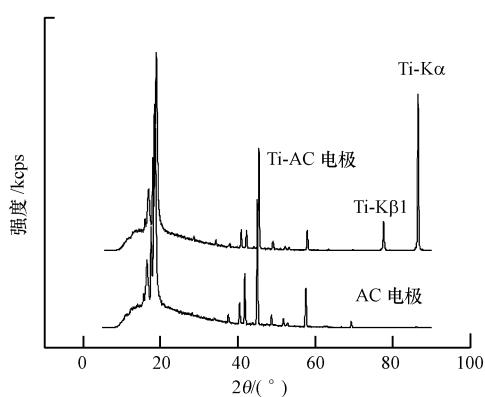


图 1 载钛前后活性碳电极的 XRF 谱图

Fig. 1 XRF spectra of activated carbon electrodes before and after loading with Ti

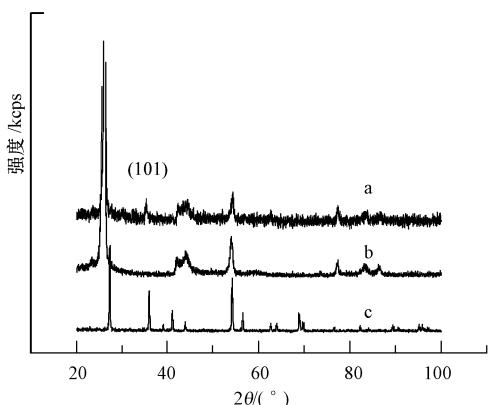


图 2 载钛前后活性炭电极的 XRD 图 (a. Ti-AC 电极；b. AC 电极；c. 850°C 下焙烧的 TiO_2)

Fig. 2 XRD of activated carbon electrodes before and after loading with Ti (a. the activated carbon electrode loaded with titanium; b. the activated carbon electrode; c. TiO_2 calcined at 850°C)

图 3 为载钛前后活性炭电极的 SEM 照片。从图 3 可以看出, 载钛活性碳电极的表面出现了很多絮状的结构, 可能是由于高温反应生成的 TiO_2 在活性炭表面积聚而成。载钛活性碳电极微面的钛元素面扫描的 EDS 能谱图表明, Ti 在电极表面上是均匀分布的。通过比表面积测定, 载钛前后活性炭样品的比表面积分别为 $640.71 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $546.21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。由此可知, 活性炭载钛后, 比表面积减小。这可能是因为负载的 TiO_2 将活性炭的一部分孔洞堵住; 另一方面, 负载的 TiO_2 量虽小, 但占据了活性炭一部分表面, 使它的比表面积小于活性炭的比表面积。

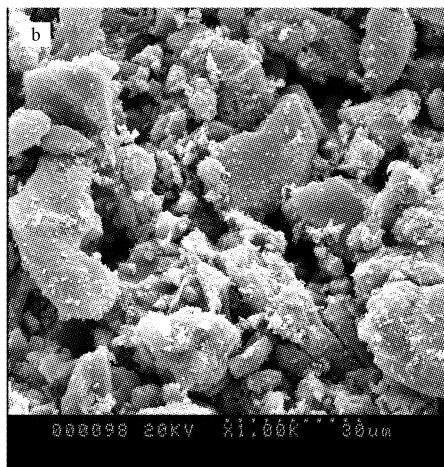


图 3 载钛前后活性炭电极的 SEM 照片 (a. 载钛前; b. 载钛后)

Fig. 3 SEM images of activated carbon electrodes before and after loading with Ti (a. the activated carbon electrode, b. the activated carbon electrode loaded with titanium)

3.2 活性炭电极的电化学性能分析

图 4 为载钛前后活性炭电极的循环伏安曲线。从图 4 可以看出, 在所加电压范围内, 循环伏安曲线具有对称的形状, 电流随电压稳定的升高和降低, 没有发生氧化还原反应, 说明该电极的析氢过电位很低, 没有电解反应发生, 电极上只发生电吸附/脱附现象, 电吸附是一稳定而又可逆的过程。与载钛前的活性炭电极相比, 载钛活性炭电极的循环伏安曲线的电流峰明显升高, 表明载钛后电极的双电层的形成速率更快。循环伏安扫描环面积与在电极表面吸附的离子量有关, 载钛后扫描面积增大, 说明载钛处理使得电吸附容量明显提高 (Ryoo *et al.*, 2003a)。

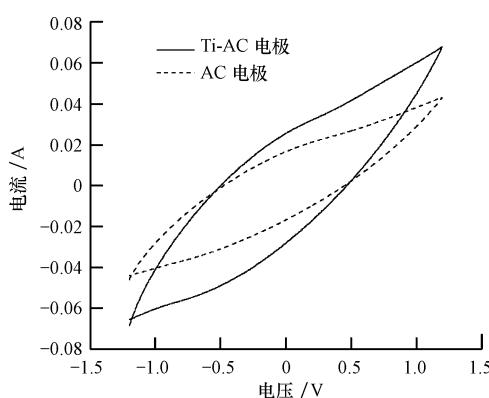


图4 载钛前后活性炭电极在NaCl溶液中的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of activated carbon electrodes before and after loading with Ti

3.3 载钛前后活性炭电极电吸附除盐效果比较

图5是载钛前后活性炭电极除盐效果的比较图。由图5可以看出,载钛前后活性炭电极开路进行吸附时,吸附速率都很小,而施加1.2V电压后,吸附速率均明显提高,可见电吸附能明显提高电极的吸附速率。且当电极反接后绝大部分离子能从电极上脱附下来,电极得到再生。由图5还可以看出,载钛后电极开路情况下的吸附速率较载钛前有所降低,但电吸附速率大大提高。图6是载钛前后活性炭电极的除盐率。由图可以看出,开路时载钛前后电极除盐率很低,分别为3.8%和2.8%。施加1.2V电压后,无论是AC电极还是Ti-AC电极,电吸附除盐效果都大为改善,AC电极的电吸附除盐率较开路时提高6.26倍,而Ti-AC电极则提高15.04倍。可见电吸附能有效提高电极的除盐效果。由图6还可以看出,在开路时,载钛后的除盐率有所降低,但变

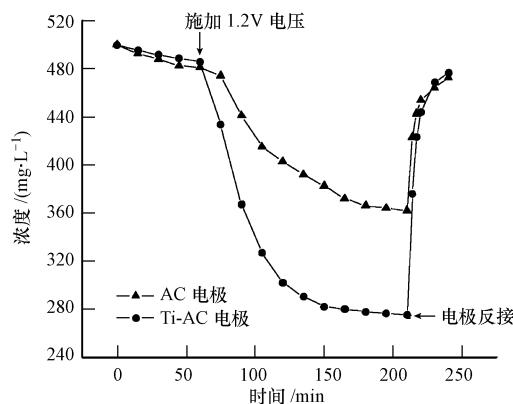


图5 载钛前后活性炭电极的除盐效果

Fig. 5 Desalting effect of activated carbon electrodes before and after loading with Ti

化不大。而在1.2V电压下,Ti-AC电极较载钛前除盐率提高了62.7%。可见载钛使活性炭电极的物理吸附降低,但电吸附加强。

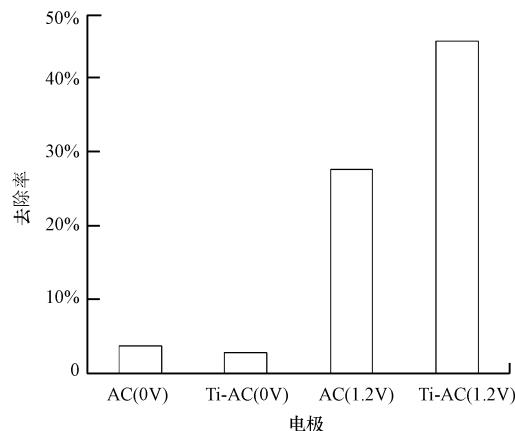


图6 载钛前后活性炭电极的除盐率

Fig. 6 Desalting rates of activated carbon electrodes before and after loaded with Ti

3.4 活性炭电极的再生性

电吸附除盐的一大优点是可再生性,即在吸附饱和的电极上加一反向电压,电极将会把离子释放到溶液中,电极得到再生。但由于电极反接脱附的后期电极上的离子剩余比较少,此时电极反向吸附的离子量大于脱附的离子量,使电导率反而上升,因此再生时先将电极反接以快速再生,然后再断电以脱附完全。图7为载钛前后活性炭电极循环吸附/脱附曲线,由图7可以看出,当电极反接时改性前后活性炭电极脱附速率比吸附速率更快,且都有着良好的循环利用性,经过5个循环后吸附效果基本没有降低。但由于物理吸附导致的第一次循环吸附的离子不能完全脱附,而使得以后的循环中吸附率较

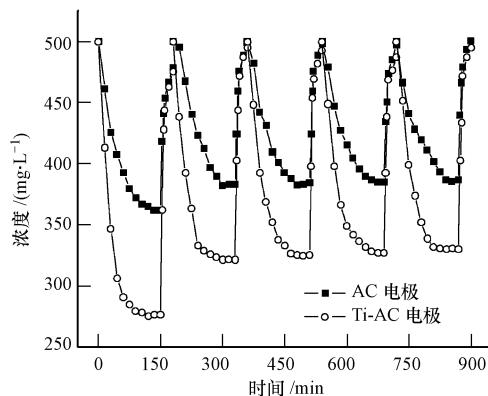


图7 Ti-AC电极的电吸附和电脱附循环

Fig. 7 The electrosorption and electrode desorption cycles of the activated carbon electrode loaded with titanium

第一次偏低,但基本与第二次重复.

3.5 不同电极的除盐效果对比

为了比较 Ti-AC 电极、碳纳米管电极和活性炭纤维电极的除盐效果,先将电极在开路下吸附平衡,然后在电极上施加 1.2V 电压进行电吸附,吸附达到平衡后再生,结果如图 8 所示.由图可以看出,3 种电极在开路时的物理吸附量差别不大;在 1.2V 电压下,碳纳米管电极的除盐率高达 51.6%,脱附率仅仅 44.57%;Ti-AC 电极除盐率为 44.9%,但脱附率高达 89.75%;活性炭纤维由于电极较薄,所以吸附率为 13.8%,但脱附效果较好,脱附率为 55.9%.

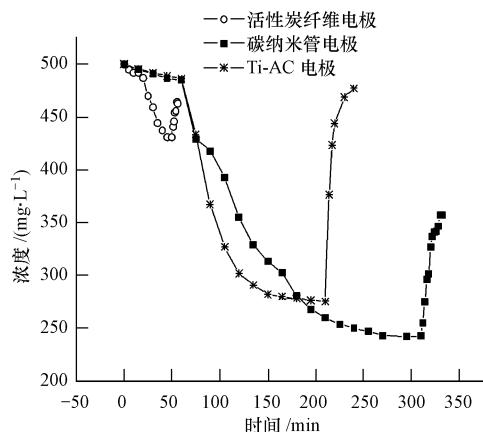


图 8 不同电极的除盐效果比较图

Fig. 8 Comparison of the desalting effect of different electrodes

4 讨论 (Discussion)

4.1 电增强吸附成因

由载钛前后活性炭电极对 NaCl 的吸附与电吸附试验结果可以看出:施加电压可以明显提高电极对离子的吸附.而饱和后施加反向电压可以使电极再生.

活性炭对水中 NaCl 的吸附与其表面结构和化学特性有密切的关系.活性炭并非单纯游离碳,而是含碳量多、分子量大的有机分子凝聚体,基本上属于苯核的各种衍生物,其上存在大量含氧基团,如羟基(—OH),甲氧基(—COH₃)等.在这些极性官能团上吸附了大量的 Na⁺ 和 Cl⁻.

从电化学角度来看,当电极与溶液接触形成新的界面时,来自体相中的游离电荷或偶极子会在界面上重新排布,形成双电层,因此在界面间相应地存在着电位差.对电极施加一定外电压后,在不发生电极反应的情况下,界面间的电位差增大,在静

电引力的作用下进而加强了 Na⁺ 和 Cl⁻ 的电吸附.当电极施加一反向电压时,由于电极与所吸附离子的电性相同,互相排斥,所以所吸附的 Na⁺ 和 Cl⁻ 又会回到溶液中,电极可以得到再生.

4.2 载钛活性炭电极增强电吸附除盐的机理分析

载钛使得电吸附除盐率提高是活性炭的载钛改性与施加电压共同作用的结果.活性炭电极的吸附包括物理吸附和电吸附,物理吸附主要是因为活性炭表面的极性官能团和离子之间的作用,而电吸附主要是带电电极表面和离子之间的作用.活性炭吸附时,极性官能团是物理吸附的主要吸附点,活性炭加入溶胶后,钛的醇盐与极性官能团反应,极性官能团减少,从而抑制了物理吸附,而经高温反应生成 TiO₂ 负载在活性炭表面,引入的钛原子的极性随所加电场而改变,从而增加了电吸附的吸附基点,使得电吸附速率和吸附容量明显提高 (Ryoo et al., 2003b). 这在图 4 循环伏安测试和图 6 载钛前后活性炭电极除盐率的试验结果中均得到验证.

4.3 电极实用性分析

为了探讨电极的实用性,对单位面积的 Ti-AC 电极、碳纳米管电极和活性炭纤维电极的电极材料的成本以及电极的除盐率和脱附率进行了比较分析.成本核算时电极材料单价均以工业生产价格为标准,Ti-AC 电极的材料包括活性炭、石墨纸、酚醛树脂、乌洛托品、钛酸丁酯、浓硝酸和无水乙醇;碳纳米管电极的材料包括碳纳米管、石墨纸、酚醛树脂和乌洛托品;活性炭纤维电极则仅用薄活性炭纤维毡即可.

表 1 列出了不同电极的电极材料成本、除盐率和脱附率.从表 1 中可以看出,碳纳米管电极虽然除盐率最高,但脱附效果差,尤其是电极的费用达到了 3060.13 元·m⁻²,并不适于工业中大规模的制备电极;薄活性炭纤维毡电极成本居中,但除盐率仅仅 13.8%;载钛活性炭电极成本最低,且具有相对比较高的除盐率和脱附率,可广泛应用于工业电吸附除盐中.

表 1 不同电极的实用性比较

Table 1 The comparison of the practical use of different electrodes

电极	电极材料成本/(元·m ⁻²)	除盐率	脱附率
Ti-AC 电极	7.27	44.9%	89.75%
薄活性炭纤维毡	20.23	13.8%	55.90%
碳纳米管电极	3060.13	51.6%	44.57%

5 结论(Conclusion)

1) 经载钛改性后的活性炭电极负载了金属钛,其形态为金红石型 TiO_2 , 在电极表面积聚为很多絮状结构.

2) 经载钛改性后活性炭电极的循环伏安曲线的电流峰明显升高, 扫描面积明显增大, 表明改性后电极的双电层的形成速率更快, 电吸附容量也明显提高.

3) $NaCl$ 的电吸附试验表明载钛后电极的除盐率提高了 62.7%.

4) 载钛前后活性炭电极都有很好的循环利用性, 经过 5 个循环后电吸附效果没有明显变化.

5) 载钛活性炭电极、碳纳米管电极和活性炭纤维电极的实用性比较表明, 载钛活性炭电极是最适合应用于实际电吸附除盐.

参考文献(References):

- Chen R, Hu X E. 2005. Electrosorption of thiocyanate anions on active carbon felt electrode in dilute solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 290:190—195
- 代凯, 施利毅, 方建慧, 等. 2005. 碳纳米管电极电吸附脱盐工艺的研究[J]. 应用科学学报, 23(5):539—544
- Dai K, Shi L Y, Fang J H, et al. 2005. Desalination techniques of carbon nanotube electrodes by electric adsorption [J]. *Journal of Applied Science*, 23(5):539—544 (in Chinese)
- Han Y H, Quan X, Chen S, et al. 2007. Electrochemical enhancement of adsorption capacity of activated carbon fibers and their surface physicochemical characterizations [J]. *Electrochimica Acta*, 52: 3075—3081
- Park K K, Lee J B, Park P Y, et al. 2007. Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination [J]. *Desalination*, 206:86—91
- Ryoo M W, Kim J H, Seo G. 2003. Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of $NaCl$ solution [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264:414—419
- Ryoo M W, Seo G. 2003. Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification [J]. *Water Research*, 37:1527—1534
- Wang S, Wang D Z, Ji L J, et al. 2007. Equilibrium and kinetic studies on the removal of $NaCl$ from aqueous solutions by electrosorption on carbon nanotube electrodes [J]. *Separation and Purification Technology*, 58:12—16
- Welgemoeida T J, Schutte C F. 2005. Capacitive Deionization TechnologyTM: An alternative desalination solution [J]. *Desalination*, 183:327—340
- Yang C M, C W H, Na B, et al. 2005. Capacitive deionization of $NaCl$ solution with carbon aerogel silica gel composite electrodes [J]. *Desalination*, 174:125—133
- 尹广军, 陈福明. 2003. 电容去离子研究进展[J]. 水处理技术, 29(2):63—66
- Yin G J, Chen F M. 2003. Progress in capacitive deionization [J]. *Technology of Water Treatment*, 29(2):63—66 (in Chinese)
- Zou L D, Morri G, Qi D D. 2008. Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water [J]. *Desalination*, 225:329—340