

Фізичні та хімічні експерименти

УДК 537.5

В.И. Голота, Д.В. Кудин, С.В. Родионов, С.Ю. Горбенко, Л.М. Завада, Д.В. Мошинский

Национальный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков

ДЕГРАДАЦИЯ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА ЭЛЕКТРОДОВ МОДУЛЯ ЁМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ

В статье рассматривается деградация адсорбционной способности материала САУТ-1С, модифицированного титаном, который применяется для изготовления модулей ёмкостной деионизации воды. Показано, что при повышении напряжения на электродах в диапазоне 0,75-1,5 В количество адсорбированной соли возрастает. После 250 циклов зарядки-разрядки адсорбционная способность уменьшилась на 35,5 % от первоначальной, и при этом происходило снижение скорости деградации.

Ключевые слова: двойной электрический слой, карбоновые материалы, ёмкостная деионизация.

Введение

В течение последних лет заметно активизировались усилия мирового научного сообщества в развитии технологий ёмкостной деионизации воды, что связано с удешевлением карбоновых материалов с развитой поверхностью ($800-2000 \text{ м}^2 / 1 \text{ г}$ материала). В основе данных технологий лежит принцип сорбции ионов, растворённых в воде, на поверхности карбоновых материалов под действием приложенного электрического поля [1]. Такая сорбция высокоэффективна, потому что с одной стороны карбоновые материалы имеют развитую поверхность, следовательно, и ёмкость, а с другой стороны ионы только подходят к поверхности электродов, образуя двойной слой, не передавая свой заряд, то есть не затрачивается энергия на нейтрализацию ионов, поэтому после изменения направления электрического поля ионы легко десорбируются.

Отличительной особенностью технологии ёмкостной деионизации воды является отсутствие мембран, которые используются в большинстве других технологий деионизации (электродиализ, обратный осмос), что позволяет избежать проблемы замены мембран, пришедших в негодность. С другой стороны на данный момент является неизученной проблема деградации карбоновых материалов при значительном количестве циклов зарядки-разрядки ёмкости «двойных слоёв».

Экспериментальная установка

В состав экспериментальной установки входит электрохимический модуль, циркуляционный насос, программируемый низковольтный источник питания, приборов контроля параметров воды и электродинамических параметров процесса зарядки-разрядки.

Принципиальная схема приведена на рис. 1.

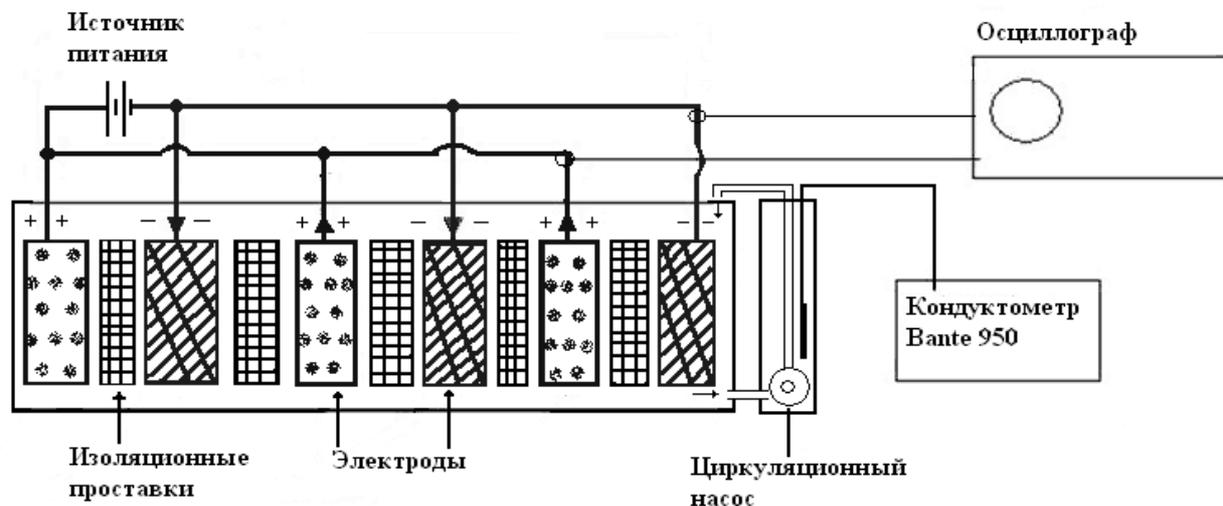


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки

Электрохимический модуль представляет собой герметическую ёмкость объёмом 6,7 л с набор плоских карбоновых электродов, разделенных водонепроницаемыми диэлектрическими проставками. Установка насчитывает 20 электродов площадью 900 см² каждый (площадь активной поверхности карбонового материала составляет 684 см²). Общая площадь электродов 1,36 м². Электроды изготавливаются из углеродной ткани САУТ-1С, модифицированной нанесением слоя титана[2]. Титан наносится вакуумно-дуговым методом на одну сторону электродного материала. Толщина слоя титанового покрытия составляет 10 мкм. Модификация титаном материала САУТ-1С позволяет повысить проводимость и сорбционную способность электродов. Для питания электрохимического модуля используется программируемый низковольтный источник питания CDS1-5M10, который состоит из пяти отдельных модулей, каждый из которых имеет рабочий диапазон напряжения -1,5 В ÷ +1,5 В, и тока 0-10 А. Контроль электродинамических параметров осуществляется цифровым осциллографом Tektronix 2024В, который регистрирует сигналы с низковольтного щупа и низкоомного токового шунта. Контроль параметров воды осуществляется в буферном объёме с помощью кондуктометра Vante 950 с функцией температурной компенсации. В диапазоне концентраций соли 1000-10000 ppm точность измерений составляет 10 ppm. Скорость циркуляции воды в системе составляет 1 л/мин

Результаты

Исследование количественного изменения со временем сорбционной способности материала электродов электрохимического модуля ёмкостной деионизации воды проводилось на модельном солевом растворе (NaCl 5000 ppm), который приготавливался из растворенной в дистиллированной воде навески хлорида натрия химической чистоты.

Контроль сорбционной способности осуществлялся по изменению концентрации раствора в циклах зарядки/разрядки электрохимического модуля. Изменение концентрации определялось как:

$$\Delta C = C_{\text{int}} - C_{\text{cur}},$$

где C_{int} – концентрация раствора NaCl в начальный момент времени, а C_{cur} – концентрация раствора NaCl в текущий момент времени.

Характерные зависимости изменения концентрации раствора ΔC в циклах зарядки при различных напряжениях, приложенных к электрохимическому модулю, представлены на рис. 2.

Видно, что характерное время быстрого изменения концентрации ионов (сорбции), соответствующее зарядке [3] электрохимического модуля, составляет 20 мин и не зависит от приложенного напряжения. За это время осуществляется основная

часть переноса ионов из объема раствора к развитой поверхности углеродных электродов, формирование двойного слоя и экранировка потенциала электродов. При этом, следует отметить, что максимальное возможное напряжение на электродах модуля ёмкостной деионизации воды ограничено термодинамическим потенциалом диссоциации молекул воды, который составляет 1,23 В[4] и при достижении такого падения потенциала на двойном электрическом слое начинается электролиз воды и, как следствие, отравление электродов продуктами электролиза.

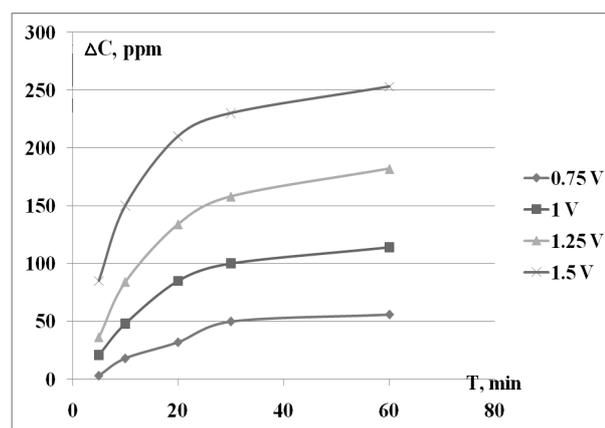


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации раствора от времени, при зарядке электрохимического модуля для различных напряжений. Начальное TDS раствора 5000 ppm. Температура 20 С.

Т.к. перенесенный заряд пропорционален приложенному напряжению, то максимальная сорбционная способность достигается при максимальном возможном приложенном напряжении. Учитывая, что удельная адсорбционная способность γ это отношение адсорбированной массы NaCl (мг), к массе адсорбирующих электродов m (г):

$$\gamma = V * \Delta C / m,$$

где V – объема раствора NaCl (л), ΔC – изменение концентрации раствора NaCl (мг/л).

На рис. 3 приведена зависимость удельной адсорбционной способности электродов от приложенного рабочего напряжения.

Из приведенного графика видно, что с ростом напряжения на электрохимическом модуле адсорбционная способность материала почти линейно возрастает с ростом приложенного напряжения, что объясняется постоянством емкости электрохимического модуля. Действительно, учитывая ёмкостной характер нагрузки электрохимического модуля заряд, перенесённый на электроды, линейно пропорционален напряжению, приложенному к электродам. Следует отметить, что максимальная достигнутая удельная сорбционная способность составляет 14,8 мг/г, что находится на уровне лучших мировых образцов [1].

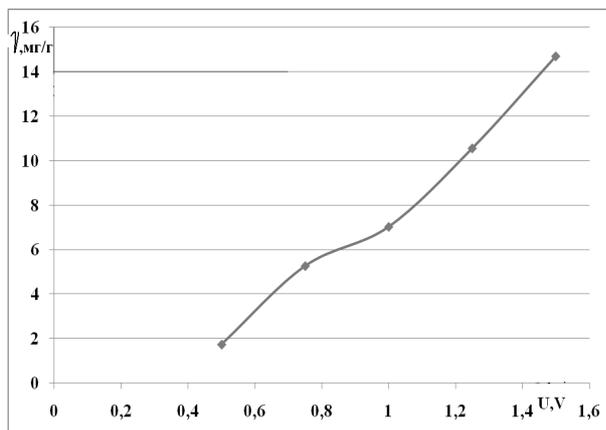


Рис. 3. Зависимость удельной адсорбционной способности от приложенного напряжения для времени зарядки электрохимического модуля 20 мин

Далее рассмотрим деградацию сорбционных свойств углеродного материала САУТ-1С, модифицированного титаном, при продолжительной работе в режиме циклической зарядки/разрядки. Исследования проводились при напряжении 1,5 В с поочередной сменой полярности.

Характерная осциллограмма двух циклов зарядки-разрядки приведена на рис. 4:

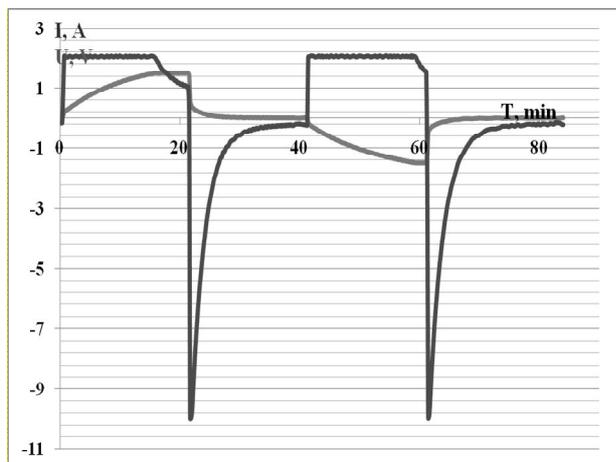


Рис. 4. Характерная осциллограмма зарядки-разрядки электрохимического модуля

Зарядный ток ограничивался 2 А, разрядный ток ограничивался внутренним сопротивлением электрохимического модуля.

Также в каждом цикле зарядки/разрядки контролировалось изменение концентрации раствора АС.

Было отмечено, что с течением времени электродинамические характеристики электрохимического модуля не изменились, в тоже время удельная адсорбционная способность заметно упала.

На рис. 5 приведен график зависимости удельной адсорбционной способности от количества циклов зарядки-разрядки.

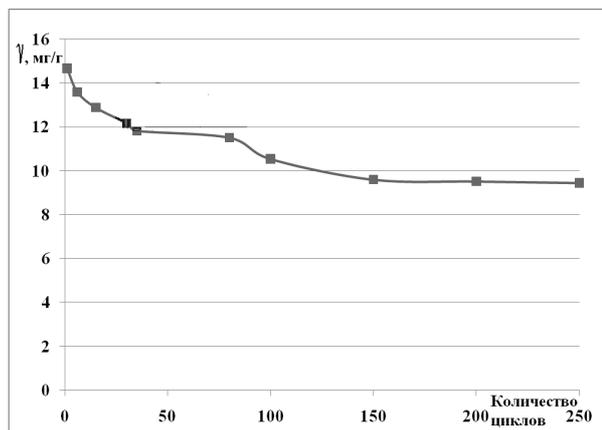


Рис.5. Зависимость удельной адсорбционной способности от количества циклов зарядки-разрядки электрохимической ячейки

Видно, что за 250 циклов зарядки-разрядки (около 170 часов непрерывной работы) произошла существенная деградация сорбционных свойств электродного материала. Падение удельной адсорбционной способности составило 35,5 % и в абсолютных величинах упало с 14,8 мг/г до 9,83 мг/г. При этом основное снижение наблюдалось в течение первых 40-60 циклов, а в дальнейшем удельная сорбционная способность материала вышла на стационарное значение. Причина такого поведения сорбционной способности углеродного материала будет выясняться в дальнейших экспериментах. Следует отметить, что такое же относительное уменьшение удельной адсорбционной способности происходило и в случаях, когда напряжение, до которого происходила зарядка электрохимической ячейки, составляло 1,1; 1,2; 1,25 В. Наиболее возможными механизмами процесса деградации представляется химическая сорбция ионов в мезопорах и блокировка транспортных каналов в углеродном материале.

Выводы

Таким образом показано, что оптимальным рабочим напряжением в диапазоне 0,5-1,5 В является 1,5 В. Показано, что в данном диапазоне при росте рабочего напряжения удельная адсорбционная способность линейно возрастает.

Показано, что за 250 циклов зарядки-разрядки происходит уменьшение удельной адсорбционной способности на 35,5 %.

Процесс деградации адсорбционной способности не связан с превышением напряжения начала электролиза 1,23 В.

Скорость деградации с ростом количества циклов уменьшается.

Список литературы

1. C. Tsouris, R. Mayes, J. Kiggans, K. Sharma, S. Yiacoymi, D. DePaoli and S. Dai, Mesoporous Carbon for

Capacitive Deionization of Saline Water// *Environ. Sci. Technol.* – 2011. - 45 (23). - pp.10243–10249.

2. Li Min Chang, Xiao Yue Duan, Wei Liu, Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania//*Desalination.* – 2011. – 270. – pp. 285–290.

3. В.І. Голота, Л.М. Завада, Д.В. Кудін, С.В. Родіонов, Розробка технології ємнісної деіонізації води// *Вісник Харківського Національного Університету, Серія «Ядра, частинки, поля» (в печати)*

4. Л.М. Якименко, И.Д. Модылевская, З.А. Ткачек, «Электролиз воды» под редакцией Л.М. Якименко//Издательство «Химия» - г. Москва – 1970. – 263 с.

Поступила в редколлегию 20.12.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф. Х.В. Раковский, Харьковский университет Воздушных Сил им. И. Кожедуба, Харьков.

ДЕГРАДАЦІЯ СОРЕБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕКТРОДІВ СИСТЕМИ ЄМНІСНОЇ ДЕІОНІЗАЦІЇ ВОДИ

В.І. Голота, Д.В. Кудін, С.В. Родіонов, С.Ю. Горбенко, Л.М. Завада, Д.В. Мошинський

У статті розглядається деградація адсорбційної здатності матеріалу SAUT-1С, модифікованого титаном, який використовується для виготовлення модулів ємнісної деіонізації води. Показано, що при зростанні напруги на електродах у діапазоні 0,75-1,5 В кількість адсорбованої солі зростає. Після 250 циклів заряджання-розряджання адсорбційна здатність зменшилась на 35,5 % від первісної, і при цьому проходило зменшення швидкості деградації.

Ключові слова: подвійний електричний шар, карбонові матеріали, ємнісна деіонізація.

DEGRADATION OF THE ADSORPTION CAPACITY OF THE CDI ELECTRODES

V.I. Golota, D.V. Kudin, S.V. Rodionov, S.Yu. Gorbenko, L.M. Zavada, D.V. Moshinskiy

The article describes degradation of the adsorption capacity of the titanium-modified material SAUT-1C, which is used for production of CDI cells. The research results show that if the voltage on the electrodes increases within the range of 0,75-1,5 V, the amount of adsorbed salt also increases. After 250 charge-discharge cycles the adsorption capacity decreased by 35.5%. The decrease in the rate of degradation was observed at the same time.

Keywords: electrical double layer, carbon materials, capacitive deionization.