

电容去离子脱盐装置构型的研究进展

周田恬¹ 赖 倩¹ 韩春晓¹ 王长彬¹ 李 云¹ 李洪祥¹ 宋海欧^{1*} 张树鹏^{2*} 杨绍贵¹

(¹南京师范大学环境学院 南京 210023; ²南京理工大学化学与化工学院 南京 210094)

摘 要 电容去离子(CDI)技术是一种新型的海水淡化技术,因其具有环境友好、操作简单和能耗低等优势而受到广大研究者的关注。在 CDI 技术中,电吸附的性能与装置的构型有着密切的联系。本文综述了目前常见的几种 CDI 装置,包括膜电容去离子(MCDI)、流动电极电容去离子(FCDI)、杂化电极电容去离子(HCDI)、反式电极电容去离子(i-CDI)以及脱盐电池(DB),对这几种装置的发展历程和装置构型进行介绍,最后,对 CDI 的装置构型在未来的研究发展方向进行了展望,以期对 CDI 装置在电脱盐领域的研究和应用提供参考。

关键词 电容去离子 装置构型 脱盐

Research Progress in Capacitive Deionization Desalination Device Configuration

Zhou Tiantian¹, Lai Qian¹, Han Chunxiao¹, Wang Changbin¹, Li Yun¹,
Li Hongxiang¹, Song Haiou^{1*}, Zhang Shupeng^{2*}, Yang Shaogui¹

(¹ School of the Environment, Nanjing Normal University, Nanjing, 210023; ² School of the Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Abstract Capacitive deionization (CDI) technology is a new type of desalination technology that has received a lot of attention because of its advantages of environmental friendliness, easy operation and low energy consumption, of which the performance is closely related to the configuration of the CDI device. This paper reviews several common CDI configurations, including membrane capacitive deionization (MCDI), flow electrode capacitive deionization (FCDI), hybrid electrode capacitive deionization (HCDI), inverted capacitive deionization (i-CDI), and desalination batteries (DB). The development history, configuration and future research and development direction of these devices are introduced, in order to provide reference for the research and application of CDI devices in the field of electrical desalination.

Keywords Capacitive deionization, Device configuration, Desalination

淡水是一种可再生资源,但随着全球人口日益膨胀和社会经济的快速发展,有限的淡水存量使得越来越多的国家和地区存在水资源短缺问题^[1,2]。尽管地球表面 70%被水覆盖,但大多数水资源却难以被利用转化为淡水,因此海水或者苦咸水淡化已经成了解决水资源短缺的必然选择。传统的海水淡化技术主要包括反渗透、多级闪蒸、多效蒸馏和电渗析等,但这些技术都存在着维护成本高、温度高、能耗高和预处

理复杂等问题^[3]。因此,开发低能耗、成本低且环境友好的脱盐技术已成为大家关注的重点。近年来,电容去离子(Capacity deionization, CDI)技术因其具有所需设备简单、操作容易、低能耗、无二次污染等特点越来越受到人们的重视和关注^[4,5]。CDI 作为一种新兴的海水淡化技术,主要应用于微咸水淡化和废水净化,其中电化学双电层理论是解释 CDI 反应过程最常用的理论之一,可以用来解释离子的迁移及储存过

* 联系人,宋海欧 博士,教授,主要从事光电化学方法对毒害污染物的去除与资源化研究,E-mail: songhaiou2011@126.com;
张树鹏 博士,教授,主要从事环保和能源材料设计研究,E-mail: shupeng_2006@126.com
国家自然科学基金项目(51778281)和江苏省社会发展基金面上项目(BE2021720)资助
2023-06-11 收稿,2023-09-28 接受

程。当带电电极与溶液接触时,由于库仑力的作用,带电电极与富含离子的溶液的界面将被与带电电极离子属性相反的离子占据,形成双电层^[6]。当施加的电压短路或者反接时,由于库仑力消失,被吸附的离子释放回溶液中,这种吸收和释放的过程用于脱盐中的去离子和再生操作。然而双电层理论并不能完全涵盖 CDI 内部发生的所有反应,在 CDI 过程中还会伴随非法拉第反应或法拉第反应。非法拉第反应即反应过程中无电子参加的反应,在 CDI 反应器内主要有电容离子储存过程、动力学离子迁移过程及化学基团表面带电现象。法拉第反应在

CDI 过程中包括了碳表面基团氧化还原反应、水化学反应和碳氧化反应^[7]。

早在 20 世纪 60 年代,研究者们就开始了 CDI 技术的研究,Blair 和 Murphy 在 1960 年首次提出电容去离子的概念,随后 1966 年 Caudle 利用活性炭电极组成的流通电容器进行海水淡化研究,并取得了初步的研究成果。经过近 20 年的发展,CDI 脱盐技术发展逐渐成熟,包括静态电极构建和流动电极构建模式、盐溶液通过两电极间和直接通过电极操作模式、膜电容去离子(MCDI)、反式电容去离子(i-CDI)、混合 CDI 及电池脱盐技术等^[8],其发展历程如图 1 所示。

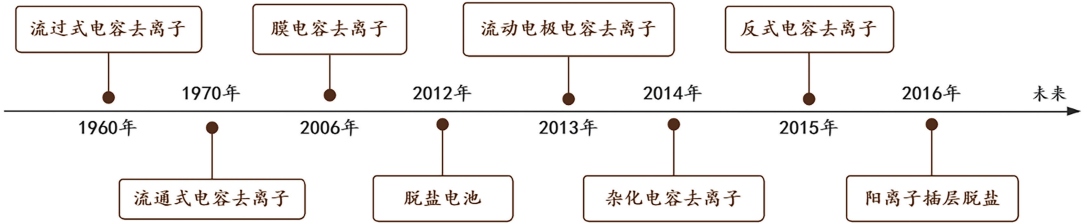


图 1 CDI 技术的发展历程
Fig. 1 The development history of CDI technology

CDI 是海水和苦咸水淡化的一种很有前途的技术,但仍存在着一些缺点,例如电吸附能力低和海水淡化性能效率低等。为了提高 CDI 反应器

的性能,现今在吸附脱盐技术的基础上,衍生出的一系列更高性能装置构型,特性如表 1 所示。本文针对几种主要的 CDI 装置构型进行介绍。

表 1 CDI 装置构型特性
Tab. 1 CDI device configuration characteristics

装置构型	特点	优点	缺点	文献
流过式电容去离子	水流与施加的电场方向相垂直	结构简单	电极与盐水接触不充分,一定程度上限制了脱盐速度	[9,10]
流经式电容去离子	水流与施加的电场方向相平行	较传统构型脱盐速率提高 4~10 倍	容易产生污垢且易受污染	[11]
膜电容去离子	装置中引入了阴、阳离子交换膜	较传统构型有更高的脱盐效率和更灵活的操作条件	不能连续产水且成本高、能耗大	[15,16]
脱盐电池	通过输入电能进行海水淡化且电荷存留在化学键中	结构简单且拥有很高的脱盐量	成本高	[22]
流动电极电容去离子	流动的电极浆液而非固定电极	可以持续脱盐且提高了水回收率	反应过程中产生污垢的机理尚未得到广泛研究	[28]
杂化电极电容去离子	是一个不对称的电容系统	脱盐速率快且具有良好的循环稳定性	脱盐过程会发生碳电极的氧化	[39]
反式电容去离子	脱盐方式与传统 CDI 相反	提高电极的稳定循环性和电荷效率	脱盐率低	[44]

1 流过式/流通式电容去离子

20 世纪 60 年代初,Blair 等^[9]和 Arnold 等^[10]针对当时称为“电化学脱盐”开展的实验研究所提出的最早的构型称为流过式电容去离子(Flow-by capacitive deionization, flow-by CDI)。在这之后,电化学脱盐技术一直发展比较缓慢。1970 年,Johnson 等^[11]通过对两个多孔碳电极进行脱

盐的可逆过程研究中发现离子的吸附符合双电层理论,开发了一种在反应器中液体直接穿过电极本身的流通式结构,这种构型称为流通式电容去离子(Flow-through capacitive deionization, flow-through CDI)。

典型的 CDI 模块如图 2 所示,由两个平行电极组成,溶液在电极之间循环流动。通过对电极之间施加电压(通常小于 1.5V),溶液中的离子

朝着相反电荷的电极移动,随后这些离子通过双电层(或法拉第反应)在电极中被吸收,从而实现海水的淡化。

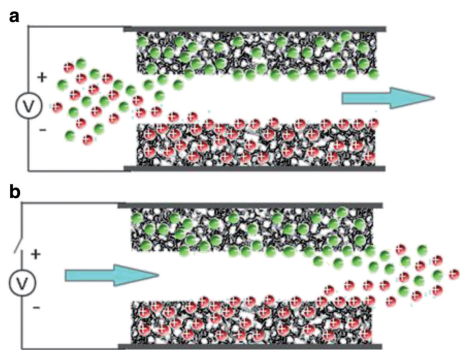


图 2 传统 CDI 技术的脱盐原理图^[6]

Fig. 2 Principle diagram of desalination by conventional capacitive deionization technology^[6]

开发一种具有高电吸附能力、高脱盐率和低能耗的 CDI 装置是一项严峻的挑战。目前,常见的 CDI 装置形式主要有两种:板式装置和卷式装置。卷式结构具有节约材料、设备制造成本低等优点,但仅有一对电极,需要低电压^[12]。李丹丹等^[13]在卷式装置的基础上,设计了一种新型卷式活性炭纤维电极电吸附除盐装置。这种装置通过对传统结构形式进行改进,有效地防止离子在流道中短路、短流等问题,且操作方便、快捷。结果表明,当溶液初始电导率为 $1000\mu\text{S}/\text{cm}$ 、电压 2V 、流量 $10\text{mL}/\text{min}$ 、电极板间距 1mm 时,这种装置的电导率去除率达到了 40% 以上,表明其在电吸附除盐方面的良好应用前景。

Liu 等^[14]基于 Na^+ 和 Cl^- 之间的电迁移速率和阳极氧化的差异,开发了一种新型的不对称电容去离子系统(A-CDI),即正负电极活性材料的质量负载不同。多个电吸附实验表明,在传统的对称电极模式下,A-CDI 比对称电容去离子电极具有更高的脱盐能力和更快的吸附速率。该研究不仅为电极活性材料的高效利用提供了新的思路,还为高性能 CDI 器件的设计提供了新的参考视角。但随着活性材料在负极上质量负载量的增加,活性材料的利用率会降低,如何利用正负极之间的协同效应,找出活性材料负载在正负极上的最佳匹配状态仍需要不断的探究。在 CDI 装置的创新研究中,研究者们仍然在不断努力尝试。

2 膜电容去离子

随着研究人员的不断探索,CDI 装置的模式

得到了不断的创新改进。2006 年, Lee 等^[15]首次将离子交换膜(IEM)应用到了 CDI 技术中,从而开发了膜电容去离子技术(Membrane capacitive deionization, MCDI)。2010 年, Biesheuvel 等^[16]阐述了 MCDI 技术的理论及电极孔隙效应。总之,由于其结构简单、能耗低等优点,近年来 MCDI 技术受到越来越多研究者的关注。

MCDI 技术在电吸附脱盐技术的基础上,分别在阳极和阴极表面添加一层阴、阳离子交换膜,在施加电压的情况下,由于电势差的作用,溶液中的阳离子穿过阳离子交换膜被吸附在阴极材料表面,同时阴离子通过阴离子交换膜被吸附在阳极材料表面,从而实现脱盐^[17]。

CDI 基于双电层原理进行盐离子吸附,但“共离子效应”的存在降低了电荷效率,导致盐吸附容量低。为了防止多孔碳电极内部的“共离子效应”,通过在电极表面施加 IEM 的 MCDI 越来越受到关注。但是, MCDI 带来了各种电阻,例如膜的内部和界面电阻,以及膜与碳电极之间的接触电阻。最近,通过在不引入独立的 IEM 的情况下将“膜”与碳电极集成,集成-MCDI 在提高电极的反离子选择性和降低电阻方面表现出了巨大的优势,其提高了吸附速率并降低了能耗^[18]。实验结果表明,集成-MCDI 解决了“共离子效应”的问题,但对集成-MCDI 中的法拉第反应的研究缺乏,阐明 IME 对双电层电容和法拉第电流的影响需要进一步研究。

通常, MCDI 系统在单溶液模式下运行,其中在吸附过程中供应给电池的吸附溶液(AS)与在解吸过程中供应的解吸溶液(DS)相同。因此,在传统的 MCDI 操作单溶液模式下,解吸速率的提高存在局限性。为了提高 MCDI 运行过程中的解吸速率, Choi^[19]提出一种新的双溶液 MCDI 操作方法。当 MCDI 系统以双溶液模式运行时,随着 DS 浓度从 $10\text{mmol}/\text{L}$ 增加到 $70\text{mmol}/\text{L}$, 电池的电阻会逐渐降低,从而放电(解吸)速率线性增加。在单溶液模式下的传统 MCDI 操作中,溶液供应在解吸过程中停止,以提高水回收率。解吸的离子在进料流中以高浓度浓缩,如果溶液中包括引起结垢的物质,则进料流中有可能形成水垢。但是在双溶液 MCDI 中,可以通过调节 DS 的 pH 或添加阻垢剂来解决结垢问题。因此, MCDI 系统在双溶液模式下的新操作方法可以有效地抑制水垢的形成,同时提高脱盐率。

最近,具有双极电极的膜 CDI(双极 MCDI)由于其用于放大的有利电池配置和源自电极串联的低电流而成为替代传统 CDI 的平台之一。然而,关于双极 MCDI 的高能量效率的能量回收过程的研究很少,需要进一步探索。Jeon 等^[20]提出一种具有能量回收的双极 MCDI 工艺,与单极 MCDI 相反,由于双极电极(模块的内部电极)通过通过最外层的电极对施加的电场均匀极化,因而不需要用于施加电能的端子。因此,双极 MCDI 模块在高电压下操作,而不会根据堆叠电极的数量增加电流,不需要厚重的导线;此外,在双极 MCDI 模块中,只有一种夹在阳离子交换膜和阴离子交换膜之间的电极被堆叠作为内部电极^[21]。因此,与单极 MCDI 相比,双极 MCDI 系统可以以低投资成本进行操作。通过能量回收,在具有 2.4V 和 12V 系统的实验室规模模块中,双极 MCDI 系统的能耗分别降低了 43% 和 41%。此外,即使在 300V 系统的中试规模模块中,双极 MCDI 的能耗也降低了 40%。结果表明,双极 MCDI 在实际工业和环境应用中具有很大的实现潜力。

3 脱盐电池

传统的海水淡化技术能耗高,成本高。Pasta 等^[22]在 2012 年提出了脱盐电池(Desalination battery, DB)的概念,技术原理如图 3 所示。DB 系统在充电过程中表现出优异的脱盐性能,并且在电极再生过程中能输出稳定的电压,从而实现能量回收^[23]。

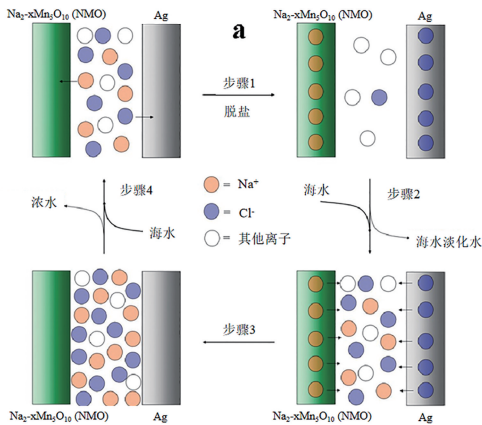


图 3 脱盐电池技术原理图^[22]

Fig. 3 Desalination cell technology schematic^[22]

脱盐电池展示了一种新型的脱盐概念,这种海水淡化电池的工作方式与传统电容式海水淡化技术类似,但是,它不是将电荷存储在双电层中,

而是在化学键中。图 3 展示了整个脱盐电池的充放电循环过程:第一步,将充满电的电极浸入海水中,这些电极在充电时不含游离钠离子或氯离子,然后施加恒定电流以从溶液中除去离子;第二步,提取出淡水,然后加入海水;第三步,电极在该溶液中再充电,释放离子并产生盐水;第四步,盐水溶液用新的海水代替,脱盐电池准备好进行下一个循环。

高效储存可再生资源产生的电力和淡化苦咸水对于实现可持续发展的社会都至关重要。基于脱盐电池的概念,为了减少能耗,Logan 等^[24]设计出一种摇椅式脱盐器件,通常由一对钠存储电极或氯存储电极组成,它们被离子交换膜分成两个隔间。依靠在充电/放电步骤期间离子的移动和离子交换膜对离子的拦截,同时产生淡水和浓缩水。通过脱盐电池中的离子运动,在两个充电步骤中,溶液在阴极室中浓缩,在阳极室中稀释。相反的过程发生在放电过程中。Lee 等^[25]在摇椅海水淡化电池中使用普鲁士蓝材料,结果表明,该系统具有 59.9mg/g 的高脱盐能力,同时也证明了摇椅脱盐电池的可行性。但其存在着水处理能力低、回收率低的问题,之后可以通过优化和开发反应器来解决这一问题。

Qian 等^[26]提出了一种新型的氧化还原液流脱盐电池(ORFDB),这种系统由阳极电解液和阴极电解液、离子交换膜和动力设备(通常为泵)组成。具有长达 50 个循环的稳定性和优异的倍率性能,展示了具有成本效益的可再生能源存储和基于有机分子电化学的除盐可能性。

先前报道的海水淡化电池需要在交替的海水淡化/盐化模式下工作,并且在海水淡化过程中还需要外部能量输入。Dai 等^[27]介绍了一种新型的基于锌空气电池的海水淡化装置 ZABD,它可以淡化苦咸水并同时提供能量。ZABD 由锌阳极和流动的 ZnCl_2 阳极流、苦咸水流和空气阴极、具有流动的 NaCl 阴极流组成,且分别由阴离子交换膜和阳离子交换膜隔开。在放电过程中,苦咸水中的离子移动到阳极电解液和阴极电解液。ZABD 可以在一个步骤内将苦咸水从 $3 \times 10^{-3} \text{ g/mL}$ 脱盐到 $1.201 \times 10^{-4} \text{ g/mL}$ 的饮用水水平,同时在 0.25 mA/cm^2 放电电流密度下提供高达 80.1 kJ/mol 的能量输出。

在海水淡化电池的脱盐/盐化过程中,离子交换膜始终使用在电极前面。但是昂贵的离子交换

膜有一定的使用寿命,需要定期更换,因此,开发无膜海水淡化电池是非常需要的。

4 流动电极电容去离子

2013 年, Jeno 等^[28]在 MCDI 的基础上提出用流动的电极浆液替代传统 CDI 中的固定电极,并称之为流动电极电容去离子 (Flow capacitive deionization, FCDI), 其技术原理如图 4 所示。

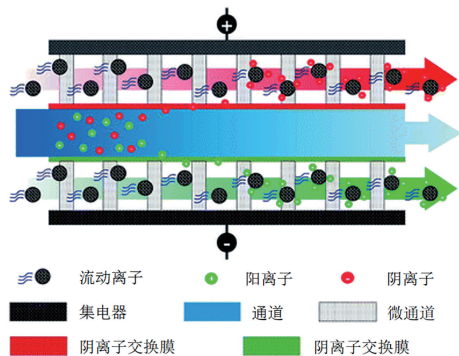


Fig. 4 Schematic diagram of FCDI principle^[28]

FCDI 用流动电极代替传统的固态电极,其运行过程与 CDI 类似,应用恒定电压或恒定电流来操作 FCDI 模块。当在 FCDI 电池的两个集电器之间施加电压时,电解质中存在的离子通过离子交换膜迁移,进入流动电极,并最终吸附到悬浮碳材料上。研究表明, FCDI 具有流体电极和 MCDI 的共同优势,可流动的电极浆液能够可持续地注入电极通道中,由于它的容量可以通过流动电极的体积或碳负载来控制,因此理论上具有无限的离子吸附容量。除了充电和放电两个阶段外, FCDI 还可以在电极和吸附离子之间再循环的情况下连续操作,真正实现了离子去除过程的高效性和可持续性^[29-32]。

在早期研究中,普遍使用的是 Jeon 等^[28]研究的 FCDI 装置构型,包括了两个电流收集腔室和一个脱盐腔室,这种系统构造不仅不需要在脱盐过程中放电,还克服了典型 CDI 系统的局限性^[33,34]。然而, FCDI 仍然受到其流动电极有限的电子和离子传输能力的影响。

FCDI 的主要缺点仍然是电极导电的不连续性,导致电子传输效率和离子吸附能力低。Xu 等^[35]提出了一种新的磁场辅助 FCDI 系统 (称为磁性 FCDI), 通过简单地使用磁性活性炭 (MAC) 作为流动电极来增强苦咸水脱盐。磁辅助 FCDI

的关键脱盐机理是磁场可以将流动电极中的颗粒聚集在一起,从而增强电极颗粒之间的电子传输。结果表明,在 FCDI 电池两侧的磁场作用下,磁性碳颗粒集中在集流体附近, FCDI 的脱盐性能提高了 100% 以上。同时,磁性 FCDI 具有高效脱盐、连续运行和快速固液分离能力,是克服 FCDI 性能局限性的一种有潜力的方法。

FCDI 与其他常规海水淡化技术相比,消耗的能耗相对较高,因此限制了其工业应用。为了进一步降低 FCDI 的能耗,在电极和海水淡化室中加入了钛网,有效地提高了充电效率,降低了能耗。结果表明,在电极中添加钛网不仅可以降低电极的电阻^[36],还可以提高 IEM 的离子转移能力。优化后的 FCDI 能耗较原 FCDI 降低了 51.9%。使用优化 FCDI 的长期实验显示出良好的稳定性和重复性^[37]。

为了进一步提高脱盐率, Zhang 等^[38]介绍了两种双通道 FCDI 系统,其中三个 IEM 依次放置,可实现浓水和淡水的同步生产。由两个阳离子交换膜组成的单元 (其中阴离子交换膜位于中间) 称为 CAC-FCDI,而另一个具有两个阴离子交换膜和一个阳离子交换膜的单元称为 ACA-FCDI。构建两种不同的配置是为了研究 IEM 排列对 FCDI 系统的影响。与 ACA-FCDI 相比,阳离子和阴离子的不对称扩散显著提高了 CAC-FCDI 的性能,从而提高了脱盐速率并加速了电吸附过程。CAC-FCDI 在 1.2 V、2200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ NaCl 溶液中表现出 90.45% 的脱盐率。该系统还表现出良好的电流效率、快速的脱盐率和改进的摩尔能耗。

现今 FCDI 受到越来越多人的关注,在 FCDI 中,除了传统的配置外, FCDI 中的许多组件都可以进行修改,以提高海水淡化的性能。如果能够克服系统的局限性,或许可以为大型系统提供独特的特性。同时,将 FCDI 与其他可再生资源进行综合利用,相信在未来,这项技术将在水处理系统引起更多的关注。

5 杂化电容去离子

为了克服脱盐量低的问题, Lee 等^[39]在 2014 年提出一种通过结合 CDI 和电池系统来提高 CDI 技术的脱盐性能的新方法,称为“杂化电容去离子 (Hybrid capacitive deionization, HCDI)”,其技术原理如图 5 所示。该装置构型将传统的 CDI 体系与电池体系相结合,既具有优良的脱盐性能,又保

留了传统 CDI 系统快速脱盐能力。

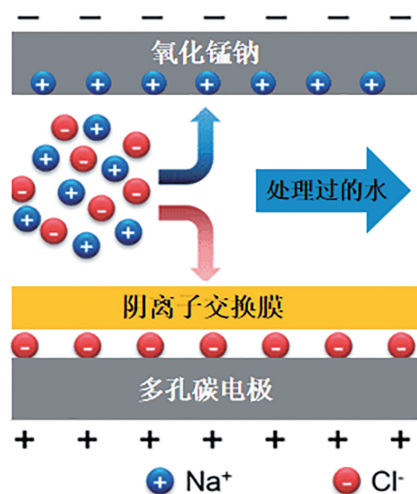


图 5 HCEDI 工作原理示意图^[39]

Fig. 5 Schematic diagram of how HCEDI works^[39]

HCEDI 是一种不对称系统,包含氧化锰钠(NMO)电极、阴离子交换膜和多孔碳电极。在脱盐过程中,钠离子通过化学反应保持在 NMO 电极中,而氯离子则保持在多孔碳电极表面形成的双电层中^[39]。HCEDI 的电极材料主要包括钠锰氧化合物、普鲁士蓝及其衍生物以及 NASICON 型材料。

尽管阴极杂化 HCEDI 已被广泛研究,但迄今为止很少报道阳极杂化 HCEDI。有研究引入自由基聚合物 PTMA(聚(2,2,6,6-四甲基哌啶氧基甲基丙烯酸酯)作为脱盐的阴离子选择性存储电极。通过将 PTMA 阳极与商用交流阴极耦合,构建一种新型 A-HCEDI。与无膜 CDI 配置相比,A-HCEDI 大大提高了长期稳定性,并有效削弱了阳极上可能导致严重能量损失的副反应^[40]。Choi 等^[41]报道了一种无膜不对称 HCEDI 电池,其中含有金属有机骨架($K_{0.03}Cu[Fe(Cu)_6]_{0.65} \cdot 0.43H_2O$)材料用于阳离子插层,活性炭(AC)用于吸附阴离子,当用含有一价(K^+ 和 Na^+)和二价(Mg^{2+} 和 Ca^{2+})阳离子的 5×10^{-4} g/mL 微咸水溶液作为待测液时,HCEDI 系统的脱盐容量可以达到 23.2mg/g。与传统的 CDI 相比,当具有氧化还原活性的电极与碳电极配对时,HCEDI 系统表现出了更高的离子去除能力。

为了能够优化 HCEDI 装置的性能,提高充电效率和脱盐能力,Han 等^[42]研究设计了一种双离子混合电容式去离子(HCEDI)系统。该系统由 BiOCl 氧化还原电极和由石墨烯基 MnO 纳米棒

复合材料(MnGA)制成的电容电极组成。利用 BiOCl 氧化还原电极捕获氯离子,利用 MnGA 电容电极形成双电层,在放电过程中捕获钠离子,这种新型系统的脱盐量为 69.18mg/g,充电效率达到了 75.21%。阳极和阴极之间令人满意的动力学匹配实现了优化的电荷平衡,最大限度地提高了 HCEDI 系统的电化学性能。这种 HCEDI 系统能够提高利用效率,增强海水淡化能力,并以低成本实现良好的稳定性。因此,它在未来的实际去离子应用中很有前景。

在传统 HCEDI 中,其使用成对的电极来获得淡水,具有低驱动电压的优势,这种独特的特性使其完全适合使用水电池的自供电应用。Wang 等^[43]制造了一个具有可充电水钠离子电池(ASIB)和 HCEDI 单元的集成系统,用于同时储能和去离子。水电池由 $\delta\text{-MnO}_2@rGO/CC$ 和活性炭(AC)分别作为阴极和阳极,在 50mA/g 的电流密度下,其充电容量为 77.8mAh/g,在 1000mA/g 的电流密度时,1000 次循环后其电容保持率接近 97%。此外, $\delta\text{-MnO}_2@rGO/CC$ 电极还显示出优异的去离子性能,在 1.2V 的外加电压下,其在 10mmol/L NaCl 溶液中的吸附容量为 19.8mg/g。同时,这项研究为合成用于 ASIB 和 HCEDI 系统的高性能且无粘合剂的电极材料提供了一种简单有效的策略。

6 反式电容去离子

在传统的 CDI 工艺中,当施加电压时,溶液中的盐离子逐渐吸附在电极上,当电荷被去除时,盐离子从电极解吸到溶液中,实现电极的再生。然而,充电过程中碳阳极的氧化和共离子排斥导致脱盐能力低和循环稳定性差,这被认为是当前 CDI 发展中最严重的问题。为了解决这些问题,2015 年,Gao 等^[44]提出了一种提高循环稳定性的反式电容去离子技术(Inverted capacitive deionization,i-CDI)。i-CDI 的使用寿命相对于传统 CDI 提高了约 5 倍。

i-CDI 系统如图 6 所示,由净负表面电荷的阳极和净正表面电荷的阴极组成,当系统使用电源充电时,阳离子和阴离子分别在阳极和阴极处解吸。脱盐主要是通过碳电极的化学修饰表面上自发形成的双电层来实现的,而无需外部电源。i-CDI 体系的离子分离性能可以通过提高碳材料的表面电荷来进一步提高,这种增强可以通过氧

化物的 Zeta 电位和碳电极电荷电位之间的关系来实现。

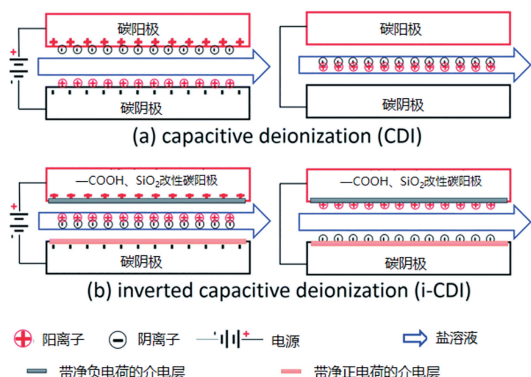


图 6 (a) CDI 和 (b) 反式电容去离子(i-CDI)系统的示意图^[45]

Fig.6 Schematic diagrams of (a) capacitive deionization (CDI) and (b) inverted capacitive deionization (i-CDI) systems^[45]

i-CDI 系统依靠电极表面的电荷提供吸附动力,使其脱盐效率较低,制约了 i-CDI 的发展。Gao 等^[45]使用胺处理的阴极和酸处理的阳极构建了一个 i-CDI 电池,通过适当的表面化学修饰,创建一个高效的系统,其除盐能力约为 5.3mg/g。同样地,有研究将用硝酸处理过的活性炭(N-AC)作为阳极,用离子液体(1-氨基丙基-3-甲基溴化咪唑鎓)(APMIB)进一步修饰 N-AC,获得带正电荷的 AC(P-AC)作为阴极得到非对称的 i-CDI 系统^[46],其中阳极可以自发吸附阳离子,阴极可以自发吸附盐溶液中的阴离子,在 500mg/L 的 NaCl 溶液中表现出 10.3mg/g 的高盐吸附容量。这项工作不仅提供了一种制备 i-CDI 电池电极的新方法,还扩大了 i-CDI 电池在稳定和高效的海水淡化应用中的使用。同时,i-CDI 电池的稳定性揭示了这种制备电极的新方法的前景,可用于稳定高效的海水淡化应用。但目前针对 i-CDI 的研究大部分是关于电极材料,如何通过优化装置的组件部分来获得更好的性能仍需要进行深入的工作。

7 结语

CDI 作为一个新兴的技术,在水处理方面已经得到了极大发展。本文主要综述了 CDI 装置构型,例如膜电容去离子、流动电极电容去离子、杂化电容去离子等的研究进展。每个 CDI 的装置结构都有其独特的优势,都是在传统 CDI 的基础上不断进行改进而形成的。FCDI 装置在运行过程中会造成内部流动通道堵塞,更重要的是,长期使用 FCDI 进行海水淡化是稳定的,但代价是

高能耗,这就需要不断努力发现和利用新型氧化还原偶联剂和流动电极材料,并对设备配置进行创新。此外,要使 MCDI 成为一种可行的海水淡化技术,还需要进行更多的长期研究,以深入了解电极、膜和其他关键部件的稳健性。与恒定电压模式进行比较以确保稳健性是未来工作的一个可能领域。对脱盐电池而言,由于不同阳离子和插层材料的反应电位不同,海水淡化电池的能耗和对各种离子的去除程度最终也会不同。对海水淡化电池选择性去除不同阳离子的模拟分析也是下一步值得研究的方向。

在产业化水处理中,现今 CDI 技术中最早的构型逐渐广泛应用,比如对再生水出水进行除盐、反渗透浓水处理回用、循环冷却水系统排污水除盐等。CDI 技术与其他脱盐技术相比,具有处理工艺简单、成本低以及运行简单的优点。如何通过装置构型进行改进,开发连续稳定的 CDI 系统,同时将新构型应用在产业化中仍具有较大的挑战。另外,CDI 装置构型的发展也与其他相关电化学系统如电池、超级电容器和电渗析反应器等有着密切的关系。这些在未来都可能和 CDI 碰撞出新的火花,指导 CDI 装置构型进步,相信在不久的将来,会有更多的新型 CDI 装置构型不断涌现。

参 考 文 献

- [1] Eliasson J. Nature, 2015, 517(7532): 6.
- [2] Di Baldassarre G, Wanders N, AghaKouchak A, et al. Nat. Sustain., 2018, 1(11): 617~622.
- [3] AlMarzooqi F A, Al Ghaferi A A, Saadat I, et al. Desalination, 2014, 342: 3~15.
- [4] Rommerskirchen A, Linnartz C J, Müller D, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2018, 6(10): 13007~13015.
- [5] Boota M, Hatzell K B, Beidaghi M, et al. J. Electrochem. Soc., 2014, 161(6): A1078~A1083.
- [6] Jia B, Zhang W. Nanoscale Res. Lett., 2016, 11(1): 64.
- [7] 王凯军, 房阔, 宫徽, 等. 环境工程学报, 2018, 12(08): 2141~2152.
- [8] Suss M, Porada S, Sun X, et al. Energy Environ. Sci., 2015, 8(8): 2296~2319.
- [9] Blair J W. Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area//SALINE WATER CONVERSION. Washington: American Chemical Society, 1960: 206~223.
- [10] Arnold B B, Murphy G W. J. Phys. Chem., 1961, 65(1): 135~138.
- [11] Johnson A M, Venolia A W, Newman J, et al. The electrosorb process for desalting water. Washington DC: US

Department of the Interior, 1970.

[12] Wang C, Song H, Zhang Q, et al. Desalination, 2015, 365: 407~415.

[13] 李丹丹,孙文全,李金鑫,等. 环境工程, 2015, 33(S1): 198~200.

[14] Liu Q, Li X, Xiao D. Environ. Sci-Water Res. Tech., 2022, 8: 1938~1953.

[15] Lee J B, Park K K, Eum H M, et al. Desalination, 2006, 196(1): 125~134.

[16] Biesheuvel P M, Zhao R, Porada S, et al. J. Colloid Interf. Sci., 2011, 360(1): 239~248.

[17] Zhao R, Satpradit O, Rijnaarts H H M, et al. Water Res., 2013, 47(5): 1941~1952.

[18] Wu Q, Liang D, Lu S, et al. Desalination, 2022, 542: 116043.

[19] Choi J H. Desalination, 2023, 549: 116364.

[20] Jeon S, Kim N, Jo K, et al. Chem. Eng. J., 2022, 439:135603.

[21] Park S K, Choi J H. Sep. Purif. Technol., 2019, 209: 152~158.

[22] Pasta M, Wessells C D, Cui Y, et al. Nano Lett., 2012, 12(2): 839~843.

[23] Nam D, Choi K. J. Am. Chem. Soc., 2017, 139(32): 11055~11063.

[24] Kim T, Gorski C, Logan B. Environ. Sci. Technol. Lett., 2017, 4(10): 444~449.

[25] Lee J, Kim S, Yoon J. ACS Omega, 2017, 2(4): 1653~1659.

[26] Liang Q, Chen F, Wang S, et al. Energy Storage Mater., 2019, 20: 203~207.

[27] Dai J, Win Pyae N L, Chen F, et al. ACS Appl. Mater. Interf., 2020, 12(23): 25728~25735.

[28] Jeon S I, Park H R, Yeo J G, et al. Energy Environ. Sci., 2013, 6(5): 1471~1475.

[29] Dahiya S, Mishra B K. Sep. Purif. Technol., 2020, 240: 116660.

[30] Yang F, He Y, Rosentsvit L, et al. Water Res., 2021, 200: 117222.

[31] Zhang C, Ma J, Wu L, et al. Environ. Sci. Technol., 2021, 55(8): 4243~4267.

[32] Hatzell Kelsey B, Hatzell Marta C, Cook Kevin M, et al. Environ. Sci. Technol., 2015, 49(5): 3040~3047.

[33] Jeon S, Yeo J, Yang S, et al. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(18): 6378~6383.

[34] Porada S, Weingarth D, Hamelers H V M, et al. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(24): 9313~9321.

[35] Xu L, Peng S, Mao Y, et al. Water Res., 2022, 216: 118290.

[36] Yang F, Ma J, Zhang X, et al. Water Res., 2019, 164(C): 114904.

[37] Shi C, Wang H, Li A, et al. Water Res., 2023, 230:119517.

[38] Zhang H, Li Y, Han J, et al. Desalination, 2023, 548: 116288.

[39] Lee J, Kim S, Kim C, et al. Energy Environ. Sci., 2014, 7(11): 3683~3689.

[40] Li Y, Ding Z, Li J, et al. Desalination, 2020, 481(C): 114379.

[41] Choi S, Chang B, Kim S, et al. Adv. Funct. Mater., 2018, 28(35): 1802665.

[42] Han D, Wang S, Zhang C, et al. Electrochim. Acta, 2022, 436:141380.

[43] Wang J, Zhang D, Hu X, et al. New J. Chem., 2022, 46: 8679~8687.

[44] Gao X, Omosebi A, Landon J, et al. Energy Environ. Sci., 2015, 8(3): 897~909.

[45] Gao X, Omosebi A, Landon J, et al. Environ. Sci. Technol., 2015, 49(18): 10920~10926.

[46] Che X, Wang S, Li C, et al. ACS Sustain. Chem. Eng., 2019, 7(18): 15715~15722.