

УДК 537.5

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ЄМНІСНОЇ ДЕІОНІЗАЦІЇ ВОДИ**В.І. Голота, Л.М. Завада, Д.В. Кудін, С.В. Родіонов***Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»**Україна, м. Харків, 61108, вул. Академічна, 1*kudin@kipt.kharkov.ua

Received 15 October 2012, accepted 15 November 2012

У статті розглядається можливість створення технологій деіонізації води на базі карбонових матеріалів з розвинутою поверхнею та використання карбонового матеріалу САУТ-1С, модифікованого титаном, для виготовлення ячіюк ємнісної деіонізації води. Продемонстрована висока сорбційна здатність розроблених ячіюк, котра не залежить від струму заряджання ємності.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: подвійний електричний шар, карбонові матеріали, ємнісна деіонізація.

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR CAPACITIVE DEIONIZATION WATER**V.I. Golota, L.M. Zavada, D.V. Kudin, S.V. Rodionov***National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"**Ukraine, Kharkov, 61108, str. Academicheskaya, 1*

The article describes the development of the capacitive deionization technology based on carbon materials with extended surface and peculiarities of the application of titanium-modified carbon material SAUT-1S in the manufacture of CDI cells. Experimental results presented in the article show that capacitive deionization cells being developed have high sorption capacity that does not depend on the charging current.

KEY WORDS: electrical double layer, carbon materials, capacitive deionization.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ЁМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ ВОДЫ**В.И. Голота, Л.М. Завада, Д.В. Кудин, С.В. Родіонов***Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»**Украина, г. Харьков, 61108, ул. Академическая, 1*

В статье рассматривается возможность создания технологии деионизации воды на базе карбоновых материалов с развитой поверхностью и применение карбонового материала САУТ-1С, модифицированного титаном, для изготовления ячеек ёмкостной деионизации воды. Продемонстрирована высокая сорбционная способность разработанных ячеек, которая не зависит от тока зарядки ёмкости.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: двойной электрический слой, карбоновые материалы, ёмкостная деионизация.

Забезпечення населення та промисловості якісною прісною водою є актуальною проблемою у всьому світі, в той же час у багатьох місцях є практично необмежений доступ до води з підвищеним вмістом солі, але для її використання необхідно провести опріснення. З цією метою використовуються декілька методів, головними серед яких є зворотний осмос, електродіаліз, іонно-обмінні методи та дистиляція [1]. Слід зазначити, що існуючі методи опріснення є або енергоємними, як-то випарювання, або недосконалими, як-то технології осмосу (проблема мембран), електродіалізу та іонно-обмінні методи, що у підсумку призводить до високої собівартості води, яка виробляється за цими технологіями. Одним з шляхів вирішення цієї проблеми є розробка і впровадження нових методів опріснення води.

Недавній прогрес у розробці мезопористих матеріалів викликав зростання інтересу до найбільш перспективного методу опріснення води, яким є ємнісна деіонізація води [2]. Механізм ємнісної деіонізації води полягає у наступному: при прикладанні напруги до електродів, які знаходяться у воді з підвищеним вмістом солі, сольватовані іони починають рухатись з потоку води, що прокачується, до поверхні електродів і адсорбуються на поверхні, при цьому вони утворюють подвійний електричний шар безпосередньо поблизу поверхні. В цей час з установки витікає потік деіонізованої води. Потім полярність прикладеної до електродів напруги змінюється і сольватовані іони десорбуються в об'єм води, вода збагачується іонами та зливається з установки. На практиці, електрохімічні установки ємнісної деіонізації води працюють або у циклічному, або у двотактному режимі, і виробляють як деіонізовану воду, так і воду збагачену іонами. Співвідношення між потоками деіонізованої води і води, що збагачено іонами, залежить від заданого рівня деіонізації і конструктивного виконання установки. Довгий час цей напрямок досліджень стримувався відсутністю матеріалів з достатньо високою розвинутою внутрішньою поверхнею, але останнім часом розвиток технологій виробництва мезопористих карбонів дозволив створити матеріали з площею активної поверхні у 800–2000 м²/г, що викликало відновлення уваги до методу ємнісної деіонізації води. Слід зазначити, що окрім високорозвинутої внутрішньої поверхні електродів, для реалізації ємнісної деіонізації води, потенціал подвійного електричного шару, що формується за рахунок адсорбції сольватованих іонів на поверхні електродів, не повинен перевищувати потенціал дисоціації молекул води 1,23 В, інакше почнеться розрядження

сольватованих іонів на поверхні електродів, тобто електроліз.

Метою роботи є вивчення можливості використання модифікованого карбонового матеріалу марки САУТ-1С для технології ємнісної деіонізації води, зокрема проведення експериментальних досліджень сорбційних властивостей матеріалу електродів та оптимізація циклу заряджання/розряджання електродів у електрохімічній установці, що є актуальними завданнями при проектуванні і будівництві промислових систем ємнісної деіонізації води [3].

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА УСТАНОВКА

До складу експериментального стенду входили електрохімічна установка, що складається з набору плоских карбонових електродів, які розміщено у герметичній ємності, циркуляційний насос, програмоване низьковольтне джерело живлення, прилади контролю параметрів води та прилади для вимірювання електродинамічних характеристик процесу заряджання-розряджання електрохімічної установки. Принципова схема експериментального стенду представлена на рис.1.

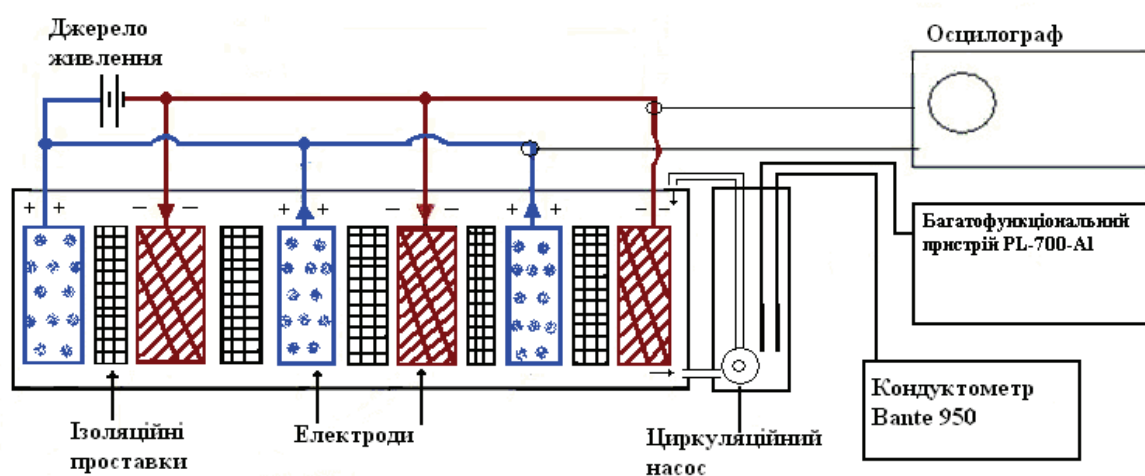


Рис.1. Схема експериментального стенду.

При виготовленні електродів для електрохімічної установки використовувався модифікований титаном мезопористий карбоновий матеріал САУТ-1С. Установка налічувала 20 плоских електродів з площею 900 см^2 кожен (площа активної поверхні карбонового матеріалу становила 684 см^2). Загальна робоча площа електродів становила $1,36 \text{ м}^2$. Живлення електрохімічної установки здійснювалось від програмованого низьковольтного джерела живлення постійного струму CDS1-5M10, що складається з п'яти окремих модулів, кожен з яких має робочий діапазон напруги $-1,5 \text{ В} \div +1,5 \text{ В}$ та робочий діапазон струму $0-10 \text{ А}$. Кожен модуль працює у режимі заряджання ємності до визначеної напруги у діапазоні $0-1,5 \text{ В}$, потім у режимі розряджання, далі у режимі заряджання при зміні полярності електродів, а потім знову у режимі розряджання. Тривалість кожного режиму задається окремо у діапазоні $1-60 \text{ хв}$. В експериментах напруга, до якої заряджалась електродна система електрохімічної установки, не перевищувала $1,1 \text{ В}$.

Модельний розчин (з концентрацією $\text{NaCl } 5000 \text{ ppm}$) готувався з дистильованої води та навіски хлориду натрію хімічної чистоти. Загальний об'єм розчину, що циркулював у системі, дорівнював $13,5 \text{ л}$. Швидкість циркуляції розчину становила 1 л/хв , тобто приблизно за $13,5 \text{ хвилин}$ відбувалась повна зміна розчину.

Контроль електродинамічних характеристик здійснювався цифровим осцилографом Tektronix 2024B, якій реєстрував сигнал з низьковольтного щупа, що був приєднаний до електродів, та з низьковольтного щупа, що був приєднаний до низькоомного шунта. Данні з осцилографу запам'ятовувались та оброблялись за допомогою РС. Контроль параметрів води здійснювався кондуктометром Vante 950 з температурною компенсацією та багатофункціональним пристроєм контролю якості води PL-700AL, данні з яких запам'ятовувались и оброблялись за допомогою РС. Вимірювання концентрації солі у розчині проводилось у буферному об'ємі. Похибка кондуктометра Vante 950 становить не більше 10 ppm .

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Характерні осцилограми струму та напруги, а також динаміка зміни концентрації солі у розчині наведені на рис. 2. Затримка з початком зміни концентрації солі відносно початку заряджання-розряджання електрохімічної установки викликана низькою швидкістю циркуляції розчину. При збільшенні швидкості циркуляції розчину час затримки зменшується, при зменшенні - зростає.

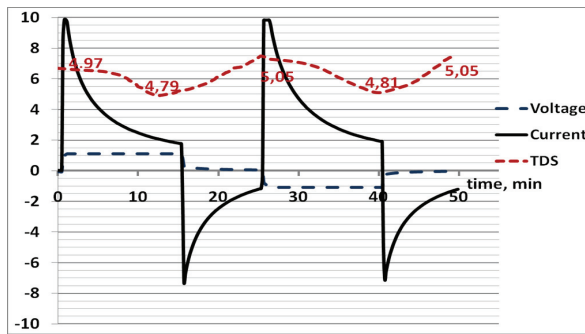


Рис.2. Характерні осцилограми заряджання-розряджання електродів та зміна концентрації солі в залежності від часу.

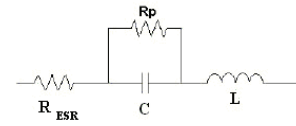


Рис.3. Еквівалентна електрична схема електрохімічної системи.

Встановлено, що в умовах експерименту, за 15 хвилин при напрузі заряджання 1,1 В концентрація солі у розчині зменшується в середньому на 200 ppm при температурі розчину 16,6°C, тобто з об'єму розчину на електродах адсорбується 2,7 г NaCl.

Враховуючи, що питома поверхнева щільність мезопористого карбону становить 130 г/м², а загальна маса карбонового матеріалу 176,8 г, можна оцінити питому сорбційну здатність модифікованого мезопористого карбонового матеріалу САУТ-1С, яка сягає 15,3 мг NaCl на 1 г карбонового матеріалу. Слід зазначити, що отримане значення питомої сорбційної здатності знаходиться на рівні найсучасніших світових досягнень, наприклад, у [4] отримано питому сорбційну здатність матеріалу на рівні 1,3 мг NaCl на 1 г карбонового матеріалу.

Експериментально було встановлено, що з часом сорбційна здатність карбонового матеріалу САУТ-1С зменшується, так через 2-3 тижні постійної роботи сорбційна здатність падає на 30-35 % від початкового значення, а потім залишається на цьому рівні протягом довгого часу.

Для аналізу електродинамічних характеристики електрохімічних систем на базі мезопористих матеріалів зазвичай використовується еквівалентна схема, що наведена на рис. 3 [5], де R_{ESR} – активна складова внутрішнього опору, що відповідає за процеси пов'язані з паразитними енерговитратами, такими як падіння напруги на контактах та енерговитрати на перенесення іонів крізь розчин до електродів, C – ємність, яка складається з послідовно з'єднаних ємностей двох конденсаторів (двох подвійних електричних шарів), що утворилися між шаром сольватованих іонів та поверхнею електродів, L – індуктивна складова, що пов'язана з рухом іонів та R_p – відповідає за процеси розряджання іонів на поверхні електродів.

На рис. 4-7 наведено осцилограми циклів заряджання електрохімічної системи до 1,1 В при максимальних струмах заряджання 10; 7,5; 5 та 2.5 А.

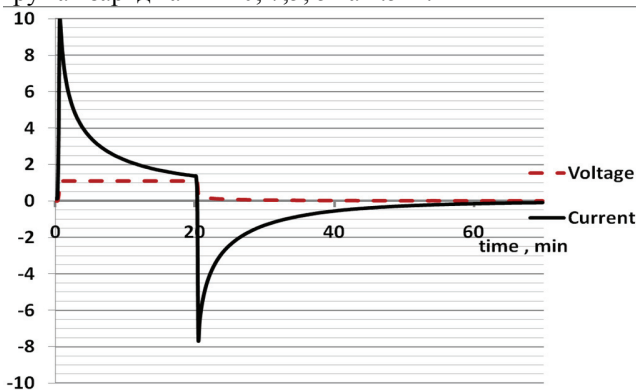


Рис.4. Осцилограма заряджання електрохімічної системи зі струмом заряджання 10 А.

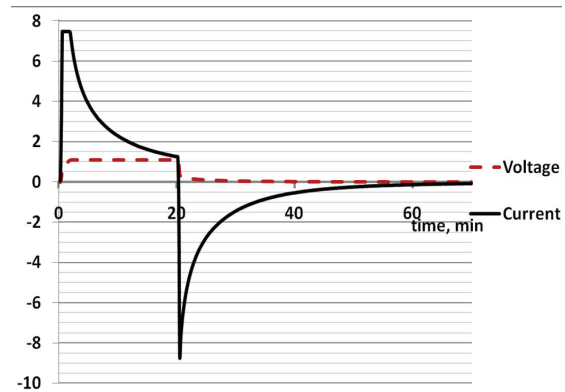


Рис.5. Осцилограма заряджання електрохімічної системи зі струмом заряджання 7,5 А.

З наведених осцилограм видно, що при зростанні струму I зростає падіння напруги на послідовному опорі. Аналіз осцилограм напруги показує, що відразу після прикладання напруги до електрохімічної системі відбувається швидке зростання потенціалу, а потім повільне заряджання електрохімічної системи, тобто спостерігається «сходінка» на осцилограмах напруги у момент вмикання/перемикання електрохімічної системи. Ця «сходінка» пов'язана з падінням напруги U_{ESR} на внутрішньому опорі R_{ESR} , відповідно до формули:

$$U_{ESR} = I * R_{ESR}.$$

На рис.8 наведено залежність падіння напруги на активній складовій електрохімічного імпедансу U_{ESR} від початкового постійного струму заряджання електрохімічної системи. Зростання падіння напруги на внутрішньому опорі при зростанні струму призводить до зростання енерговитрат на процеси, що не пов'язані з

утворенням подвійного шару та ємнісною деіонізацією води.

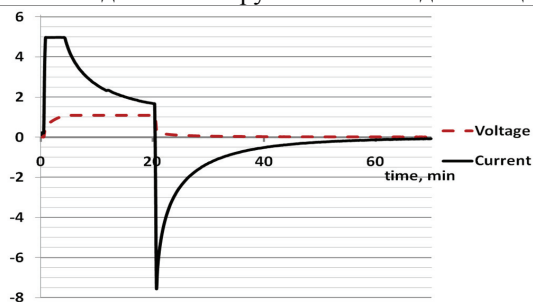


Рис.6. Осцилограма заряджання електрохімічної системи зі струмом заряджання 5 А.

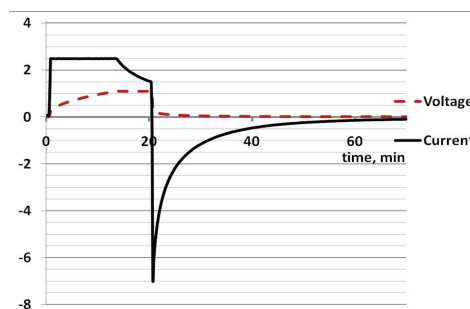


Рис.7. Осцилограма заряджання електрохімічної системи зі струмом заряджання 2,5 А.

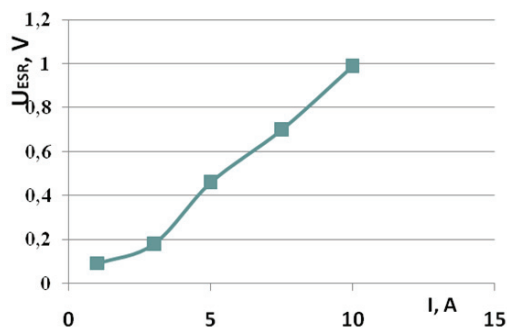


Рис.8. Залежність напруги на активній складовій електрохімічного імпедансу від струмів заряджання 1-10 А.

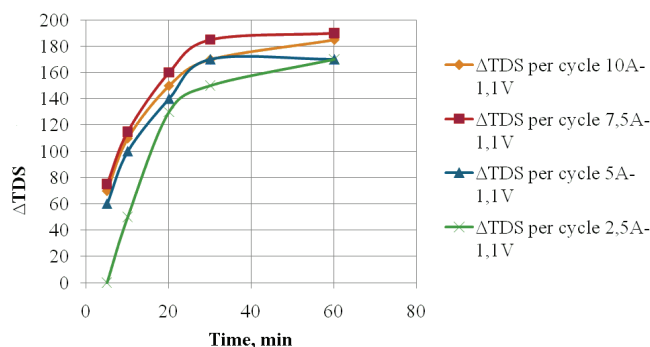


Рис.9. Залежність зміни концентрації солі у розчині від часу при різних струмах заряджання.

На рис.9 наведено залежність зміни концентрації солі, що вимірюється у буферній ємності, від часу заряджання електрохімічної установки при різних початкових постійних струмах. Видно, що сорбційна здатність системи виходить на приблизно однаковий рівень не залежно від значення максимального струму, що протікав у електрохімічній системі. Тобто сорбційна здатність визначається ємністю електродної системи і майже не залежить від струму заряджання.

ВИСНОВКИ

Таким чином, показано перспективність використання модифікованого карбонового матеріалу САУТ-1С для технологій ємнісної деіонізації води.

Питома сорбційна здатність модифікованого карбонового матеріалу САУТ-1С становить 15,3 мг NaCl/ 1 г карбонового матеріалу при концентрації солі 5000 ppm.

З часом відбувається поступове зменшення сорбційної здатності матеріалу.

Падіння напруги на активній складовій електрохімічного імпедансу зростає при зростанні струму, що зумовлено зростанням енерговитрат на процеси не пов'язані з утворенням подвійного шару.

Сорбційна здатність системи визначається сумарною ємністю електродів і майже не залежить від струму заряджання.

Робота виконана при підтримці проекту УНТЦ Р470.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Welgemoed T.J. Capacitive deionization technology development and evolution of an industrial prototype system, Dissertation, Faculty of Engineering, the Built Environment and Information Technology, University of Pretoria etd. – 2005 – p.90.
2. Tsouris C., Mayes R., Kiggans J., Sharma K., Yiacoymi S., DePaoli D., Dai S. Mesoporous Carbon for Capacitive Deionization of Saline Water // Environ. Sci. Technol. – 2011. – Vol.45 (23). - P.10243–10249.
3. Porada S., Sales B.B., Hamelers H.V.M., Biesheuvel P.M. Water Desalination with Wires // J. Phys. Chem. Lett. - 2012. – Vol.3 (12). - P.1613–1618.
4. Haibo Li, Linda Zou, Likun Pan, Zhuo Sun Novel Graphene-Like Electrodes for Capacitive Deionization // Environ. Sci. Technol. – 2010. – Vol.44 (22). - P.8692–8697.
5. Diab Y., Venet P., Gualous H., Rojat G. Self-Discharge Characterization and Modeling of Electrochemical Capacitor Used for Power Electronics Applications // IEEE Transactions on power electronics. – 2009. - Vol. 24 (2). - P.510-517.