

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОММЕРЧЕСКИХ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ж.А. Супиева^{1,2*}, В.В. Павленко^{1,2}, М.А. Бийсенбаев², Ф. Беган³

¹Институт проблем горения, ул. Боженбай батыра, 172, Алматы, Казахстан

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби, 71, Алматы, Казахстан

³Институт химии и технической электрохимии, Познанский технологический университет, Бердыхово 04, 60-965 Познань, Польша

Дата поступления:

5 Ноября 2019

Принято на печать:

10 декабря 2019

Доступно онлайн:

26 декабря 2019

УДК: 541.128.124

АННОТАЦИЯ

В работе представлены результаты применения различных коммерческих марок нанопористых углеродных материалов, обладающих площадью удельной поверхностью до 2060 м²/г, в процессе емкостной деионизации водных растворов поваренной соли. Установлено, что наибольшая эффективность удаления растворенных ионов достигается при использовании растворов с низкой концентрацией соли, т.е. 5 ммоль/л. Применение динамического метода исследования адсорбционной емкости нанопористых углеродных материалов позволило установить, что наиболее оптимальными характеристиками обладают композиционные материалы на основе Kuraray YP 80F (Calgon Carbon, пр-во США), для которого эта величина составила порядка 6 мг/г. Также показано, что в зависимости от продолжительности адсорбции и концентрации растворов, значение pH элюатов менялось в диапазоне от 6,5 до 4,5.

Ключевые слова: активированные угли, емкостная деионизация воды, двойной электрический слой.

Введение

Наличие чистой воды является одной из основных потребностей человека. Каждый седьмой человек в мире до сих пор не имеет доступа к питьевой воде. Соленая вода способствует ухудшению всемирного наследия (зданий, памятников, маршрутов) и оказывает большое влияние на урожай и здоровье человека.

В связи с нехваткой в мире чистой питьевой воды в последние десятилетия был разработан метод емкостной деионизации водных растворов (ЕДВ), являющийся перспективным и экономичным методом опреснения воды [1-3]. Данный метод заключается в прокачке водных растворов между двумя пористыми электродами, имеющими высокоразвитую площадь поверхности, на которые подается определенная разность потенциалов. Под действием электрического поля на противоположно заряженных электродах происходит формирование двойного электрического слоя (ДЭС), сопровождаемое соответственно адсорбцией анионов на положительном электроде и катионов на отрица-

тельном электроде. Таким образом, в результате деионизации водных растворов обеспечивается их опреснение.

После того, как доступный объем пор в углеродных электродах оказывается заполненным адсорбатом, в электрохимическую ячейку подается значительно меньший поток воды, с последующим отключением напряжения во внешней цепи, приводящим к ее переполюсовке. В результате, происходит десорбция ионов, адсорбированных на поверхности электродов, и их концентрирование в объеме элюента, прокачиваемым с целью вымывания их из электрохимической ячейки. Соответственно, одной из отличительных особенностей данной технологии является возможность многократного повторения циклов адсорбция-десорбция, что позволяет существенно снизить расход нанопористых углеродных материалов (далее УМ), и соответственно уменьшить себестоимость опреснения солоноватых вод.

В качестве электродов обычно используются углеродные электроды с высокой удельной поверхностью в интервале 800-3000 м²/г [4-5]. В ряде

*Ответственный автор

E-mail: zhazyra@mail.ru (Ж.А. Супиева).

исследований [6–10] сообщается, что процесс ЕДВ с использованием УМ в качестве нанопористых электродов позволил удалить различные нежелательные ионы из водных растворов в качестве средства для опреснения солоноватой воды, смягчения жесткости или восстановления грунтовых вод. Нанопористые УМ, такие как углеродный аэрогель, активированный уголь, углеродное волокно и углеродные нанотрубки, представляют собой очень привлекательные материалы из-за их большой площади поверхности и хорошей электрической проводимости [11]. Кроме того, разработаны мезопористые угли в качестве электродов для ЕДВ с хорошими электрохимическими свойствами [10–12]. Графен, представляющий собой двумерную аллотропную модификацию углерода, образованную слоем атомов углерода толщиной в один атом, исследовался в качестве основного компонента композитных электродов для применения в ЕДВ [13]. Тем не менее, относительно высокая стоимость изготовления электродных материалов на основе графенов ограничивает их масштабное применение.

Из литературных источников также известно о модификациях диоксида титана (TiO_2) с различными электродными материалами для их применения в процессах ЕДВ. В работе [14] сообщается о том, что углеродные электроды с покрытием из TiO_2 имеют в два раза большую эффективность обессоливания, чем углеродные электроды, и повышенная эффективность обессоливания обусловлена высокой смачиваемостью углеродного электрода с покрытием из TiO_2 . В работе [15] изучалась возможность опреснения воды методом ЕДВ с использованием ионоселективного композитного углеродного электрода, покрытого TiO_2 . В частности, авторы сообщают о повышении эффективности опреснения примерно на 30% по сравнению с использованием углеродного электрода не имеющего специального покрытия. Также в работе [16] сообщается о том, что добавление TiO_2 в ткань с активированным углем увеличивало электросорбцию и уменьшало физическую адсорбцию.

Целью данной работы является исследование композитных электродов, изготовленных на основе различных УМ, с целью определения оптимальных условий для обессоливания при электросорбции в пористых электродах.

Экспериментальная часть

Для установления величины удельной поверхности и пористой структуры коммерческих УМ, представленных Kuraray YP 50 F; Kuraray YP 80 F и Norit DLC Super 30 были исследованы на адсорбционном анализаторе ASAP 2020 («Micromeritics Instruments Corporation», США). Перед анализом образцы дегазировали в течение 24 ч при 120 °С.

Композитные электроды изготавливались в форме квадратов (6 см x 6 см) на основе УМ (м.д. 85%), с добавлением связующего вещества (м.д. 5%) и электропроводящей добавки (м.д. 10%). В качестве пористого угля использовались следующие коммерческие марки: Kuraray YP 50 F (Calgon Carbon), Kuraray YP 80 F (Calgon Carbon) и Norit DLC Super 30 (Cabot). Способ производства пористого угля, представленного коммерческой маркой Norit DLC Super 30 не сообщается, по-видимому являясь секретом производства. В свою очередь, Kuraray YP 50 F и Kuraray YP 80F представляют собой активированные угли (далее АУ), полученные на основе кокосовой скорлупы [17]. В качестве связующего вещества использовалась водная дисперсия политетрафторэтилена с концентрацией 60 мас.% (Sigma Aldrich). Электропроводящая добавка представляла собой ацетиленовую сажу марки Super C65 (Imerys). Пористый уголь в виде порошка смешивался с ацетиленовой сажой, после чего смесь в смесь добавлялась водная дисперсия политетрафторэтилена. В полученную смесь добавляли изопропанол и подвергали перемешиванию с помощью магнитной мешалки. После полного испарения изопропанола смесь прокатывалась с помощью установки каландрирования. Достигнув необходимых параметров формы и толщины (500 мкм), прокатанную смесь сушили в вакууме при 110 °С в течение 3 ч, затем охлаждали и взвешивали. Внешний вид полученных композитных электродов показан на рис. 1.

Изображение лабораторной установки ЕДВ показано на рис. 2. Данная установка включает в себя приточный и отводящий резервуары, перистальтический насос, измеритель проводимости (CPC-501), модуль ЕДВ, измеритель pH (Elmeiron) и потенциостат (VMP-3, Biologic). Соотношение между проводимостью и молярной концентрацией измеряли в соответствии с калибровочной кривой. Для приготовления растворов использовали хлорид калия (Sigma Chempur). Измерения адсорбции NaCl проводили используя растворы с концентрацией 5, 10, 50 и 100 ммоль/л. Электрическое напряжение, приложенное к ячейки ЕДВ достигало 1,2 В, а скорость потока раствора составляла 5 мл/мин. Растворы NaCl готовили путем предварительного измерения массы кристаллов NaCl перед их растворением в мерной колбе известным объемом деионизированной воды.

Адсорбционная емкость (Q), в виде массового отношения соли, адсорбированной сорбентом, рассчитывалась на основе формулы, описанной [18–19]

$$Q = \frac{C_n - C_k}{M} \cdot V \quad (1)$$



Рис. 1. Процедура изготовления электрода и завершённый электрод с размером 6 x 6 см².



Рис. 2. Изображение экспериментальной установки ЕДВ.

где C_n (мг/л) является начальной концентрацией раствора NaCl; C_k (мг/л) является конечной концентрацией раствора NaCl; V (л) – объем раствора во время процесса адсорбции; M (г) – масса адсорбента.

Для сравнения адсорбционных характеристик различных АУ измеряли степень удаления NaCl по формуле:

$$\text{Удаление соли } \% = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100\%$$

Все электрохимические эксперименты проводились с использованием многоканального потенциостата/гальваностата VMP-3 (Biologic) с использованием методов хроноамперометрии и циклической вольтамперометрии.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа характеристик пористой структуры, в частности площадь удельной поверхности, объемы микро- и мезопор, их средние размеры приведены в таблице 1. Как видно из таблицы

1, УМ содержат некоторый объем мезопор, максимальное содержание которого характерно для Kuraray YP-80F. Средний размер микропор $[L_0]$ составляет 0,92, 0,87 и 1,05 для DLC Super 30, Kuraray YP50F и Kuraray YP80F, соответственно. Максимальная площадь удельной поверхности составляет 2173, что соответствует Kuraray YP80F.

Представление о процессе ЕДВ и полном цикле адсорбции/десорбции можно получить из Рисунка 3, на котором представлены результаты применения композитных электродов на основе Norit DLC Super 30 в процессе ЕДВ. Из графика видно, что концентрация раствора NaCl быстро уменьшается, и после достижения минимума постепенно увеличивается к исходному значению. Общая эффективность применения УМ сопоставима при концентрациях менее 10 ммоль/л, но сильно отличается при более высоких концентрациях раствора.

Дополнительным параметром, отслеживаемым во время адсорбции, являлся pH выходного раствора. Полученный результат для различных концентраций раствора при его деионизации с помощью электродов на основе Kuraray YP 80F представлен на рис. 4. Из рис. 4 видно, что на начальном этапе происходит резкое снижение pH с 6.5 до 4.5 и ниже.

Таблица 1

Параметры пористости различных активированных углей

Наименование УМ	БЭТ площадь поверхности, (м ² /г)	V _{микро} < 2 нм, (см ³ /г)	V _{мезо} 2-50 нм, (см ³ /г)	Средний размер микропор (L ₀), (нм)	Средний размер мезопор (L ₀), (нм)
Kuraray YP 50F	1560	0,60	0,05	0,87	5,25
Kuraray YP 80F	2173	0,74	0,20	1,05	2,69
Norit DLC SUPER 30	1598	0,57	0,17	0,92	3,15

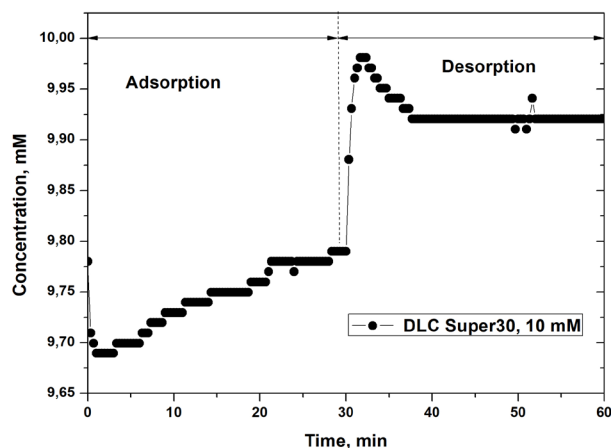


Рис. 3. Выходная концентрация в зависимости от времени для полного цикла адсорбции/десорбции ЕДВ с электродами из материала Norit DLC Super 30, поляризационное напряжение 1,2 В, скорость потока 5 мл/мин, концентрация 10 ммоль/л.

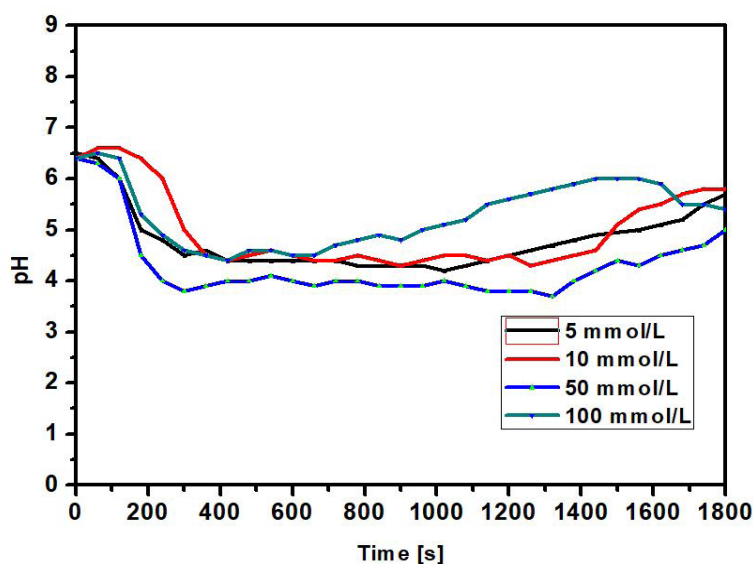


Рис. 4. Примерные изменения pH в зависимости от времени адсорбции для углерода из материала Kuraray YP 80F в различных концентрациях раствора.

Результаты исследования эффективности удаления NaCl с помощью лабораторной установки ЕДВ, а также адсорбционная емкость УМ, рассчитанные по формулам 1 и 2, представлены в таблице 2. Как видно из таблицы 1, Kuraray YP 80F оказался наи-

более эффективным УМ, обеспечивающим высокое значение адсорбционной емкости равной 6 мг/г. Эффективность электросорбционного удаления NaCl, достигла 4,2% в случае применения раствора с содержанием соли равным 5 ммоль/л.

Таблица 1

Эффективность удаления соли и адсорбционная способность для лабораторной системы ЕДВ

Электродный материал	Начальная концентрация NaCl (ммоль/л)	Общее адсорбированное количество соли (ммоль/л)	Адсорбционная емкость (Q) (мг-NaCl/г адсорбент)	Эффективность удаления электросорбции (%)
Kuraray YP 50F	5	0,136	4,288	2,72
	10	0,259	8,128	2,59
	50	0,300	9,436	0,60
	100	0,406	11,220	0,40
Kuraray YP 80F	5	0,210	5,799	4,20
	10	0,250	6,932	2,50
	50	0,430	11,884	0,86
	100	0,530	14,694	0,53
Norit DLC Super 30	5	0,150	4,443	3,00
	10	0,205	6,070	2,05
	50	0,340	10,088	0,68
	100	0,342	10,158	0,34

После этого кривая выходит на плато, с последующим постепенным повышением уровня pH примерно до 5.5.

Необходимо обратить внимание на тот факт, что значения максимальной адсорбционной способности УМ в случае применения растворов NaCl с концентрацией 5 ммоль/л оказалось выше, чем для раствора концентрацией 100 ммоль/л NaCl. Это обстоятельство может быть обусловлено кинетикой диффузии ионов внутрь пористой структуры УМ и связанными с этим диффузионными ограничениями. Также это может быть связано с особенностями конструкции лабораторной установки, недостатки которой снижают пропускную способность и ограничивают эффективность применения метода ЕДВ.

Заключение

Емкостная деионизация водных растворов является эффективной технологией для быстрого опреснения воды с низким содержанием NaCl (до 100 ммоль/л). Применение хроноамперометрии позволило исследовать обратимость и цикличность процесса ЕДВ. Высокая адсорбционная емкость по соли (NaCl) наблюдается в случае применения электродов на основе микропористых УМ. Однако, по-видимому, некоторое количество мезопор также необходимо для улучшения кинетических характеристик процесса. С другой стороны установлено, что наибольшая эффективность удаления NaCl достигается при применении растворов с низкой концентрацией NaCl.

В целом, Kuraray YP 80F показал более высокую удельную площадь поверхности и удельную емкость, чем Kuraray YP 50F и Norit DLC Super 30,

что обусловлено тем, что Kuraray YP 80F обладает большей площадью поверхности доступной для хранения ионов с точки зрения образования двойного электрического слоя.

Литература

- [1]. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J. *Electrochimica Acta* – 2010. – V.55. – P.3845-3856.
- [2]. Oren Y. Capacitive deionization (ЕДВ) for desalination and water treatment-past, present and future // *Desalination* – 2008. – V.228. – P.10-29.
- [3]. Zou L., Morris G., Qi D. Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water // *Desalination* – 2008. – V.225. – P.329-40.
- [4]. Тарасевич М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. Москва: «Наука», 1984. 252.
- [5]. Pavlenko V.V., Supiyeva Zh.A. et al. Combined-cycle activation of carbonized plant fiber to produce electrode materials for supercapacitors // *Combustion and plasma chemistry* – 2017. – V.15. – P.74-79.
- [6]. Farmer JC, Bahowick SM, Harrar JE, Fix DV, Martinelli RE, Vu AK, et al. Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water // *Energy Fuels* – 1997. – V.11. – P.337-47.
- [7]. Gabelich CJ, Tran TD, Suffet IH. Electrosorption of inorganic salts from aqueous solution using carbon aerogels // *Environ. Sci. Technol.* – 2002. – V.36. – P.3010-9.
- [8]. Seo SJ, Jeon H, Lee JK, Kim GY, Park D, Nojima H, et al. Investigation on removal of hardness ions by

- capacitive deionization (EDB) for water softening applications // *Water Res.* – 2010. – V.44. – P.2267-75.
- [9]. Ying TY, Yang KL, Yiacommi S, Tsouris C. Electrosorption of ions from aqueous solutions by nanostructured carbon aerogel // *J Colloid Interface Sci.* – 2002. – V.250. – P.18-27.
- [10]. Zou LD, Li LX, Song HH, Morris G. Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination // *Water Res.* – 2008. – V.42. – P.2340-8.
- [11]. Humplik T, Lee J, O'Hern SC, Fellman BA, Baig MA, Hassan SF, et al. Nanostructured materials for water desalination // *Nanotechnology* – 2011. – V.22. – P.29200-1.
- [12]. Peng Z, Zhang D, Shi L, Yan T, Yuan S, Li H, et al. Comparative electroadsorption study of mesoporous carbon electrodes with various pore structures // *J. Phys. Chem. C.* – 2011. – V.115. – P.17068-76.
- [13]. Li H, Pan L, Lu T, Zhan Y, Nie C, Sun Z. A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization // *J. Electroanal. Chem.* – 2011. – V.653. – P.40-4.
- [14]. C. Kim, J. Lee, S. Kim, J. Yoon, TiO₂ sol-gel spray method for carbon electrode fabrication to enhance desalination efficiency of capacitive deionization // *Desalination.* – 2014. – V.342. – P.70-74.
- [15]. J.H. Lee, J.H. Choi, Ion-selective composite carbon electrode coated with TiO₂ nanoparticles for the application of electrosorption process // *Desalin. Water Treat.* – 2013. – V.51. – P.503-510.
- [16]. M.W. Ryoo, J.H. Kim, G. Seo, Role of titania incorporated on activated carbon cloth for capacitive deionization of NaCl solution // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V.264. – P.414-419.
- [17]. https://www.calgoncarbon.com/app/uploads/YP-brochure-draft_final_08_2019.pdf
- [18]. G. Wang, C. Pan, L. Wang, Q. Dong, C. Yu, Z. Zhao, J. Qiu, Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization // *Electrochim. Acta.* – 2012. – V.69. – P.65-70.
- [19]. K.K. Park, J.B. Lee, P.Y. Park, S.-W. Yoon, J.S. Moon, H.M. Eum, C.-W. Lee, Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination // *Desalination.* – 2007. – V.206. – P.86-91.
- [20]. Zou L., Mossad M. Evaluation of the salt removal efficiency of capacitive deionization: Kinetics, isotherms and thermodynamics // *Chemical Engineering Journal* – 2013. – V.223. – P.704-713.

Сулы ерітінділердің сыйымдылықты деионизация процесіндегі коммерциялық белсендірілген көмірдің адсорбциялық сипаттамаларын зерттеу

Ж.А. Супиева^{1,2}, В.В. Павленко^{1,2}, М.А. Бийсенбаев², Ф. Беган³

¹Жану проблемалары институты, Бөгенбай батыр көш. 172, Алматы, Қазақстан

²әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, әл-Фараби даңғ. 71, Алматы, Қазақстан

³Химия және техникалық электрохимия институты, Познан технологиялық университеті, Бердыхово 04, 60-965 Познань, Польша

АННОТАЦИЯ

Жұмыста натрий хлоридінің сулы ерітінділерінің сыйымдылықты деионизациясы кезінде меншікті беттік ауданы 2060 м²/г дейін болатын көміртекті материалдардың әртүрлі коммерциялық маркаларын пайдалану нәтижелері келтірілген. Ерітілген иондарды жоюдың ең тиімдісі тұз концентрациясы төмен ерітінділерді қолдану арқылы алынатындығы анықталды, яғни 5 ммоль/л болғанда. Нанокеуекті көміртекті материалдардың адсорбциялық қабілетін зерттеуде динамикалық әдісін қолдану арқылы Kuraray YP 80F (Calgon Carbon, АҚШ) негізінде жасалған композициялық материалдар ең оңтайлы сипаттамаларға ие болды, оның адсорбциялық сыйымдылығы шамамен 6 мг/г құрды. Адсорбцияның ұзақтығына және ерітінділердің концентрациясына байланысты элюаттардың рН-ы 6,5-тен 4,5-ге дейін өзгерді.

Түйін сөздер: белсендірілген көмір, судың сыйымдылықты деионизациясы, қос электрлі қабат.

Study of the adsorption characteristics of commercial activated carbons in the process of capacitive deionization of aqueous solutions

Zh.A. Supiyeva^{1,2}, V.V. Pavlenko^{1,2}, M.A. Biisenbayev², F. Beguin³

¹Institute of Combustion Problems, Bogenbai Batyr str. 172, Almaty, Kazakhstan

²al-Farabi Kazakh National University, ave. al-Farabi 71, Almaty, Kazakhstan

³Institute of Chemistry and Technical Electrochemistry, Poznan University of Technology, Berdychowo 04, 60-965 Poznan, Poland

ABSTRACT

The paper presents the results of using various commercial grades of nanoporous carbon materials

with a specific surface area of up to 2060 m²/g in the process of capacitive deionization of aqueous solutions of sodium chloride. It was found that the greatest efficiency in the removal of dissolved ions is achieved using solutions with a low salt concentration, i.e. 5 mmol/l. The use of a dynamic method for studying the adsorption capacity of nanoporous carbon materials has allowed us to establish that composite materials based

on Kuraray YP 80F (Calgon Carbon, USA) have the most optimal characteristics, for which this value was about 6 mg/g. It was also shown that, depending on the duration of adsorption and the concentration of solutions, the pH of the eluates varied in the range from 6.5 to 4.5.

Keywords: activated carbon, capacitive deionization of water, double electric layer.