

连续进水模式下电容去离子技术除氟研究

杨帆,张峰*,王东升,李红艳,崔佳丽,王朝旭,崔建国
(太原理工大学环境科学与工程学院,山西晋中030600)

摘要:采用连续进水模式电容去离子技术(CDI)进行除氟研究,探讨了原水质量浓度、电压、流速、pH、共存离子、离子交换膜对除氟的影响,通过动力学分析探讨了其去除机理,并考察了电极的再生性能。结果表明,在原水质量浓度为50 mg/L、电压为1.5 V、流速为7 mL/min的条件下,电极吸附量可以达到3.17 mg/g。原水质量浓度越高、电压越大,电极的吸附量就越高。撤去电压电极即可高效再生,5次循环后,电极吸附能力可保持86%。离子交换膜可有效减弱pH波动,提高电极再生性能,但吸附量降低。连续进水模式下CDI除氟过程遵循准一级动力学模型,吸附速率与剩余电容成正比。

关键词:电容去离子(CDI);连续进水模式;除氟;膜电容去离子(MCDI);电极再生

中图分类号:X523

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)01-0105-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2022.01.022

Study on fluorides-removal by capacitive deionization with single-pass mode

YANG Fan, ZHANG Feng*, WANG Dong-sheng, LI Hong-yan, CUI Jia-li,
WANG Chao-xu, CUI Jian-guo

(College of Environmental Science and Engineering, Taiyuan University of Technology, Jinzhong 030600, China)

Abstract: Single pass mode capacitive deionization (CDI) is employed to remove fluorides. The effects of feed water concentration, voltage, flow rates, pH, coexisting ions and ion exchange membrane on removal of fluorides are discussed. The removal mechanism is discussed through kinetic analysis, and the regeneration performance of the electrode is investigated. The results show that the adsorption capacity can reach $3.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ when the fluorides concentration in feed water is $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, voltage is 1.5 V and the flow rate of feed water is $7 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. The higher the fluoride concentration in feed water and the voltage, the higher the specific adsorption capacity of the electrode. After 5 cycles, the adsorption capacity of the electrode can remain 86%. The ion exchange membrane can effectively reduce pH fluctuation and improve the regeneration performance of electrode, but the adsorption capacity is therefore reduced. CDI fluoride removal process in single pass mode follows a pseudo-first-order kinetic model, and the adsorption rate is proportional to the residual capacitance.

Key words: capacitive deionization; single-pass mode; fluorine-removal; membrane capacitive deionization; electrode regeneration

氟是人体必须的微量元素,摄入过低会引起龋齿,但摄入质量浓度大于1.5 mg/L会引发氟骨症^[1],我国有超过8 900万人饮用水氟质量浓度超标^[2]。目前去除水中氟离子的方法都存在局限性:吸附法容量低,再生会造成二次污染^[3];沉淀法投加药剂有二次污染^[4];膜法易结垢,运行成本较高^[5];离子交换法运行及再生成本均较高^[6]。因此,研发成本低、易再生、无二次污染的除氟新方法将具有广阔的前景。

电容去离子技术(CDI,又称电吸附技术)是一种低能耗、无二次污染的技术。在电场的作用下,溶液中的阴、阳离子分别被阳极和阴极吸附,在电极和溶液的界面处形成双电层;电场撤去后,离子可重新回到溶液中。现阶段CDI的研究集中在电极材料

的研发和海水脱盐领域^[7],在除氟领域的研究相对较少,且工程应用较多的还是活性炭电极^[8]。Gaikwad等^[9]利用CDI同时对 Cr^{3+} 和 F^{-} 进行去除,去除率分别为97.1%和94.20%。Tang等^[10]研究 Cl^{-} 对CDI除氟的影响,发现 Cl^{-} 与 F^{-} 存在竞争吸附作用。Lee等^[11]在阴阳极间分别添加了阳/阴离子交换膜,开发了膜电容去离子(MCDI)技术,可有效提高海水脱盐效果,但在低浓度含盐水中的效果仍需进一步研究。

CDI技术包括序批式进水和连续进水2种运行模式。序批式进水中原水循环经CDI装置进行处理,操作简便,便于分析计算,在现有CDI研究中被普遍采用;但序批式处理时间长、处理水量少、连续性差。实际工程中,为保证供水的连续性和更高的

收稿日期:2021-02-10;修回日期:2021-11-04

基金项目:山西省自然科学基金资助项目(201801D121275);山西省社会发展科技攻关项目(201803D31046,201803D31050)

作者简介:杨帆(1996-),男,硕士研究生,研究方向为水处理与能源资源化,752867602@qq.com;张峰(1981-),男,博士,副教授,研究方向为水和废水处理技术研究,通讯联系人,zhangfeng@tyut.edu.cn。

处理水量,应采用原水单次经过 CDI 装置的连续进水模式。目前,采用连续进水模式考察 F^- 去除过程规律的研究相对较少。

笔者采用连续进水模式 CDI 对 F^- 进行吸附,考察了运行最佳条件,对吸附过程进行了动力学分析,并结合 MCDI 实验对连续进水模式下 CDI 除氟机理进行了完善补充,以期 CDI 技术在实际高氟水处理中的稳定运行提供借鉴。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

氟化钠、二甲基乙酰胺、盐酸、氢氧化钠;阴/阳离子交换膜;超级电容活性炭;聚偏氟乙烯 PVDF、导电炭黑;石墨纸;铜胶带。

磁力搅拌器;直流电源;蠕动泵;涂膜器;恒温干燥箱;真空干燥箱;pH 计;氟离子计;离子色谱仪。

1.2 电极制备方法

阴极和阳极均采用自制电极。将石墨纸裁剪成 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 并称重。再将活性炭粉末、PVDF、导电炭黑按质量比 8.5:1:0.5 的比例溶解于二甲基乙酰胺中,磁力搅拌 6 h。混合后的浆液用涂膜器涂在石墨纸上,在 60°C 恒温干燥箱中干燥 2 h,再在 55°C 真空干燥箱中干燥 2 h。冷却至室温后,称量电极的质量,与原始石墨纸质量之差即为电极负载活性炭的量。

1.3 实验装置及步骤

CDI 实验系统主要由原水储罐、蠕动泵、CDI 装置和电源组成,如图 1 所示。其中,CDI 装置由 2 块有机玻璃对夹而成,2 板间放置硅胶垫片、隔板和电极,电极间距为 3 mm,电极上贴铜胶带导电。在 2 块有机玻璃板上分别设置进、出水口,使反应液形成下进上出的流向。

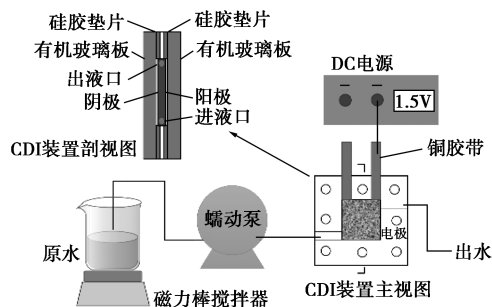


图 1 CDI 实验流程及装置

用 NaF 配制原水溶液,将原水储罐置于磁力搅拌器上,通过蠕动泵以设定流速将原水泵入 CDI 装

置,直流电源为 CDI 装置施加电压。从原水进入装置起开始计时,吸附 50 min;吸附结束后,关闭电源脱附 30 min。在出水口处以设定时间间隔取样,测定出水中 F^- 质量浓度及 pH。

1.4 分析方法

F^- 质量浓度采用氟离子选择电极测定。pH 采用 pH 计测定。竞争吸附实验中, F^- 及 Cl^- 的质量浓度采用离子色谱测定。

电极吸附量计算式为:

$$\Gamma = \int_{t_2}^{t_1} \{ [V(C_e - C_t)] / M \} dt \quad (1)$$

其中: Γ 为吸附量,mg/g; C_t 为进水 F^- 质量浓度,mg/L; C_e 为出水 F^- 质量浓度,mg/L; V 为溶液体积,mL; M 为电极载炭量,g。

2 结果与讨论

2.1 活性炭及电极表征

2.1.1 活性炭表征

活性炭的比表面积、孔容及平均孔径测定结果如表 1 所示。

表 1 活性炭的比表面积、孔容及孔径

材料	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	总孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	微孔孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	介孔孔容/ ($\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
活性炭	1509.72	0.762	0.575	0.187	2.02

2.1.2 电极 SEM 分析

活性炭电极的 SEM 图如图 2 所示。由图 2 中可以看出,在 2 000 倍数下,活性炭均匀涂敷在石墨纸上,白色的斑点为 PVDF;在 10 000 倍数下,活性炭和导电炭黑在 PVDF 作用下分散均匀,形成了多孔通道和网状结构。活性炭表面粗糙,有利于溶液与电极的接触,吸附效果更好。

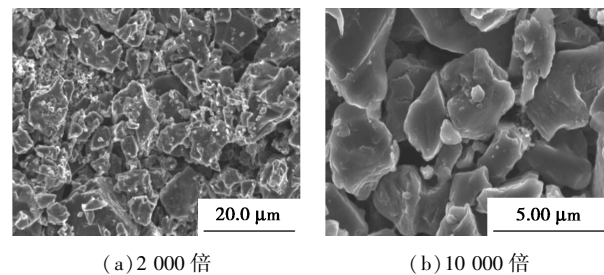


图 2 活性炭电极的 SEM 图

2.2 CDI 除氟研究

2.2.1 原水质量浓度的影响

分别配制质量浓度分别为 25、40、50、60 mg/L

的原水进行实验,结果如图3所示。

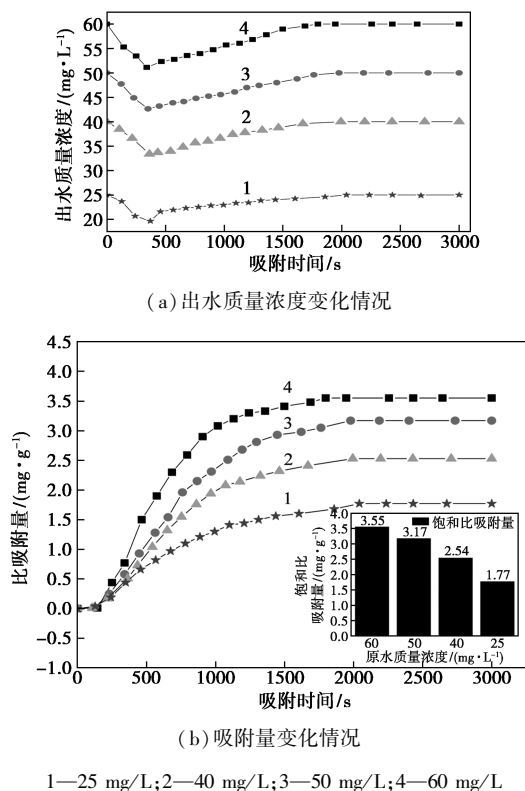
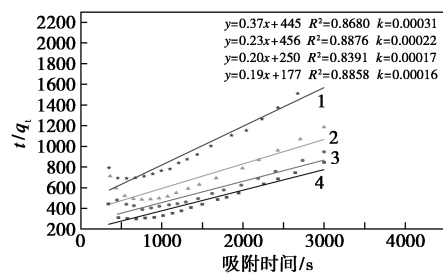
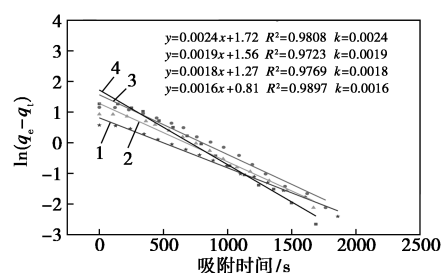


图3 不同原水质量浓度下出水质量浓度和吸附量的变化情况

由图3中可以看出,吸附开始后,不同原水质量浓度下的出水质量浓度均快速下降,在350 s左右达到最低,然后开始上升;在2000 s左右,进出水质量浓度相等,不再变化。原水质量浓度从25 mg/L增加到60 mg/L,吸附量从1.77 mg/g增加到3.55 mg/g。

不同原水质量浓度下准一级动力学曲线及准二级动力学拟合曲线如图4所示。

由图4中可以看出,通过动力学分析相关系数比较发现,准一级动力学模型可更好地描述CDI除氟过程。原水质量浓度越大,吸附速率常数越大。表明 F^- 在电极表面主要发生物理吸附,吸附速率与双电层剩余电容成正比^[6]。原水质量浓度越高,电导率越大,电阻越小,离子的吸附速率越快。同时,随着原水质量浓度升高,溶液与电极界面处形成的双电层“重叠效应”减弱,电容增加,吸附量越高^[12]。这与Kim等^[13]研究的不同原水质量浓度下电极的吸附量差别不大的结论有所不同。本研究中原水的含盐量较低,溶液与双电层之间的浓度梯度作用较弱,活性炭孔道利用率低,造成不同原水质量浓度下吸附量的差异。



1—25 mg/L; 2—40 mg/L; 3—50 mg/L; 4—60 mg/L

图4 不同原水质量浓度下准一级动力学曲线及准二级动力学拟合曲线

2.2.2 电压的影响

电极间分别施加1.2、1.5、1.7、2 V电压进行实验,结果如图5所示。

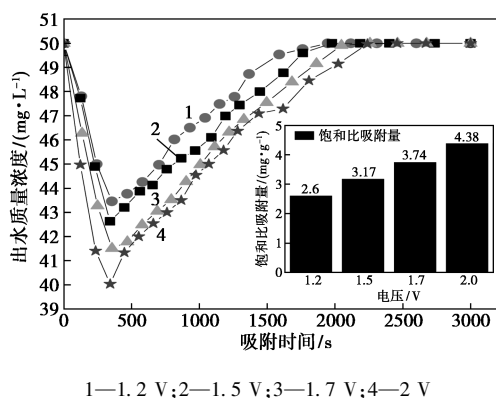
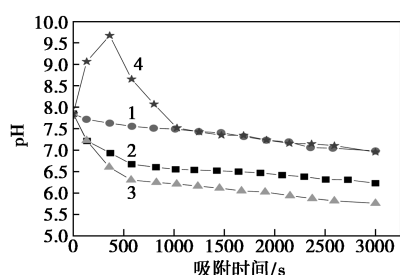


图5 不同电压下出水质量浓度和吸附量的变化情况

由图5中可以看出,施加电压越高,出水质量浓度下降明显越快,出水最低质量浓度更低,达到饱和的时间越久。电压从1.2 V增大到2 V,吸附量从2.6 mg/g增加到4.38 mg/g。电压越大,电极表面电势差越高,离子受到的吸引力越大,可以被吸附到电极孔道的更深处;形成的双电层更厚^[14]。研究表明,当电压超过1.5 V后,引起电极副反应和“同离子效应”,使电流效率降低,造成碳的损耗^[15]。

通过出水pH的变化分析可能发生的副反应,结果如图6所示。由图6中可以看出,电压小于

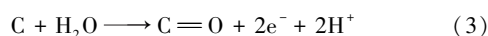
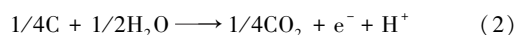
1.5 V 时,溶解氧在电极孔道内的反应位点较少^[6],副反应以阳极析氧反应为主[见式(1)、式(2)],H⁺的产生使出水 pH 逐渐下降最终稳定;电压越大,法拉第反应越显著,pH 下降幅度越大。电压提升至 2 V 时,吸附开始的高电流使阴极副反应发生[见式(3)、式(4)],溶解氧还原消耗 H⁺使出水 pH 迅速上升;随着吸附的进行,电极孔道内氧气消耗速率大于溶解氧进入孔道内的速率^[16],加上连续进水模式使阴极产生的 H₂O₂ 随出水流走,无法在原位发生反应[见式(5)],致使吸附后期出水 pH 逐渐下降并最终保持稳定。



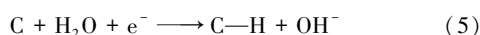
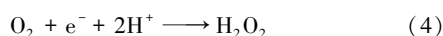
1—1.2 V;2—1.5 V;3—1.7 V;4—2 V

图 6 不同电压 CDI 除氟过程出水 pH 变化情况

阳极:

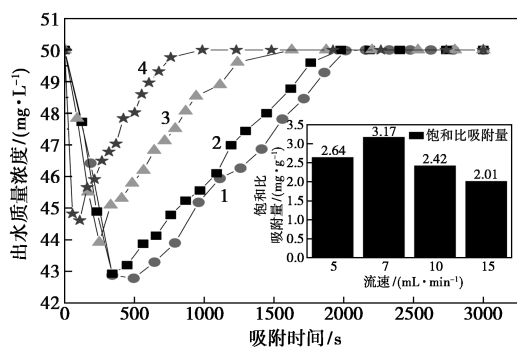


阴极:



2.2.3 流速的影响

设定流速分别为 5、7、10、15 mL/min 进行实验,结果如图 7 所示。



1—5 mL/min;2—7 mL/min;3—10 mL/min;4—15 mL/min

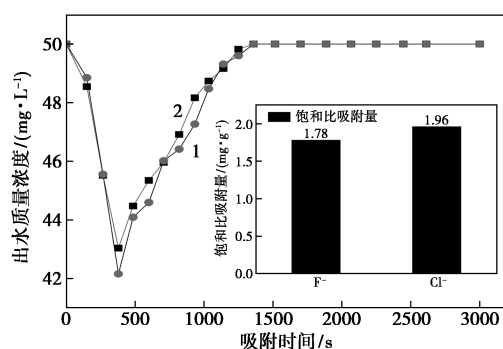
图 7 不同流速下出水质量浓度变化和吸附量

由图 7 中可以看出,随着流速的增大,吸附量从 7 mL/min 时的 3.17 mg/g 下降到 15 mL/min 时的

2.01 mg/g。这是由于流速越快,溶液在电极之间的水力停留时间越短,吸附的离子难以进入孔道深处,在孔道表面阻碍了其他离子进入孔道,降低了吸附量;且流速过快会对双电层产生扰动,使双电层变薄^[17]。但流速为 5 mL/min 时的吸附量比 7 mL/min 时的低,这是由于流速过低,水力停留时间过长,已经吸附的离子发生了少量的脱附,减少了双电层与溶液之间的浓度差,降低了吸附量^[18]。

2.2.4 Cl⁻ 的影响

配制 Cl⁻ 和 F⁻ 质量浓度均为 50 mg/L 的混合溶液,在最优条件下进行实验,结果如图 8 所示。



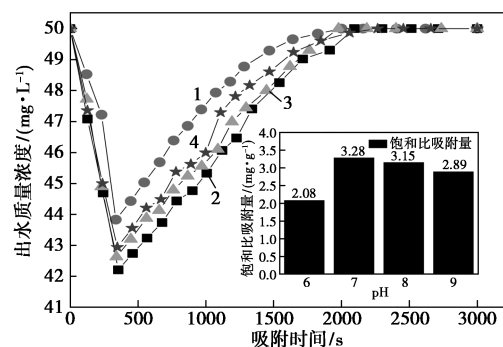
1—Cl⁻;2—F⁻

图 8 Cl⁻ 和 F⁻ 的出水质量浓度变化和吸附量

由图 8 中可以看出,吸附饱和后,Cl⁻ 的吸附量为 1.96 mg/g,高于 F⁻ 的吸附量 1.78 mg/g。相比只含 F⁻ 的原水溶液,F⁻ 的吸附量下降了 44%,说明 Cl⁻ 和 F⁻ 需要竞争吸附位。Cl⁻ 的吸附效果好于 F⁻,这是由于 Cl⁻ 的水合半径(0.332 nm)小于 F⁻ 的水合半径(0.352 nm)。研究表明,在相同质量浓度和电荷下,水合半径越小,“双电层重叠”现象越少,离子越容易进入孔道,吸附效果更好^[19]。

2.2.5 原水 pH 的影响

调节原水 pH 为 6、7、8、9 进行实验,结果如图 9 所示。



1—pH=6;2—pH=7;3—pH=8;4—pH=9

图 9 不同原水 pH 下出水质量浓度变化和吸附量

由图9中可以看出,原水 pH 为 7 时,吸附量最高,达到 3.28 mg/g; pH 大于 7 时,吸附量随 pH 的增加逐渐下降;当 pH = 6 时,吸附量大幅下降到 2.08 mg/g。

当溶液呈酸性时, F 具有 F^- 、 HF 、 HF_2^- 3 种形态;当溶液呈碱性时, F 在溶液中的形态只有 F^- [20]。酸性溶液中存在的 HF_2^- 水合半径小于 F^- , 研究表明 [19], 水合半径越小的离子越容易进入双电层的孔道中;同时,酸性条件会降低电极的吸附性能 [21], 导致吸附效果较差;溶液呈碱性时,存在大量的 OH^- , 与 F^- 竞争吸附双电层中的吸附位,降低了 F^- 的吸附量 [22]。

2.3 电极的再生性能研究

在最优条件下进行 CDI 除氟实验,吸附 50 min, 脱附 30 min, 循环 5 次, 结果如图 10、表 2 所示。

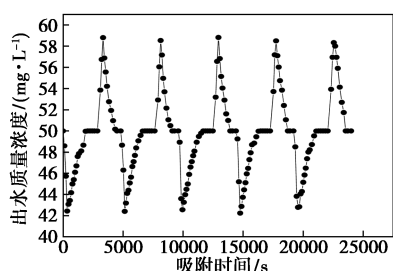


图 10 电极的吸附/脱附循环曲线

表 2 活性炭电极的吸附/脱附量 mg/g

循环次数	第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
吸附量	3.22	3.16	3.12	2.93	2.76
脱附量	3.13	3.12	3.02	2.68	2.64

由图 10 中可以看出,脱附开始后,出水 F^- 质量浓度迅速上升,350 s 左右会达到一个最大值;1 300 s 左右,进出水质量浓度相同,说明电极已经完成了脱附。经过 5 次吸附/脱附循环,电极的吸附量可达到第 1 次的 86%。多次循环后吸附性能良好,说明通过电压的有无即可以控制电极的吸附与再生,相较于需要投加酸碱进行再生的除氟技术,CDI 在再生性能上优势明显。

2.4 MCDI 除氟研究

在最优条件下进行 MCDI 除氟实验,结果如图 11 所示。

由图 11 中可以看出,同一时间节点处,MCDI 出水质量浓度均高于 CDI,且 MCDI 吸附量仅有 2.91 mg/g,低于 CDI 的吸附量 3.17 mg/g。这与大

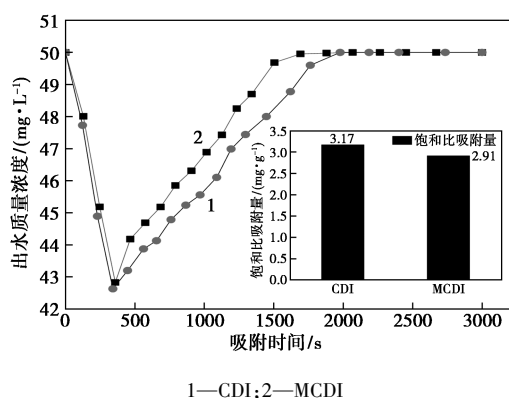
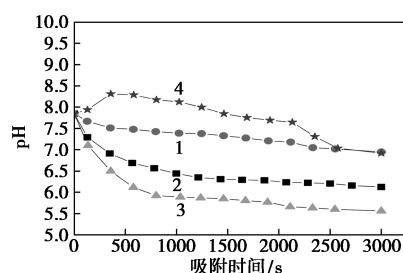


图 11 CDI 和 MCDI 除氟出水质量浓度随时间的变化及吸附量

部分 MCDI 研究中离子交换膜可有效减弱“同离子效应”和“反向吸附”现象,减少法拉第反应引起的电极损耗,提高吸附效果的结论不一致 [23]。主要是由于原水溶液含盐量较低、电导率小,且离子交换膜本身电阻较大;同时,溶液浓度越低,离子交换膜的传输电阻也会越大 [24]。离子受到的电场力减弱,遇到的传输阻力增大,导致被吸附的离子只能停留在孔道表面,吸附效果差。

MCDI 体系 pH 变化趋势与 CDI 相同 (见图 12),但变化幅度较小。离子交换膜的加入,有效减弱了溶液与电极的直接接触,增大了电阻,致使法拉第反应发生减少,pH 变化幅度变小。



1—0.5 V;2—1.2 V;3—0.6 V;4—0.6 V

图 12 不同电压下 MCDI 除氟过程出水 pH 变化

MCDI 多次循环的规律与 CDI 相同 (见图 13),但 5 次循环后,电极的吸附量可以达到第 1 次的 97%,相较于 CDI 提升了 11%。表明离子交换膜的隔绝作用使双电层界面处发生的法拉第反应更少,电极的损耗减少,电流效率提高,再生性能更好 [25]。

3 结论

(1) 连续进水模式下的 CDI 除氟过程符合物理吸附的特征,吸附速率与剩余电容成正比。原水质

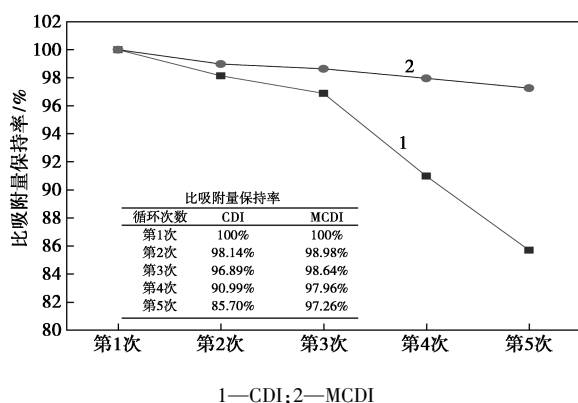


图 13 MCDI 与 CDI 吸附量保持率对比

量浓度越高,电压越大,电极的吸附量越高。在原水质量浓度为 50 mg/L、电压为 1.5 V、流速为 7 mL/min 的条件下,吸附量可以达到 3.17 mg/g。Cl⁻ 的吸附顺序优先于 F⁻。

(2) 活性炭电极的吸附/脱附循环再生性能较好,不会造成二次污染,5 次循环后吸附量仍能保持 86%。

(3) 离子交换膜的加入可以有效减弱 pH 变化,提高电极的再生性能。但电阻及迁移阻力较大,使 MCDI 对低质量浓度 F⁻ 溶液的除氟效果弱于 CDI。

参考文献

- [1] Mohapatra M, Anand S, Mishra B K, *et al.* Review of fluoride removal from drinking water[J]. *Journal of Environmental Management*, 2009, 91(1): 67-77.
- [2] 李强,董丽丽.运城盆地高氟地下水水质分析[J]. *水资源与水工程学报*, 2014, (4): 211-214.
- [3] Ghorai S, Pant K K. Investigations on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed-bed [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 98(1-2): 165-173.
- [4] 张涛.改性生物活性炭的制备及对高氟劣质水的处理研究[D]. 西安:长安大学, 2018.
- [5] Kabay N, Arar O, Samatya S, *et al.* Separation of fluoride from aqueous solution by electrodialysis: Effect of process parameters and other ionic species [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153(1-2): 107-113.
- [6] 张璋.活性炭基电容除盐装置去除水中氟离子的性能与机理研究[D]. 北京:北京交通大学, 2019.
- [7] Tian S, Zhang X, Zhang Z. Novel MoS₂/NOMC electrodes with enhanced capacitive deionization performances [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128200.
- [8] 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: 1-3, 40.
- [9] Gaikwad M S, Balomajumder C. Simultaneous electrosorptive removal of chromium(VI) and fluoride ions by capacitive deionization (CDI): Multicomponent isotherm modeling and kinetic study [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186: 272-281.
- [10] Tang W, Kovalsky P, He D, *et al.* Fluoride and nitrate removal from brackish groundwaters by batch-mode capacitive deionization [J]. *Water Research*, 2015, 84: 342-349.
- [11] Lee J B, Park K K, Eum H M, *et al.* Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2006, 196(1-3): 125-134.
- [12] 张若汉.连续进水运行模式电容去离子技术研究[D]. 重庆:重庆大学, 2017.
- [13] Kim T, Dykstra J E, Porada S, *et al.* Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 446: 317-326.
- [14] 李少华,潘涌璋.活性炭纤维电极的电容去离子脱盐试验研究[J]. *工业用水与废水*, 2014, 45(1): 27-32.
- [15] Zhang C, He D, Ma J, *et al.* Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI)-problems and possibilities: A review [J]. *Water Research*, 2018, 128: 314-330.
- [16] 蒋绍阶,张若汉,熊关全.电容去离子过程电吸附行为与法拉第反应关系及去除水体硬度[J]. *水处理技术*, 2017, 9: 24-27.
- [17] 蒋绍阶,马丹丹,盛贵尚, *et al.* KOH 改性活性炭涂层电极的电容去离子性能研究[J]. *工业水处理*, 2015, 35(9): 53-56.
- [18] 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.
- [19] 黄伟.电容去离子法电极材料脱盐特性及处理提钒高盐废水研究[D]. 武汉:武汉理工大学, 2014.
- [20] 林燕华,王毅力.负载 TiO₂ 的活性炭纤维改性电极电吸附除氟[J]. *环境工程学报*, 2012, 6(7): 2242-2248.
- [21] 刘姗姗,陈琳,王成毅.电容去离子长期运行下脱盐性能及提高脱盐稳定性方法的研究[J]. *环境科技*, 2020, 33(2): 32-37.
- [22] 王旭,张峰,崔建国. K₂FeO₄-PAC 联用混凝处理低浓度含氟有机废水的研究[J]. *现代化工*, 2020, 40(S1): 170-175.
- [23] Porada S, Zhao R, Van Der Wal A, *et al.* Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization [J]. *Progress in Materials Science*, 2013, 58(8): 1388-1442.
- [24] Dlugolecki P, Anet B, Metz S J, *et al.* Transport limitations in ion exchange membranes at low salt concentrations [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 346(1): 163-171.
- [25] Tang W, He D, Zhanf C, *et al.* Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes [J]. *Water Research*, 2017, 120: 229-237. ■