

水蒸气活化对活性炭电吸附脱盐性能的影响

庞自钊 孟庆函 曹 兵*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用硝酸对活性炭进行去灰分处理,并用水蒸气进行二次活化,将活性炭制成电极,在电吸附装置中进行电吸附测试。结果表明,二次活化可以提高活性炭的比表面积和孔容,并使得活性炭的单位吸附量从 2.92 mg/g 提高到 4.55 mg/g。活化效果受活化时间和活化温度共同影响,活化 1 h 的效果最好,提高活化温度有利于提高吸附性能。

关键词: 活性炭; 水蒸气; 活化; 电吸附

中图分类号: TQ127.1

引 言

电吸附脱盐是近几年发展起来的一种新的脱盐方法,与传统的脱盐技术如蒸馏、反渗透、离子交换等相比,具有能耗低、可再生和无二次污染等优点^[1-2],可广泛应用于海水淡化,重金属离子回收再利用,以及工业、生活用水软化等方面^[3-4]。电吸附脱盐的原理是水中的带电离子在静电场的作用下分别向正负极移动,并在电极表面形成双电层从而达到脱盐的效果。吸附达到饱和后反接或断开电源即可使得吸附的盐脱附,实现电极的再生^[5-6]。

性能优良的电极材料是电吸附脱盐研究的重点,最终将决定其实用化产品的经济成本和效益。目前常用的电极材料主要有碳纳米管^[7]、炭气凝胶^[8]、活性炭以及活性炭纤维、布、毡等^[9-11]。活性炭是一种具有高比表面积和发达孔隙结构的材料,具有优良的吸附性能。而且生产工艺简单,原料来源广泛,生产成本低,非常适合用做电吸附电极材料。目前工业化使用的活性炭本身有较大的缺点,如灰分大、比表面积低等,严重影响了电吸附电极的导电性及吸附效率,其应用受到很大的限制。本文通过对活性炭进行去灰分和水蒸气二次活化处

理^[12],提高活性炭电极的电吸附效率,研究了活化温度和活化时间对电吸附性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

活性炭,椰壳基破碎炭,比表面积 961.4 m²/g,灰分 <10%,北京太平洋活性炭生产有限公司。

1.2 活性炭的去灰分处理与活化

将活性炭(记为 AC-1)置于 20% 的硝酸溶液中,在 85℃ 下搅拌 8 h,然后用去离子水洗到 pH 值为 7,烘干后得到去灰处理的活性炭,记为 AC-2。对两种活性炭进行灰分测定。

水蒸气二次活化的原理是活性炭在高温下与水蒸气反应生产氢气和一氧化碳,从而改善活性炭的孔结构。将 AC-2 置于炭化炉中,在氮气保护的情况下升温到 850℃,以 0.4 mL/min 的速度通入水蒸气活化,活化时间为 0.5、1 和 1.5 h。另将 AC-2 分别在 750、800 和 850℃ 的条件下活化 1 h。将活化后的活性炭取出烘干,制成电吸附电极进行电吸附测试。

1.3 水处理用电极的制备及电吸附装置的组装

将活性炭样品研磨后与导电炭黑和聚四氟乙烯乳液按照 85:10:5 的质量比均匀混合,用乙醇分散后均匀涂在泡沫镍上,然后压制成电极片,电极片的直径为 30 mm,厚度约为 0.2 mm。将若干片电极按照图 1 所示组装成电吸附模块,在电极两端加 1.5 V 直流电电压,用电导率仪检测溶液浓度变化,测量活性炭电极在 1.5 V 电压、10 mL/min 的流速下对 1000 mg/L 的 NaCl 溶液的电吸附性能。

收稿日期: 2010-04-21

基金项目: 国家自然科学基金(50602003);北京市科技新星计划(2007B020)

第一作者: 男,1983 年生,硕士生

* 通讯联系人

E-mail: bcao@mail.buct.edu.cn

本实验主要采用的测试仪器包括: LAND 电池测试系统, DDSJ-308A 型电导率仪, Thermo Sorp Tomatic 1990 型氮气吸附仪。

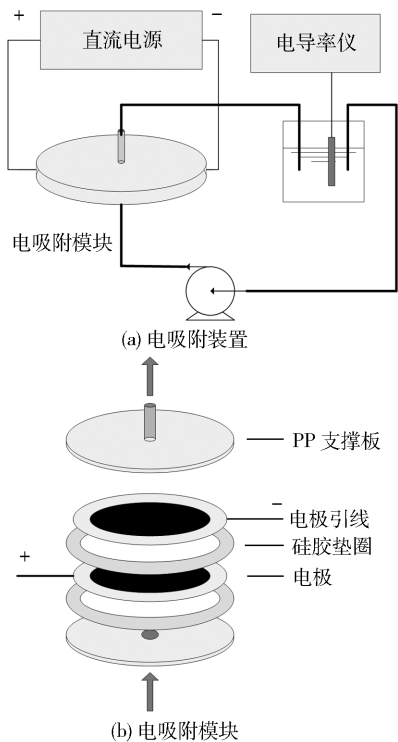


图 1 电吸附模块及电吸附装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the capacitive deionization stack and the capacitive deionization device

2 结果与讨论

2.1 去灰对活性炭电吸附的影响

活性炭的灰分含量是评价活性炭品质的重要因素之一,而通过酸洗可以降低活性炭的灰分。如表 1 所示,通过灰分测定,经过酸处理的活性炭的灰分下降,单位吸附量从而上升。这是因为活性炭去灰是用酸来溶解活性炭微孔结构中的杂质,让被堵塞的孔打开,使得电吸附过程中溶液中的离子能够更容易的进入活性炭的孔中形成双电层,从而提高电极的吸附效率,增加了单位吸附量。

表 1 去灰分对电吸附的影响

Table 1 Influence of deashing on capacitive deionization

样品	$w(\text{灰分})/\%$	单位吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
AC-1	9.23	2.92
AC-2	5.73	3.28

2.2 活化对活性炭孔结构影响

对 AC-1 和在 850 ℃ 下活化 1 h 的活性炭(记为

AC-3)进行比表面积和孔结构表征。图 2 是活性炭活化前后的等温吸附-脱附曲线。曲线在相对压力较低时急剧上升,故属于 I 型等温吸附曲线,证明活性炭大部分为微孔结构。从表 2 中可以看到,活化使得活性炭的比表面积和孔容都大大的增加,平均孔径也有一定的提高,这是由于活性炭与水蒸气发生反应,生产 H_2 和 CO ,使得原来被炭或其他颗粒堵塞的孔被打开,原来不连接的孔连接,原有孔的孔径变大,并制造出新的孔。因此二次活化对活性炭有开孔、扩孔和制造新孔的作用。孔径变大和孔的相互连接使得电吸附过程的离子可以更好的进入孔内形成双电层,有利于提高活性炭的吸附效率。

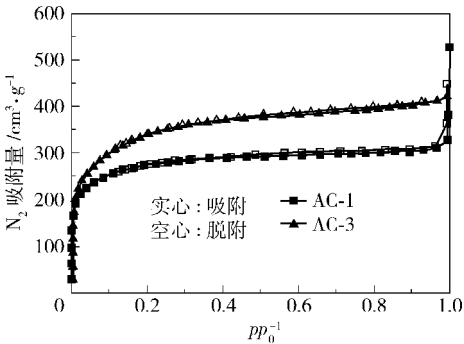


图 2 AC-1 与 AC-3 的吸附脱附曲线

Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption curves for AC-1 and AC-3

表 2 活性炭的孔结构参数

Table 2 Pore structure data for AC-1 and AC-3

样品	比表面积/ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	孔容/ $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	平均孔径/ nm	单位吸附量/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$
AC-1	961.4	0.48	1.99	2.92
AC-3	1227.4	0.64	2.09	4.55

图 3 是活化前后的活性炭在 15 V 电压和 10 mL/min 的流速下对 1000 mg/L NaCl 溶液的电吸附曲线。

从图 3 可以看出 AC-3 的吸附量要高于 AC-1, 吸附时间要短,这是因为经过活化后活性炭的比表面积和孔容都变大,而根据双电层电容的计算公式

$$C = \int \frac{\epsilon}{4\pi\delta} dS \tag{1}$$

式中, ϵ 为双电层的等效介电常数, δ 为电极表面至离子中心的距离, S 为电极界面的表面积。比表面积越大,电吸附电极的电容量就越大,吸附的离子就越多。因此活化后的活性炭吸附量要高于未处理的活性炭的吸附量。而由于活化有开孔和扩孔作用,

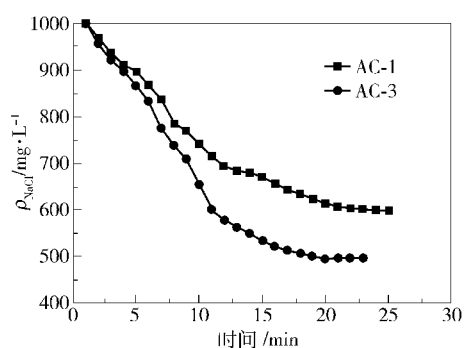


图3 AC-1 和 AC-3 的电吸附曲线

Fig. 3 Electrosorption curves of AC-1 and AC-3

AC-3 的孔径要大于 AC-1, 孔径大有利于离子进入孔内形成双电层, 提高电吸附的效率, 所以活化后的活性炭的电吸附时间要短。

2.3 活化时间对电吸附性能的影响

图4 是活性炭(AC-1)的吸附量和炭收率与活化时间的关系图。从图4 可以看出活性炭的电极的单位吸附量随着活化时间的升高先升高再降低, 而炭收率则随着活化时间的升高而降低。这表明延长活化时间会使得活化反应进行的更充分, 有利于提高活性炭的比表面积和孔容, 进而提高电吸附性能。而当活化时间达到 1.5 h, 产率出现极大下降, 这表明活性炭大部分被反应掉, 孔结构遭到破坏, 电吸附性能随之下降。结合吸附性能和炭收率活化时间定在 1 h 最佳。

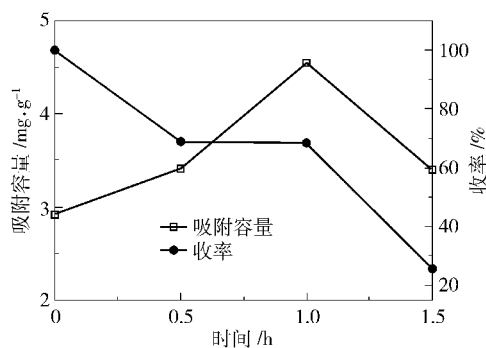


图4 活性炭的吸附容量和炭收率与活化时间的关系图

Fig. 4 Variation of adsorption volume and yield with active time

2.4 活化温度对电吸附性能的影响

由图5 可知活性炭(AC-1)电极的电吸附性能随着活化温度的升高而升高, 而收率随着活化温度的升高而降低。这表明在高的活化温度下, 活化反应的活性高, 单位时间内反应掉的炭就越多, 对活性炭有开孔、扩孔和制造新孔的作用, 因此水蒸气的活

化温度越高, 越有利于提高活性炭的电吸附性能。

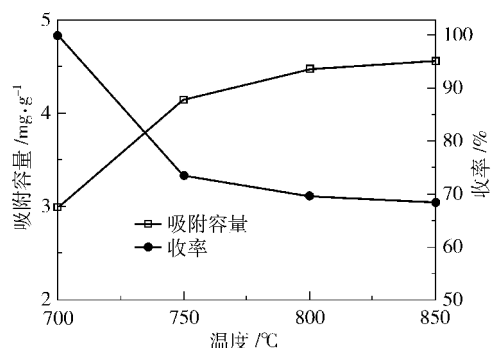


图5 活性炭的吸附容量和炭收率与活化温度的关系图

Fig. 5 Variation of adsorption volume and yield with active temperature

3 结论

去灰处理可以去除活性炭孔中的杂质, 水蒸气二次活化对活性炭有扩孔、开孔和制造新孔的作用, 可以提高活性炭的比表面积和孔容, 进而极大的提高的活性炭的电吸附性能, 使得活性炭电极的单位吸附量从 2.92 mg/g 提高到 4.55 mg/g; 活化温度越高, 活化效果越好, 所得活性炭的电吸附性能越高。

参考文献:

- [1] Park K K, Lee J B, Park P Y, et al. Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination [J]. Desalination, 2007, 206: 86-91.
- [2] 孙晓慰, 朱国富. 电吸附水处理技术及设备[J]. 工业水处理, 2002, 22(8): 1-4.
Sun X W, Zhu G F. Electroadsorption technology and EST equipment[J]. Industrial Water Treatment, 2002, 22(8): 1-4. (in Chinese)
- [3] 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]. 新型碳材料, 2004, 19(2): 145-150.
Fan L, Zhou Y W, Yang W S, et al. Development of carbon materials used as electro-adsorbents [J]. New Carbon materials, 2004, 19(2): 145-150. (in Chinese)
- [4] Kelvinb G, Derek L. Remediation and recovery of uranium from contaminated subsurface environments with electrodes[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39: 8943-8947.
- [5] Yoram O. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment-past, present and future[J]. Desalination, 2008, 228: 10-29.
- [6] Zou L D, Li L X, Morris G L, et al. Using mesoporous

- carbon electrodes for brackish water desalination [J]. *Water Research*, 2008, 42: 2340–2348.
- [7] Zhang D S, Shi L Y, Fang J H, et al. Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2006, 97: 415–419.
- [8] 王万兵, 张睿, 刘希邈, 等. 酚醛-糠醛基炭气凝胶对 NaCl 溶液的电吸附行为 [J]. *新型炭材料*, 2007, 22 (3): 65–69.
- Wang W B, Zhang R, Liu X M, et al. Electrosorption of NaCl solution by phenolic-furfural based carbon aerogels [J]. *New Carbon Materials*, 2007, 22(3): 65–69. (in Chinese)
- [9] Ahn H J, Lee J H, Jeong Y S. Nanostructured carbon cloth electrode for desalination from aqueous solutions [J]. *Materials Science and Engineering*, 2008, 449: 841–845.
- [10] Ryoo M W, Seo G. Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification [J]. *Water Research*, 2003, 37: 1527–1534.
- [11] Xu P, Drewes J E, Heil D, et al. Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology [J]. *Water Research*, 2008, 42: 2605–2617.
- [12] 申文忠, 郑经堂. 水蒸汽二次活化对活性炭中孔结构的影响 [J]. *炭素技术*, 2002, 22(4): 5–9.
- Shen W Z, Zheng J T. The effect of reactivation by steam on the mesoporous structure of activated carbons [J]. *Carbon Techniques*, 2002, 22(4): 5–9. (in Chinese)

Influence of water vapor activation on the desalination characteristics of activated carbons electrodes

PANG ZiZhao MENG QingHan CAO Bing

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Activated carbons were deashed and modified by nitric acid and water vapor in order to fabricate electrodes for electrosorption tests. The electrosorption performance was tested in a capacitive deionization (CDI) system. The specific surface area and pore volume were increased by secondary activation, and the adsorption volume increased from 2.92 to 4.55 mg/g. The extent of activation was influenced by the activation time and activation temperature. The optimum activation time was found to be 1 h, and the adsorption volume increased with increasing temperature.

Key words: activated carbon; water vapor; activation; electrosorption