

文章编号 1672-6634(2024)03-0042-11

DOI 10.19728/j.issn1672-6634.2023100009

生物碳导电剂增强印染废水脱盐性能研究

边圣杰, 贾鑫, 喻成龙, 鲁美娟, 赖发英, 李丹萍

(江西农业大学 国土资源与环境学院, 江西 南昌 330045)

摘要 流动电容去离子(Flow electrode capacitive deionization, FCDI)技术是一种用于污水处理的高效脱盐技术。由于流动电极浆内活性物质的导电性低,抑制了 FCDI 的电流效率和脱盐性能。因此,通过引入生物碳材料如碳化细菌纤维素(Carbonized bacterial cellulose, CBC)、碳化几丁质(Carbonized chitin, CCH)和碳化秸秆(Carbonized straw, CSW)作为导电剂加入流动电极,以提高活性材料[活性炭(AC)]的利用率。研究发现:在施加电压为 1.8 V 和盐水浓度范围为 1.01~35.00 g/L 的条件下,质量分数为 5% 的 AC 中加入质量分数为 0.25% 的 CBC 的除盐率为 $1.26\sim5.92\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$, 高于质量分数为 5% 的 AC 的除盐率 $[0.09\sim2.58\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}]$ 。电化学和物理表征分析进一步表明,与引入球形炭黑颗粒(Carbon black, CB)相比, CBC 可以更有效地在流动电极中形成相互连接的导电网络,从而提高流动电极的整体导电性。最后,所建立的 FCDI 系统在印染废水脱盐中显示出良好的效果和应用潜力。

关键词 生物碳; 电容去离子; 导电剂; 脱盐; 流动电极

中图分类号 X712

文献标志码 A

开放科学(资源服务)标识码(OSID)



Bio-Carbon as Conductive Agent for Desalination of Printing and Dyeing Wastewater

BIAN Shengjie, JIA Xin, YU Chenglong, LU Meijuan,
LAI Faying, LI Danping

(School of Land Resources and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract Flow electrode capacitive deionization (FCDI) technology is an efficient desalting technology for wastewater treatment. However, low electrical conductivity of flow electrode slurry caused low current utilization rate and poor desalination performance. Therefore, the cellulosic biomass carbon materials such as carbonized bacterial cellulose (CBC), carbonized chitin (CCH) and carbonized straw (CSW) are introduced in flow electrode as conductive agents to improve the utilization rate of active materials (Activated carbon, AC). The results showed that the group of 5 AC with 0.25 CBC could obtain a higher salt ion removal rate ($1.26\sim5.92\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$) than only group of 5 AC-only ($0.09\sim2.58\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot(\text{m}^2\cdot\text{s})^{-1}$) under saline water concentration ranged from 1.01~35.00 g/L at 1.8 V. Electrochemical and

收稿日期: 2023-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(52160009); 江西省自然科学基金项目(20212BAB213017); 江西省农业重点核心技术研究项目(JXNK202307-03)资助

通信作者: 李丹萍, 女, 汉族, 博士, 讲师, 研究方向: 环境功能材料的制备及应用, 污水处理处置, E-mail: ldp1231@126.com。

physical characterization analysis further revealed that the introduction of CBC can more availably generate an interconnected conductive network than spherical carbon black particles (CB) and thus enhances the overall conductivity of the flow-electrode slurry. Finally, the established FCDI system shows excellent performance and potential applications in the desalination of printing and dyeing tail water.

Key words biomass material; capacitive deionization; conductive agent; desalination; flow electrode

0 引言

我国纺织印染废水每年约 $8.0 \times 10^9 \text{ m}^3$, 其中经一级处理(物理处理)排放的占 30%, 经二级处理(物理+生化处理)排放的占 15%^[1]。二级生化处理后的印染废水(又称“印染尾水”)中含有大量的无机盐(1 990~17 119 mg/L), 不能达到我国《纺织染整工业水污染物排放标准》(GB4287-2012)。因此, 无论是从环境保护的角度还是从水资源再利用的角度出发, 都须对印染尾水进行脱盐处理。电容去离子(Capacitive deionization, CDI)技术是一种基于电吸附原理的水处理技术^[2]。CDI 工艺一般在 0.8~2.0 V 的电压下运行, 通过静电作用在电极表面形成双电层(Electrode double layers, EDLs)^[3,4]。流动电极电容去离子(Flow-electrode capacitive deionization, FCDI)技术是利用流动电极替代固定电极的一种新设计, 可在脱盐过程中省去放电步骤实现连续脱盐过程^[5]。

目前, FCDI 技术可用活性炭(Activated carbon, AC)电极材料实现 35 g/L 模拟盐水的连续脱盐^[6,7]。由于流动电极可更换, 理论上可以实现脱盐过程的连续化^[8]。然而, 在流动电极中活性物质的质量分数一般设置为 10%~15%^[9], 以避免在电极流动过程中因重力沉降作用造成电极流动通道的堵塞。众所周知, 活性物质含量越高, 可提供盐离子储存位点越多, 脱盐性能越好^[10]。但在之前的研究中发现, AC 作为常规固定电极的电阻比流动电极低几个数量级^[5,11,12], 这是由于分散在水溶液中的 AC 颗粒间连接性差, 相邻 AC 颗粒之间的相互作用弱, 不能形成连续的导电网络, 导致从水溶液转移到 AC 界面形成 EDLs 的离子数量有限^[5,6]。因此, 流动电极中活性物质的利用率低, 导致流动电极的低电流效率, 最终抑制了 FCDI 的脱盐性能。

为了获得较高的脱盐性能, 有研究对电极活性物质进行表面改性以提升电极活性物质的亲水性能, 或在流动电极中添加分散剂以提高流动电极浆料的分散性, 可将流动电极中活性物质的质量分数提高到 35%^[5]。然而, 分散剂或聚合物会覆盖在多孔活性材料表面, 这会大大削减活性材料的离子吸附位点及存储位点的数量, 增加活性材料的水化半径, 阻碍溶液中离子与活性材料颗粒的接触, 削弱系统的脱盐能力^[13-15]。石墨基纳米纤维材料具有独特的纤维几何形状^[16], 较高的理论电子迁移率和较大的表面积, 可实现快速电子传输和高离子存储能力^[17]。其中, 碳纳米管(CNTs)和生物质碳材料被认为是一种很有前途的电极材料。Cho 等^[18,19]制备了经硫酸和硝酸处理的富氧基功能化碳纳米管(FCNTs)导电剂, 混合流动电极(FCNTs+AC)的导电性远高于纯 AC 流动电极, 且脱盐速率是纯 AC 流动电极的四倍。然而, 原始 CNTs 具有较强的疏水性, 在流动电极泥浆中的分散能力较差^[20], 因此, CNTs 通常在高温条件下用大量强酸或强碱溶液(1 g/L)氧化, 在表面上形成亲水的羟基、羧基和羰基^[21-23]。综上, 导电性剂的引入虽然是提高 FCDI 性能的有效途径, 但导电性剂的处理应更加经济、环保。

本文使用一种新型纤维结构生物质碳(Fiber-structured biomass carbon material, FBCs)导电剂, 无需酸或碱液处理, 且具有石墨化结构和富氧官能团。FCDI 过程保留传统电极 AC 颗粒作为流动电极中的活性物质, 少量的 FBCs 作为导电剂, 以期利用 FBCs 在相邻的 AC 颗粒间形成导电网络, 减少电中性 AC 颗粒的数量, 在不提高流动电极中 AC 质量分数的前提下提高 FCDI 的性能。此外, 还利用物理及电化学表征技术, 说明了 FBCs 导电剂(细菌纤维素、秸秆、几丁质)对 FCDI 性能的促进机理。最后, 将该系统应用于实际印染废水的脱盐, 以验证该系统的实际应用潜力。

1 材料与方法

1.1 材料

细菌纤维素(长径比约 5 000)购自中国贵林奇宏科技有限公司。氯化钠、炭黑(CB)、几丁质、聚乙烯醇购自中国上海阿拉丁有限公司。秸秆取自江西农业大学试验田。活性炭(YEC®-8,比表面积大于 1 800 m²/g,比电容 260~280 F/g,粒径约 10 μm)购于中国福州一环炭素有限公司。阳离子/阴离子交换膜(CEM/AEM,0.5 mm,LE-HoCM Grion 0011/1201)购自中国杭州格里昂环境科技有限公司。所用试剂均为分析级试剂,将其溶解在超纯水中配制成溶液,不需进一步提纯。纺织印染废水厂的二级出水取自广东省东莞市和中山市的五家废水处理厂。

1.2 装置

FCDI 单元由两个亚克力板、两个电极板、阴离子/阳离子交换膜和垫片(厚度为 1 mm,长和宽均为 90 mm)组成^[11]。其中,电极板具有弯曲的蛇形流动(宽、深、长分别为 3、3、60 mm,共 11 条平行通道,有效接触面积为 19.80 cm²)。

1.3 方法

1.3.1 流动电极的制备。新鲜细菌纤维素凝胶经冷冻干燥后高温热解(YTGKD405-12,上海叶拓,中国),热解程序设为 5 °C/min 的升温速率从室温升至 200 °C,以 2 °C/min 的升温速率继续升温至目标温度,保温 1 h。得到的碳化细菌纤维素(CBC),标记为 CBC-X,其中 X 为目标温度。碳化秸秆(CSW)和碳化几丁质(CCH)的制备与 CBC 一致,分别命名为 CSW-X 和 CCH-X。

流动电极的制备:将质量分数分别为 0.25%、5%、2.5%的导电剂(CB、CBC-X、CSW-X、CCH-X)、AC、NaCl 加入到 50 mL 去离子水中,机械搅拌 5 min,制成流动电极,命名为 AC+Y-CBC-X 流动电极,其中 Y 为导电剂质量分数。碳化秸秆(CSW-X)和碳化几丁质(CCH-X)的投加量与 CBC-X 一致,分别命名为 AC+Y-CSW-X 流动电极和 AC+Y-CCH-X 流动电极。

1.3.2 FCDI 操作及性能计算。以批处理方式进行 FCDI 过程。利用蠕动泵(Longer 泵,保定,中国)以 6 r/min 的流速,驱动流动电极浆液(各 25 mL,质量分数为 5%)在 FCDI 单元和烧杯之间连续循环。废水以 6 r/min 的流速在 FCDI 装置与烧杯中连续循环。脱盐过程中使用恒电位仪(MP3094, Powertech, 中国)在 1.8 V 的初始施加电压下进行,并通过在线电导率仪(S470 Seven Excellence, METTLER TOLEDO, Zurich, Switzerland)进行实时测定。利用电导率-盐浓度曲线计算出水中的盐离子浓度。

盐离子吸附速率[Salt-ion adsorption rate, SAR, mmol · L⁻¹ · (m² · s)⁻¹]、盐离子去除率(Salt ion removal rate, SRE, %)和电流效率(Current efficiency, CE, %)的计算式为

$$SAR = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{t \times S}, \quad (1)$$

式中 C₀ 和 C_e 分别为废水的初始和最终浓度,单位为 g/L;V 为溶液体积,单位为 L;t 为脱盐时间,单位为 s;S 为流动极板的有效接触面积(19.80 cm²)。

$$SRE = 100 \times \frac{C_0 - C_e}{C_0}, \quad (2)$$

$$CE = \frac{F \times V \times (C_0 - C_e)}{M \times \int I dt}, \quad (3)$$

式中 F 为法拉第常数(96 485 C/mol),M 为摩尔质量(58.5 g/mol),I 为电流,单位为 A。

1.3.3 电化学表征。通过电化学工作站(CHI 660 E, CH Instruments, China),采用三电极系统在 1.0 mol · L⁻¹ 的 NaCl 水溶液中进行电化学表征。其中,三电极系统包括工作电极(制备电极)、对电极(铂片,1 cm×1 cm)和参比电极(Ag/AgCl,1.0 mol · L⁻¹ 饱和 KCl 溶液)。工作电极由活性组分、CB 和聚乙烯醇按质量分数比 8 : 1 : 1 混合后,涂覆在钛网(10 mm×30 mm)上得到。在 0~1.0 V 和一定的扫描速率

下,得到循环伏安曲线。在一定开路电压、扫描频率($10^{-2} \sim 10^5$ Hz)、5 mV 振荡幅度下,得到电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)图。利用 ZView 软件对所得 EIS 曲线进行拟合。

比电容(Specific capacitance, C_s , 单位为 F/g)由公式(4)计算

$$C_s = \frac{\int I dU}{2mv}, \quad (4)$$

式中 I 为电流密度,单位为 A; U 为电压,单位为 V; v 为电压扫描速率,单位为 V/s; m 为电极材料的质量,单位为 g。

1.3.4 物理表征。利用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, JEOL JEM-700F, Japan)对材料的微观形貌、结构进行表征。利用傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR, Perkin-Elmer Spectrum GX, US)进行材料官能团分析。用燃烧元素分析法(C/H/N Elemental Analysis, C/H/N EA, Thermo FLASH 2000HT, CN)测定材料的元素含量。

2 结果与讨论

2.1 物理表征

图 1(a~c)为生物碳的 TGA 图。由图可知,生物碳的热分解过程在 300~400 °C 范围内只有一个失重峰。TGA 曲线结果表明,第一阶段细菌纤维素、几丁质、秸秆的失重(Weight Loss, WL)分别 25.76、15.13 及 13.13 mg,失重率(Weight Loss Percentage, WLP)分别为 25.36%、34.43%、37.74%。同时,第二失重阶段细菌纤维素、几丁质、秸秆的 WLP 分别为 22.91%、5.28%、19.56%,证实了高温热解获得物质的质量较低,与表 1 的产率结果一致。在此基础上,选择最高失重量对应的温度 300 °C 为碳化温度。同时考虑到梯度拟合和节能两大原则,选择 500 °C 和 700 °C 作为另外两个碳化温度点。

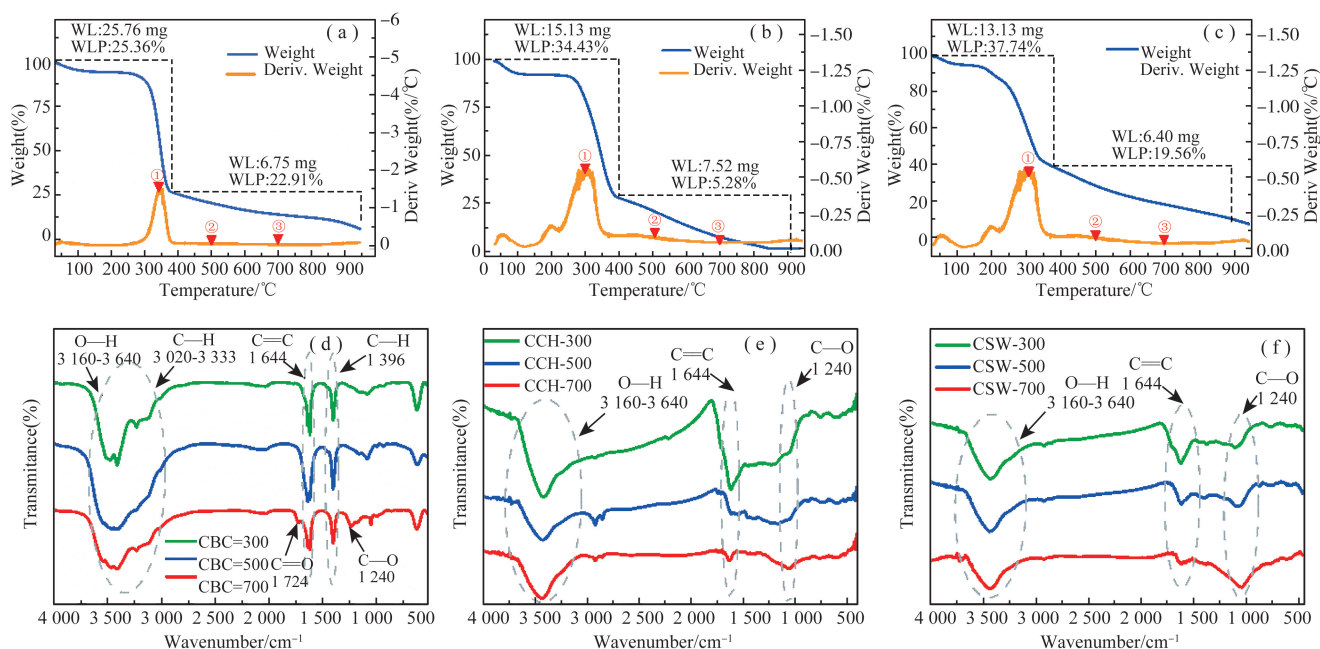


图 1 (a) 细菌纤维素、(c) 几丁质、(e) 秸秆的热重曲线; (b) CBC-X; (d) CCH-X; (f) CSW-X 的 FT-IR 光谱

Fig. 1 TG curves of (a) bacterial cellulose; (c) chitin; (e) straw; FT-IR spectra of (b) CBC-X; (d) CCH-X; (f) CSW-X

图 1(e~f)为选定碳化温度(300、500、700 °C)下 CBC、CCH、CSW 的 FT-IR 图。由 FT-IR 结果可知,三者在各碳化温度下均存在大量的含氧基团,如 O—H($3\,160\text{ cm}^{-1}$)、C=O($1\,724\text{ cm}^{-1}$)和 C—O($1\,240\text{ cm}^{-1}$),表明三种生物碳都具有良好的亲水性。而流动电极的溶液为水,良好的亲水性能有利于生物质材料在水中分散,降低电极通道堵塞的风险。但是,电极亲水性越好,电化学阻抗越高,这将不利于电极对电荷的利用^[11]。如表 1 中 C/H/NEA 结果所示,随着炭化温度的升高,C 元素比例增大,H、N 元素比例减小,O 元素

比例也减小(由 C、H、N、S 元素的差值计算)。总之,生物碳材料的碳化温度升高,亲水性将降低,石墨化程度提升。图 2 为三组碳化温度下生物碳的 SEM 图。由图可知,CBC 呈细纤维状,CCH 呈粗纤维缠绕结构,CSW 呈长条状纤维素结构。随着碳化温度的升高,生物碳结构开始变疏松,这是由于在较高的碳化温度下,生物碳材料的 C、N、S、O 等元素结合生成气态化合物,导致材料中产生孔隙,使得生物碳结构随着碳化温度的升高而逐渐松散。

表 1 FBCs 表征结果汇总

Table 1 Summary of FBCs characterization results

Sample	Carbonization Temperature/℃	C/H/N EA				Yield(%)
		C(%)	H(%)	N(%)	S(%)	
CBC	300	53.32	2.80	1.55	0.21	80.07
	500	61.76	2.13	1.44	0.45	74.68
	700	60.79	0.88	1.19	0.31	56.57
CCH	300	59.31	2.52	9.97	0	27.71
	500	72.35	2.62	8.52	0.05	24.49
	700	73.77	1.58	6.72	0.16	20.31
CSW	300	53.32	2.80	1.55	0.21	43.43
	500	61.76	2.13	1.64	0.25	25.30
	700	60.79	0.88	1.19	0.31	19.93

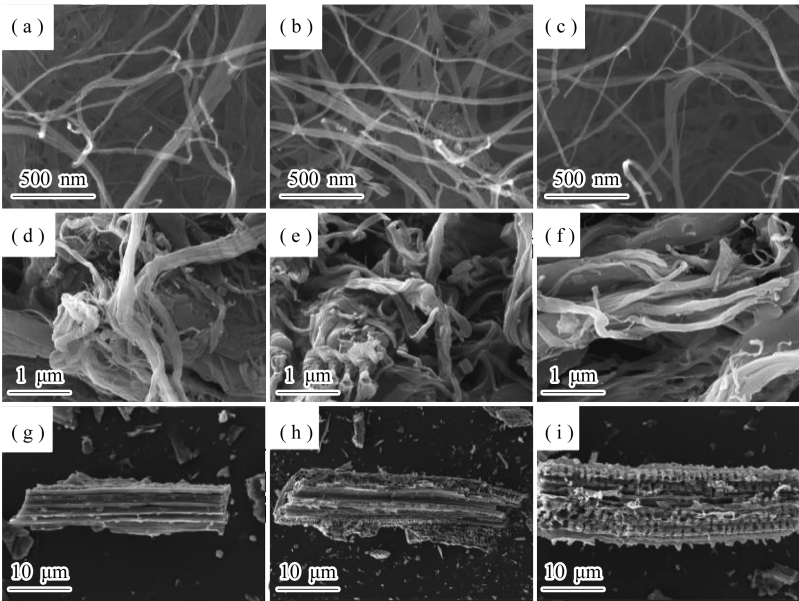


图 2 (a~c) CBC-X, (d~f) CCH-X, (g~i) CSW-X 的 SEM 图像 (X: 300, 500, 700 °C)

Fig. 2 SEM images of (a~c) CBC-X, (d~f) CCH-X, (g~i) CSW-X (X: 300, 500, 700 °C)

2.2 电化学分析

采用循环伏安法(Cyclic Voltammetry, CV)研究了含有少量 CBC-X 的流动电极体系的电吸附行为和循环稳定性。图 3(a~c)为 AC+0.25%-CBC-X、AC+0.25%-CCH-X、AC+0.25%-CSW-X 电极的 CV 曲线。如图所示,在 0~1.0 V 的电压范围内,CV 曲线中没有出现氧化/还原峰,说明离子是通过库仑相互作用吸附在电极表面形成 EDLs 而非电化学反应^[12]。由于制备的电极片的固有电阻和极化效应,CV 曲线与标准矩形有一定偏差,而呈叶片形状^[12]。反向电压扫描可以获得快速充放电平台,所以近似矩形的 CV 曲线也可以证明所制备的电极具有优异的离子充放电能力。图 3(e)为 AC+0.25%-CBC-500、AC+0.25%-CCH-500、AC+0.25%-CSW-500 循环充放电 1 000 圈后的 CV 曲线,曲线的形状较稳定状态下的

CV 曲线没有明显差别,证实了活性炭混合生物碳的电极具有良好的电化学稳定性。

图 3(d)为电极在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 水溶液中,扫描速度为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时的 CV 曲线。通过 CV 曲线计算了电极的比电容(表 2)。添加质量分数为 0.25% 的导电剂 CBC-500、CCH-500 和 CSW-500 后,电极的 C_s 值均高于纯 AC 的电极,说明 CBC-500、CCH-500 和 CB 作为导电剂可有效提升 AC 电极储存电荷的能力,这是因为导电剂的加入激活处于电中性的 AC 粒子,有效提升了电极中 AC 的利用率。此外,添加了 CBC-500 和 CCH-500 的比电容值高于 CB,进一步证明了长纤维结构可以更好地连接非连续的 AC,形成导电网络,为提升 FCDI 工艺的电流效率打下基础。然而 AC+CSW-X 的比电容值相对较低,从形貌表征上可以发现(图 2),CSW 的长径比较低,呈长方形结构,且粒径(约 $150 \mu\text{m}$)大于 AC(约 $10 \mu\text{m}$),所以 CSW-X 的添加不利于 AC 颗粒的连接。

表 2 不同电极的电化学参数汇总

Table 2 Electrochemical parameters of various electrodes

Electrode type	$C_s/(\text{F} \cdot \text{g}^{-1})$	Equivalent circuit analysis					
		R_1/Ω	$\text{CPE2}/(\Omega^{-1} \cdot \text{s}^{-n})$	$n1$	R_2/Ω	C/F	R_3/Ω
AC+CBC	210.42	3.5	0.002 92	0.547	17.47	0.371	14.1
AC+CCH	134.33	3.503	0.003 922	0.8	140.9	0.371 1	19.47
AC+CSW	22.61	3.83	0.001 088	0.704 4	123.9	0.187 3	116.3
AC+CB	144.96	3.69	0.002 366	0.607 9	89.97	0.372 9	26.57
AC	131.14	3.69	0.001 971	0.660 8	26.57	0.215	47.7

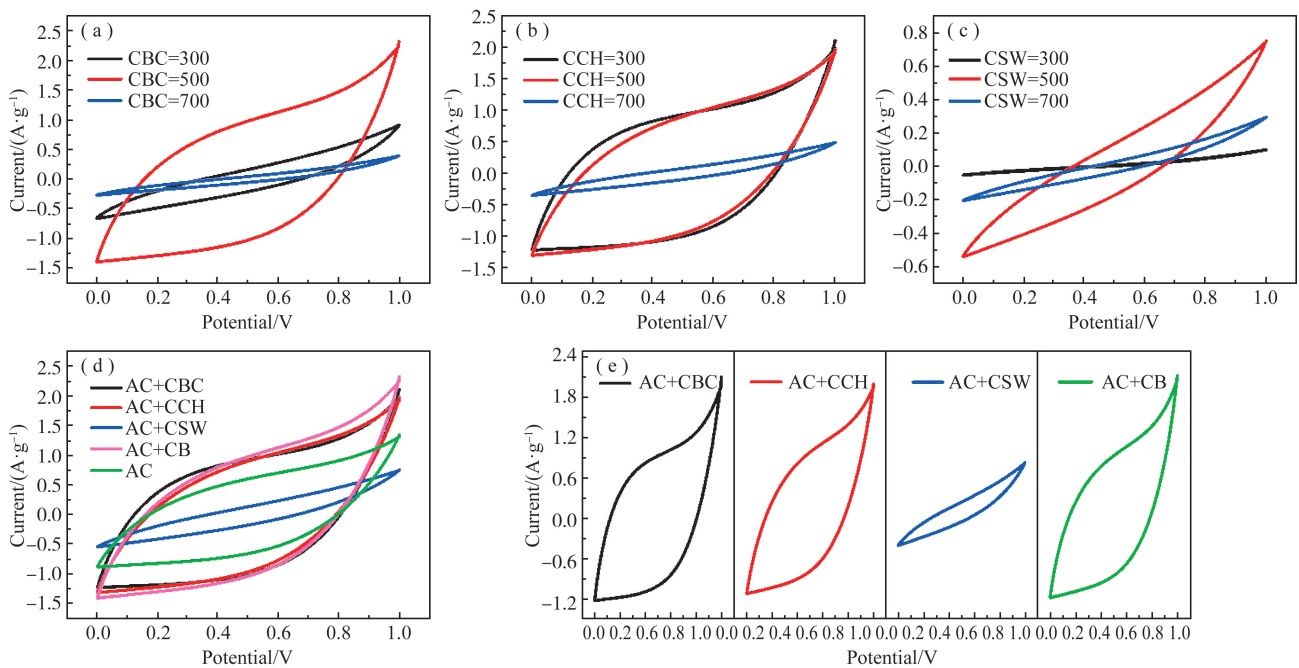


图 3 (a) AC+0.25%-CBC-X; (b) AC+0.25%-CCH-X; (c) AC+0.25%-CSW-X 电极的 CV 曲线;
(d) 不同电极的 CV 曲线比较图; (e) AC+0.25%-CBC-500、AC+0.25%-CCH-500、
AC+0.25%-CSW-500 电极的循环 1 000 圈后的 CV 曲线

Fig. 3 CV curves of (a) AC+0.25%-CBC-X; (b) AC+0.25%-CCH-X; (c) AC+0.25%-CSW-X;
(d) CV comparison curves of various electrodes; (e) CV curves of AC+0.25%-CBC-500,
AC+0.25%-CCH-500, AC+0.25%-CSW-500 electrodes after 1 000 cycles

如图 4 所示,用能斯特图测试了各电极的阻抗。阻抗曲线在高频区域有一个小半圆,低频区域有一条长直线。高频处的半圆表示电荷转移电阻^[24,25],AC+0.25% CBC-500 的 EIS 曲线的半圆在 x 轴交点处的值最小,表明在流动电极中加入 CBC 可以有效地降低电极的电阻。为了进一步证实实验结果,根据阻抗图进

行了等效电路拟合分析,电路拟合结果显示与模型 $R_1(CR_2)(QR_3)$ 匹配度较高,如图 4 内图所示。等效电路拟合参数值见表 2。 R_1 表示近电极表面电解质的电阻, R_2 表示电极表面与电解质的传质电阻, R_3 为电极的内在电阻^[26]。由拟合结果可知,CBC 作为导电剂可有效降低电极电阻,且相对于传统的 CB 具有更强的导电剂应用潜力。总之,在流动电极泥浆液中加入 CBC 可以明显降低电极内在电阻和界面电阻。

2.3 添加生物质导电剂的 FCDI 性能

图 5 为 FCDI 的运行过程及机理图,FCDI 单元从外向内由一对集流器(带电极流动通道的钛板),一对阴离子/阳离子交换膜和一组垫片(组成含盐废水流通通道)组成。施加电压后,含盐废水流通通道中的盐离子在静电场作用下穿过阴离子/阳离子交换膜,在 AC 颗粒微/介孔上形成 EDLs。FCDI 过程中只有部分紧密接触集流器的 AC 颗粒能被电流激活参与吸附盐离子形成 EDLs,流动电极中分散的 AC 间弱的连接性致使大量的 AC 颗粒呈电中性或弱电性。流动电极中的电接触不连续会导致活性物质利用不足,从而削弱 FCDI 工艺的电流效率^[5]。同时,为了避免流动电极通道堵塞,流动电极中的活性物质质量分数一般低于 15%,这将导致 FCDI 过程中的电流效率更低^[5,13,19]。基于此,将 FBCs 作为导电剂引入流动电极中,在 AC 颗粒之间形成导电网络,激活电中性的 AC 颗粒参与形成 EDLs,这将大幅提高电流利用效率及 AC 利用率。

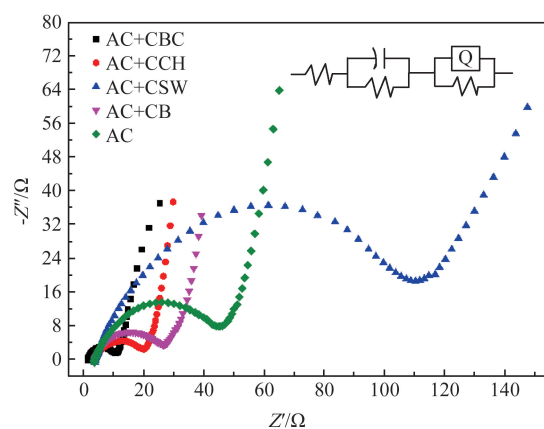


图 4 三电极系统下不同电极的 EIS 谱及相应等效电路

Fig. 4 EIS spectra of various electrodes under three electrode system and corresponding equivalent circuit

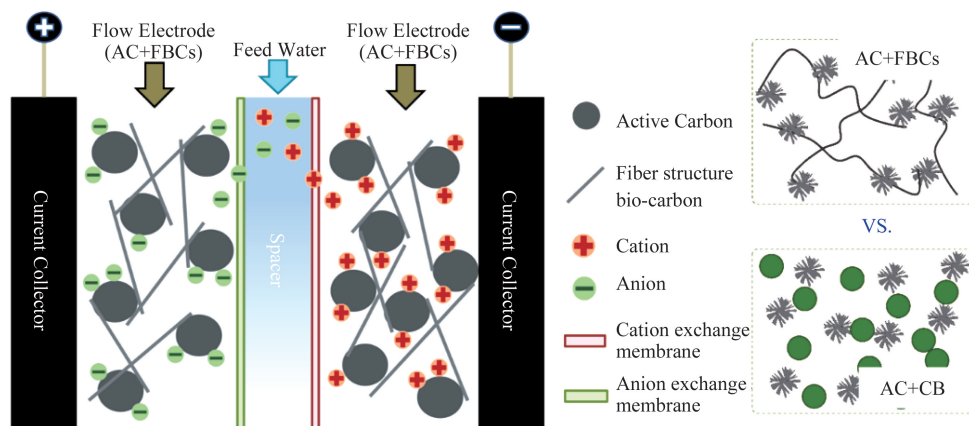


图 5 AC 与不同导电剂的 FCDI 工艺示意图

Fig. 5 Schematic of FCDI process using AC with conductive agents

图 6 为不同碳化温度下的 FBCs 作为导电剂的 FCDI 性能图,其中盐水浓度为 1.01 g/L,施加电压为 1.8 V,FBCs 的质量分数为 0.25%。由实验结果可知,在前 15 min 内电导率急剧下降,然后保持稳定,表明该 FCDI 系统在没有常规放电步骤的情况下获得了良好的去离子能力。从图 6 中可以看出,随着碳化温度的升高,CBC 的 SRE 分别为 78.56%、82.00%和 81.08%,SAR 分别为 1.21、1.26 和 1.25 mmol · L⁻¹ · (m² · s)⁻¹;CCH 的 SRE 分别为 77.88%、79.72%和 78.36%,SAR 分别为 1.20、1.22 和 1.20 mmol · L⁻¹ · (m² · s)⁻¹;CSW 的 SRE 分别为 28.00%、31.00%和 23.5%,SAR 分别为 0.17、0.19 和 0.14 mmol · L⁻¹ · (m² · s)⁻¹。可以看到,碳化温度对导电剂增强 FCDI 性能的影响作用较小。且单一追求亲水性或导电性也是两个极端,所以中间状态是更合适的。因此,CBC、CCH 和 CSW 的理想炭化温度均设置为 500 ℃。

随后,在盐水浓度为 1.01 g/L,施加电压为 1.8 V 下,对比了添加不同导电剂对 FCDI 性能的影响。由图 7(a)可以看出,添加导电剂后的 FCDI 性能均优于纯 AC 组,特别是添加 CBC 后。以往的研究发现,在流动电极中加入球形炭黑颗粒(质量分数为 1.5%)^[27]或一维功能化碳纳米管^[19](质量分数为 0.25%)作为导电剂,可分别提高 39%和 3.9 倍的盐离子去除率。如图 7(b)所示,在盐水浓度为 1.01 g/L,AC+0.25%-

CBC 系统的盐离子去除速率是纯 AC 电极的 4.5 倍,是球形 AC+0.25%-CB 系统的 2.6 倍,因此,使用一维 CBC 能有效提高 FCDI 的除盐性能。同时,使用 CBC 作为导电剂的 FCDI 除盐性能也优于 CCH 作为导电剂的 FCDI 系统,这是因为 CCH 的长径比低于 CBC。因此,具有纤维结构的 CBC 是一种性能优良的导电剂。表 3 为本系统与其他类似的 FCDI 系统的脱盐性能对比,可见本文所建立的 FCDI 系统具有较好的脱盐性能。

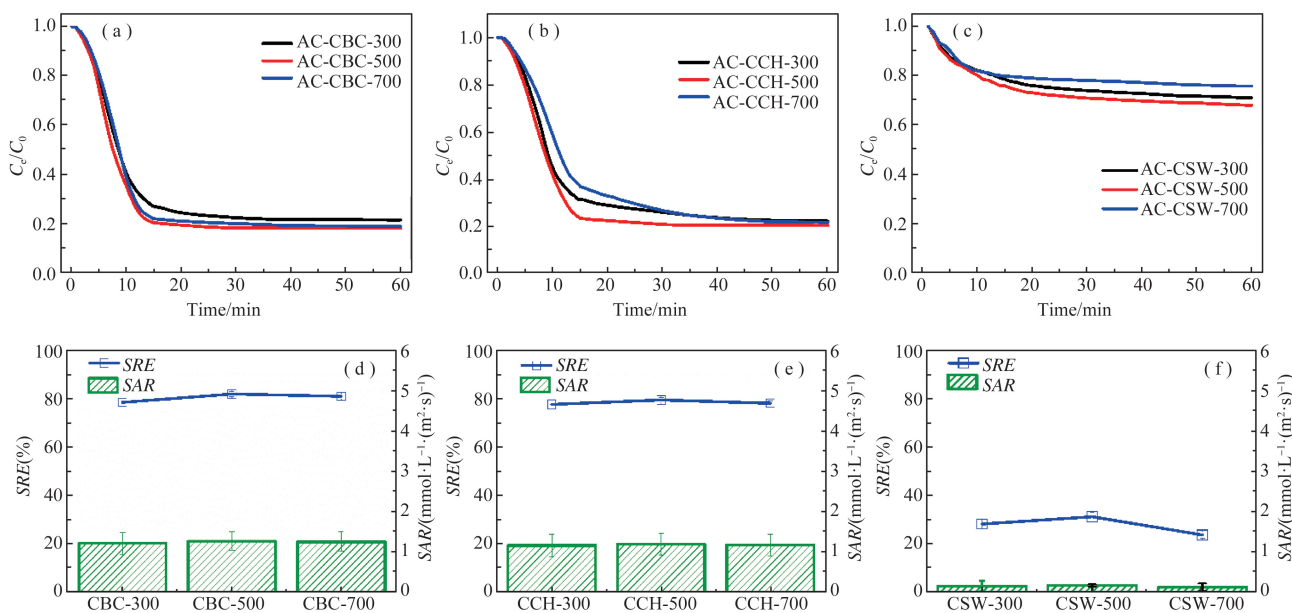


图 6 FCDI 过程曲线: (a) AC+0.25%-CBC-X, (b) AC+0.25%-CCH-X, (c) AC+0.25%-CSW-X;

(d) AC+0.25%-CBC-X; (e) AC+0.25%-CCH-X, (f) AC+0.25%-CSW-X

在盐水浓度为 1.01 g/L, 施加电位为 1.8 V 时的 SRE 和 SAR 结果

Fig. 6 FCDI process curves of (a) AC+0.25%-CBC-X, (b) AC+0.25%-CCH-X, (c) AC+0.25%-CSW-X;

The SRE and SAR results of (d) AC+0.25%-CBC-X, (e) AC+0.25%-CCH-X, (f) AC+0.25%-CSW-X

at concentrations of saline water of 1.01 g/L and applied potential of 1.8 V

表 3 本研究和其他类似系统的 FCDI 性能对比

Table 3 Comparison of FCDI performances from this study and reported by others with similar systems

Research topic	Mass ratio of carbon (%)	Applied voltage/V	Feed water concentration	SAR/ [mmol · L ⁻¹ · (m ² · s) ⁻¹]	Ref.
0.5% FCNTs-AC	5	1.2	1.10~35.00 g/L	1.45~5.72	[19]
0.5% FCNTs-AC	3~7.4	1.6	0.20 mol · L ⁻¹	0.14~0.23	[28]
0.1% CNTs-AC	2.0	1.8	1.00 g/L	0.09~0.10	[29]
1~1.5% CB-AC	20	2.4	9.10 mmol · L ⁻¹	0.43	[27]
0.1% CB-AC	2.0	1.8	1.00 g/L	0.04~0.06	[29]
1.5% CB-AC	18.5	3.3	40.00 g/L	2.15	[30]
1.5% CB-AC	10.0	-	1.00 g/L	0.09	[31]
0.1% GNPs-AC	2.0	1.8	1.00 g/L	0.07~0.08	[29]
0.13% PEI and 0.25% SSA-AC	20	1.0~2.0	0.59~5.06 g/L	2.35~5.97	[5]
AC+0.25%-CBC	5	1.8	1.01~35.00 g/L	1.26~5.92	This work
AC+0.25%-CCH	5	1.8	1.01~35.00 g/L	1.22~5.14	This work
AC+0.25%-CSW	5	1.8	1.01~35.00 g/L	0.09~2.57	This work

Notes: a. To unify the FCDI performance in various studies, SAR was compared for salt removal rate.

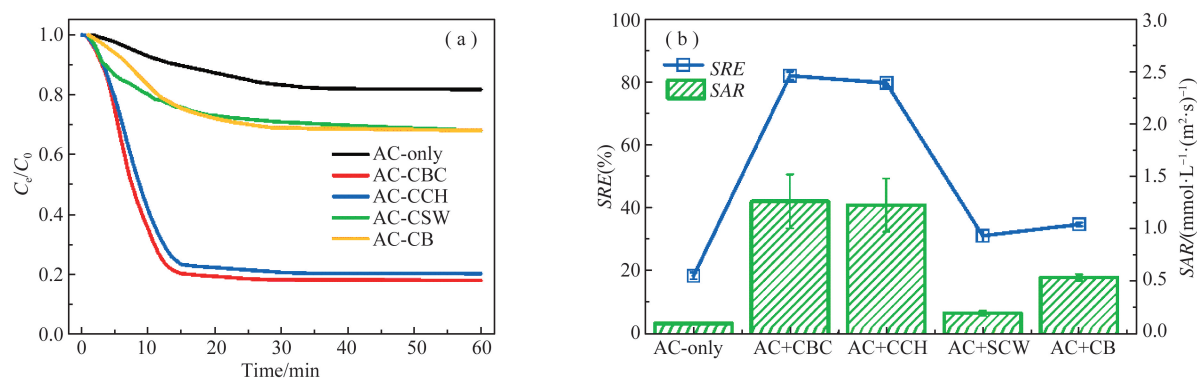


图7 (a) FCDI 性能和(b) 不同流动电极的SRE 和SAR 结果

Fig. 7 (a) FCDI performance and (b) SRE and SAR results of various of flowing electrodes

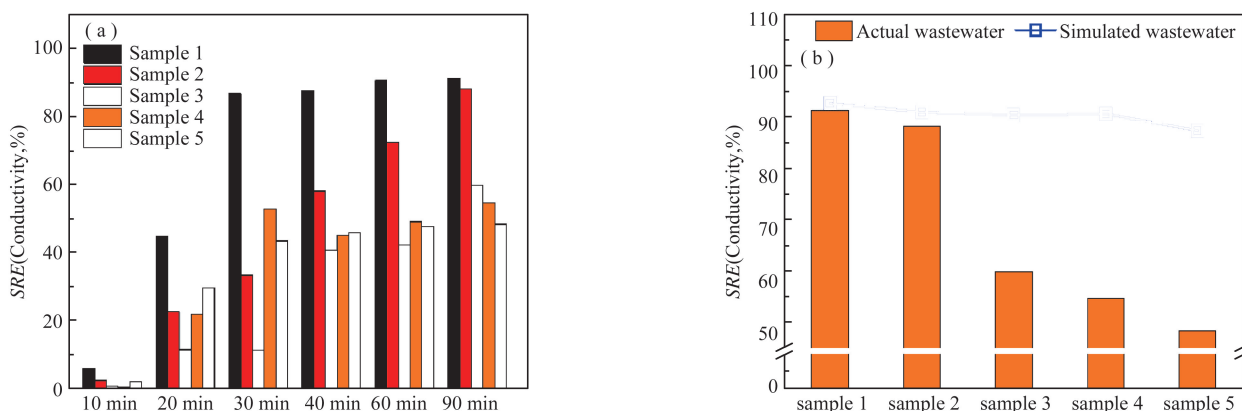


图8 (a) 不同样品电导率去除效率随时间的变化; (b) 模拟废水与实际废水的对比

Fig. 8 (a) The change of conductivity removal efficiency of various samples with time;

(b) Comparison of simulated wastewaters with real wastewaters

2.4 FCDI 系统在印染废水中的应用

利用 AC+0.25%CBC 为流动电极的 FCDI 系统处理实际染料废水尾水。以广东省东莞市和中山市的五家纺织印染废水厂的出水为研究对象,五家废水处理厂的处理工艺分别为预沉淀、A2O、曝气生物滤池和臭氧技术。在纺织印染废水处理厂正常运行时收集废水样品(分别标记为样品 1、2、3、4、5)。样品均通过 $0.25 \mu\text{m}$ 聚醚砜膜过滤后,在 4°C 下避光保存待分析。印染废水尾水指标及处理效果如表 4 所示,在 25°C 下,所有样品的 pH 值在 7.1~8.9 之间,表明尾水呈弱碱性。接近中性的 pH 对电极材料的稳定性影响较小。如图 8(a)所示,各样品均在 30~40 min 达到吸附平衡,且样品的电导率去除率随着总有机碳(TOC)及电导率的增大而减小。

在低电导率及低 TOC 浓度下,FCDI 系统的去除率较高,表明 FCDI 在微污染印染尾水脱盐中具有较好的效果。随后,为了研究 TOC、电导率与脱盐性能的关系,本文用氯化钠配制了相同电导率的模拟废水,用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠和盐酸调节 pH 至表 4 所示数值后进行 FCDI 脱盐测试。测试结果如图 8(b)所示,通过与实际废水的脱盐效果对比,发现模拟废水的 FCDI 脱盐率均高于 85%,说明 TOC 的值对 FCDI 脱盐影响较大。这可能是因为溶解性有机物过高会阻塞 FCDI 中的离子交换膜孔道,切断离子通路使得脱盐效率下降。同时,离子型的有机物会在膜表面扩大“同离子排斥”作用,即在阳离子膜表面产生正电荷响应,

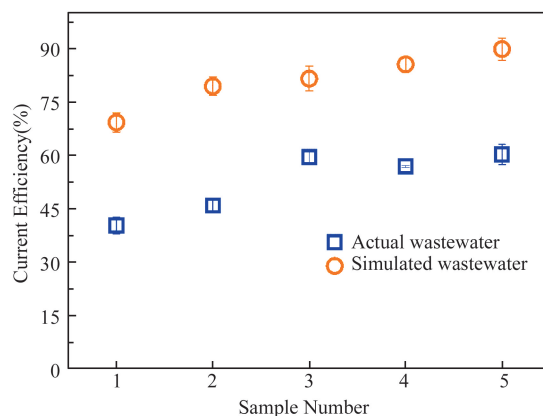


图9 相同 FCDI 工况下不同水质样品的电流效率

Fig. 9 Current efficiencies of wastewaters with different qualities under the same FCDI condition

排斥无机阳离子,削弱了 FCDI 的整体电流利用效率(图 9)。

表 4 五个纺织印染废水处理厂尾水指标及处理效果

Table 4 Index and treatment effect of tail water from five textile printing and dyeing wastewater treatment plants

Sample Number	Average conductivity /($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	pH at 25 $^{\circ}\text{C}$	TOC /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	Effluent pH at 25 $^{\circ}\text{C}$	SRE/(Conductivity, %)
1	883	8.2	4.59	8.0	91.36
2	1 325	7.6	5.96	7.3	88.25
3	1 800	8.4	9.11	8.4	59.9
4	3 534	7.1	8.04	7.3	54.65
5	6 880	8.9	14.33	8.6	48.37

3 结论

本文提出了一种利用少量生物质纤维结构碳材料(CBC、CCH、CSW)作为导电剂增强流动电极(AC 为活性物质)脱盐性能的 FCDI 系统。导电剂通过形成导电网络来提高 AC 的利用率,避免了较高的活性物质负荷和电极通道堵塞问题。研究表明,在 1.8 V 和盐水浓度为 1.01 g/L 下,添加 0.25% CBC-500 的 FCDI 系统盐离子去除速率 $1.07 \sim 4.67 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 高于纯 AC 电极 $0.09 \sim 2.57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 。电化学和物理表征分析进一步表明,引入高长径比的纤维状 CBC 比 CCH 及棒状 CSW、球型 CB 的 FCDI 系统具有更好的脱盐性能。最后,该系统在处理实际印染尾水处理中表现出良好的脱盐性能,脱盐率达 48.37%~91.36%。因此,高长径比的生物质纤维结构材料作为流动电极的导电添加剂,在处理实际废水中具有巨大的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 王艾德,张琳涵. 印染废水用絮凝剂的研究进展[J]. 山东化工, 2020, 49(17): 66-67+69.
- [2] ADORNA JR J, BORINES M, VAN DIEN D, et al. Coconut shell derived activated biochar-manganese dioxide nanocomposites for high performance capacitive deionization[J]. Desalination, 2020, 492: 141929.
- [3] LIU Y, GAO X, WANG Z P, et al. Controlled synthesis of bismuth oxychloride-carbon nanofiber hybrid materials as highly efficient electrodes for rocking-chair capacitive deionization[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 403: 126326.
- [4] KUMAR S, ALDAQQA N M, ALHSEINAT E, et al. Electrode materials for desalination of water via capacitive deionization[J]. Angewandte Chemie-International Edition, 2023, 62(35): e202302180.
- [5] HUANG H, LI F, YU C, et al. Anion-/cationic compounds enhance the dispersion of flow electrodes to obtain high capacitive deionization performance[J]. Desalination, 2021, 515: 115182.
- [6] SANTOS C, LA MANTIA F. Insights into desalination battery concepts: current challenges and future perspectives[J]. Chemical Communications, 2023, 59(43): 6437-6452.
- [7] TRAN N A T, KHOI T M, PHUOC N M, et al. A review of recent advances in electrode materials and applications for flow-electrode desalination systems[J]. Desalination, 2022, 541: 116037.
- [8] 忻泽堃,王天玉,曲久辉. 石墨毡集流体提升流动电极电容去离子脱盐性能[J]. 环境工程学报, 2023, 17(5): 1487-1495.
- [9] YU F, YANG Z, CHENG Y, et al. A comprehensive review on flow-electrode capacitive deionization: Design, active material and environmental application[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119870.
- [10] 王祺,房阔,贺聪慧,等. 流动电极电容去离子技术综述:研究进展与未来挑战[J]. 化工学报, 2022, 73(3): 975-989.
- [11] LI D, NING X A, LI Y, et al. Nanoarchitected reduced graphene oxide composite C_2N materials as flow electrodes to optimize desalination performance[J]. Environmental Science-Nano, 2020, 7(7): 1980-1989.
- [12] LI D, NING X A, HUANG Y, et al. Nitrogen-rich microporous carbon materials for high-performance membrane capacitive deionization[J]. Electrochimica Acta, 2019, 312: 251-262.
- [13] CHOI D S, LEE Y C, UL HAQ O, et al. Ion-exchange functional group-containing poly(ether ether ketone)s: preparation and use as binder in fabrication of carbon electrodes to improve capacitive deionization efficiency[J]. Polymer-Korea, 2021, 45(4): 620-627.

- [14] SINGH P, PAL K. Activated carbon-Polyaniline composite active material slurry electrode for high capacitance, improved rheological performance electrochemical flow capacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 354: 136719.
- [15] HE F, HEMMATIFAR A, BAZANT M Z, et al. Selective adsorption of organic anions in a flow cell with asymmetric redox active electrodes[J]. *Water Research*, 2020, 182: 115963.
- [16] TARUS B K, JANDE Y A C, NJAU K N. Electrospun carbon nanofibers for use in the capacitive desalination of water[J]. *New Carbon Materials*, 2022, 37(6): 1066-1084.
- [17] LI D, MA X, WANG R, et al. Determination of trace bisphenol A in environmental water by high-performance liquid chromatography using magnetic reduced graphene oxide based solid-phase extraction coupled with dispersive liquid-liquid microextraction[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(5): 1165-1172.
- [18] ZHOU J, ZHANG H, ZUO T, et al. Enhanced copper-containing wastewater treatment with MnO_2 /CNTs modified anode microbial fuel cell[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 159: 157-167.
- [19] CHO Y, YOOC Y, LEE S W, et al. Flow-electrode capacitive deionization with highly enhanced salt removal performance utilizing high-aspect ratio functionalized carbon nanotubes[J]. *Water Research*, 2019, 151: 252-259.
- [20] LEE B, PARK N, KANG K S, et al. Enhanced capacitive deionization by dispersion of CNTs in activated carbon electrode[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(2): 1572-1579.
- [21] BODZEK M, KONIECZNY K, KWIECINSKA-MYDLAK A. Recent advances in water and wastewater treatment using membranes with carbon nanotubes[J]. *Membrane and Water Treatment*, 2022, 13(6): 259-290.
- [22] ZHANG H, LIANG P, BIAN Y, et al. Enhancement of salt removal in capacitive deionization cell through periodically alternated oxidation of electrodes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2018, 194: 451-456.
- [23] CHUNG S, KANG H, OCON J D, et al. Enhanced electrical and mass transfer characteristics of acid-treated carbon nanotubes for capacitive deionization[J]. *Current Applied Physics*, 2015, 15(11): 1539-1544.
- [24] WANG L, LIANG Y, ZHANG L. Enhancing performance of capacitive deionization with polyelectrolyte-infiltrated electrodes: theory and experimental validation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54: 5874-5883.
- [25] XING W, ZHANG M, LIANG J, et al. Facile synthesis of pinecone biomass-derived phosphorus-doping porous carbon electrodes for efficient electrochemical salt removal[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 251: 117357.
- [26] LI D, HUANG H-N, YANG X, et al. Acid-free treatment of fiber-structured biocarbon material enhances flow capacitive deionization performance[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125288.
- [27] LIANG P, SUN X, BIAN Y, et al. Optimized desalination performance of high voltage flow-electrode capacitive deionization by adding carbon black in flow-electrode[J]. *Desalination*, 2017, 420: 63-69.
- [28] TANG K, YIACOUMI S, LI Y, et al. Enhanced water desalination by increasing the electroconductivity of carbon powders for high-performance flow-electrode capacitive deionization[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(1): 1085-1094.
- [29] ZHANG W, XUE W, XIAO K, et al. Selection and optimization of carbon-based electrode materials for flow-electrode capacitive deionization[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 315: 123649.
- [30] TANG K, ZHOU K. Water desalination by flow-electrode capacitive deionization in overlimiting current regimes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(9): 5853-5863.
- [31] MA J, MA J, ZHANG C, et al. Flow-electrode capacitive deionization (FCDI) scale-up using a membrane stack configuration[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115186.

(责任编辑:蒲锡鹏)