

ISSN 1561-8358 (Print)

ISSN 2524-244X (Online)

УДК 628.165

<https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-4-447-457>

Поступила в редакцию 18.07.2019

Received 18.07.2019

А. С. Жданок, А. Г. Червяк, Е. А. Матвейчик, С. В. Шушков*ООО «Перспективные исследования и технологии», Минск, Беларусь*

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОТЫ ОПРЕСНИТЕЛЯ НА ПРИНЦИПЕ ЕМКОСТНОЙ ДЕИОНИЗАЦИИ

Аннотация. Изучены основные электрофизические и технологические параметры разработанного для долгосрочной работы CDI-опреснителя, работающего на принципе деионизации раствора соли на электродах с развитой поверхностью. В предложенном оборудовании для деминерализации воды применена упрощенная конструкция с прокачкой раствора сквозь электроды («flow through electrodes»), что позволяет обходиться без относительно дорогих ионообменных мембран. В качестве электродного материала применялся войлок нетканый «Карбопон-В-Актив-200-65А», оценочное значение удельной поверхности материала которого по результатам проведенных измерений по методике с осаждением ацетона составило ~ 1000 м²/г и более. Также преимуществами предложенного CDI-опреснителя являются отсутствие высоконагруженных силовых элементов, использование коррозионностойких материалов и надежность схемы укладки электродов, что позволяет рассчитывать на его долговременную и надежную работу. Продемонстрированы различные возможности эксплуатационной настройки режимов опреснителя – сокращение разрядного периода за счет приложения импульсов напряжения обратной полярности, повышение эффективности путем организации процедуры учета реального напряжения на рабочих электродах внутри CDI-ячейки. Высокая энергетическая эффективность деминерализации определяется относительно низким рабочим напряжением ~ 1 В. Установлено, что с увеличением силы тока удаление соли проходит эффективнее, соответственно степень опреснения выше при большем токе: рабочему периоду 30 мин соответствует величина степени опреснения ~ 20 % при напряжении 1,4 В и ~ 30 % в режиме 1,6 В. Отмечена возможность повышения производительности обессоливания до ~ 100 г соли за получасовой период. Определены возможные пути дальнейшего повышения эффективности работы представленного в статье оборудования.

Ключевые слова: опреснение, солевой раствор, объемная деионизация, пористый электрод, сорбция ионов, степень опреснения, энергетическая эффективность

Для цитирования: Электрофизические характеристики работы опреснителя на принципе емкостной деионизации / А. С. Жданок [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. фіз.-тэхн. навук. – 2019. – Т. 64, №4. – С. 447–457. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-4-447-457>

A. S. Zhdanok, A. G. Charviak, Ya. A. Matveichyk, S. V. Shushkov*Advanced Research and Technologies LLC, Minsk, Belarus*

ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF THE DESALINATION PLANT BASED ON THE PRINCIPLE OF CAPACITIVE DEIONIZATION

Abstract. The basic electrophysical and technological parameters of a CDI desalination plant designed for long-term operation, based on the principle of salt solution deionization on electrodes with a developed surface, have been studied. The proposed equipment for water demineralization uses a simplified design with pumping the solution through electrodes (“flow through electrodes”), which allows bypassing without relatively expensive ion-exchange membranes. Non-woven felt “Karbopon-V-Aktiv-200-65A” was used as the electrode material, the estimated value of the specific surface of the material of which, according to the results of measurements by the method with the deposition of acetone, amounted to ~ 1000 м²/g or more. Also, the advantages of the proposed CDI desalination plant are the absence of highly loaded power elements, the use of corrosion-resistant materials and the reliability of the electrode stacking scheme, which makes it possible to count on its long-term and reliable operation. Various possibilities of operational adjustment of the desalination plant modes are demonstrated – reduction of the discharge period due to the application of voltage pulses of reverse polarity, increasing efficiency by organizing a procedure for taking into account the real voltage at the working electrodes inside the CDI cell. The high-energy efficiency of demineralization is determined by the relatively low operating voltage of ~ 1 V. It is established that with increasing amperage, salt removal is more efficient, respectively, the degree of desalination is higher at a higher current: the working period of 30 minutes corresponds to the degree of desalination of ~ 20 % at a voltage of 1.4 V and ~ 30 % in the 1.6 V mode. The possibility of increasing the desalination capacity to ~ 100 g of salt over a half-hour period was noted. Possible ways to further improvement of the performance of the equipment presented in the article are identified.

Keywords: desalination, saline solution, volume deionization, porous electrode, ion sorption, degree of desalination, energy efficiency

For citation: Zhdanok A. S., Charviak A. G., Matveichyk Ya. A., Shushkov S. V. Electrophysical characteristics of the desalination plant based on the principle of capacitive deionization. *Vestsi Natsyyanal' nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2019, vol. 64, no. 4, pp. 447–457 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2019-64-4-447-457>

Введение. Установка для опреснения воды разработана на принципе проточного конденсатора Capacitive DeIonization (CDI) [1–4]. Данный способ деминерализации является относительно новым, его техническая реализация началась после промышленного освоения углеродных наноматериалов с развитой сорбирующей поверхностью, например расширенного графита [5–8].

Перспективность метода заключается в его высокой энергетической эффективности, поскольку процесс удаления ионов соли происходит при относительно низких напряжениях. Так, при деминерализации способом обратного осмоса воды объемом $V = 1$ л затраты энергии для характерного перепада давления на мембране $P \sim 10$ бар оцениваются величиной $W = P \cdot V \sim 1000$ Дж. В случае CDI-опреснителя для удаления количества соли G необходимо в соответствии с законом Фарадея пропустить через раствор заряд $Q = G \cdot (e \cdot N_A) / \mu$, где e – заряд электрона, N_A – число Авогадро, μ – молекулярный вес соли. Для 1 г соли NaCl ($\mu = 58,5$) величина перенесенного заряда составит $Q \sim 1650$ Кл. Чтобы избежать электролиза воды, величину рабочего напряжения выбирают менее 1,2 В. При этом для напряжения ~ 1 В энергозатраты составят $W = Q \cdot U / 2 \sim 825$ Дж. Это значение может быть дополнительно снижено почти вдвое за счет рекуперации энергии разряжаемого конденсатора для зарядки следующего. Таким образом, при опреснении водных растворов с концентрацией соли ~ 1 г/л эффективность CDI-деминерализации оказывается сравнимой с технологиями обратного осмоса.

В настоящее время продолжается поиск перспективных технических подходов для реализации CDI-технологии [6–15].

Целью работы являлось изучение основных электрофизических и технологических параметров разработанного для долгосрочной работы CDI-опреснителя и определение возможных путей дальнейшего повышения эффективности.

Схема и принцип работы устройства. В предложенном оборудовании для деминерализации воды применена конструкция с прокачкой раствора сквозь электроды (рис. 1, а). Помимо упрощения конструкции, схема «flow through electrodes» позволяет обходиться без относительно дорогих ионообменных мембран [2–4].

В корпусе 1 опреснителя размещены пористые электроды с основой из наноструктурированного углерода (рис. 1, б). Водонепроницаемый сепаратор 3 предохраняет электроды от короткого

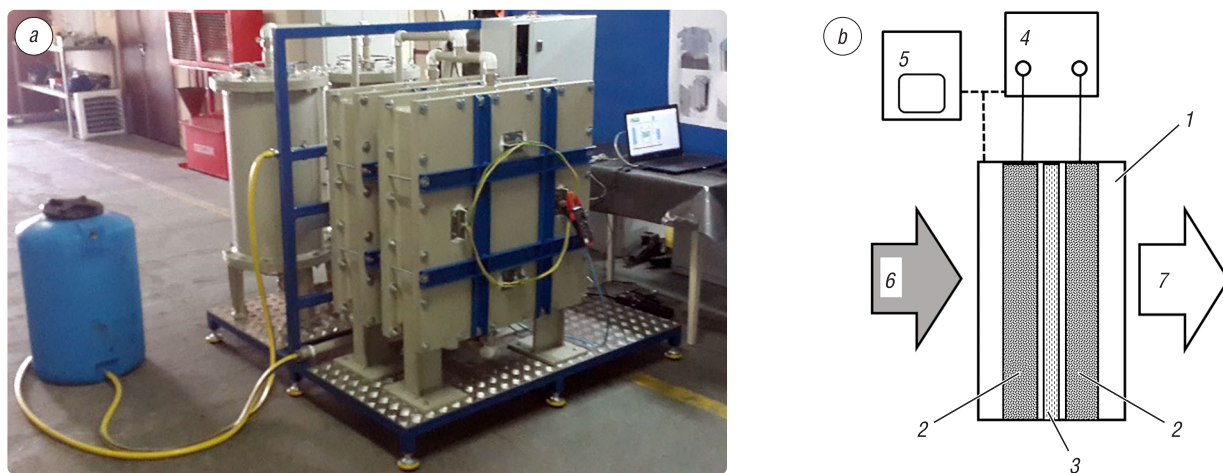


Рис. 1. Опреснительная установка (а), и схема прокачки соленой воды через ячейку (б): 1 – корпус опреснителя, 2 – пористый электрод, 3 – водонепроницаемый сепаратор, 4 – источник питания, 5 – управляющий компьютер, 6 – соленая вода, 7 – опресненная вода

Fig. 1. Desalination plant, containing a pair of CDI cells (a) and a circuit for pumping salt water through the cell (b): 1 – desalination unit, 2 – electrode, 3 – porous separator, 4 – power supply, 5 – control computer, 6 – salt water, 7 – desalinated water

замыкания. К электродам подключен источник питания 4 постоянного тока. Режимы работы гидроаппаратуры и источника питания задаются управляющим компьютером 5.

В цикле опреснения порция соленой воды 6 закачивается в корпус 1, на электроды 2 подается напряжение от источника питания 4. Ионы соли накапливаются на электродах в течение сорбционного периода. В цикле конденсации опресненная вода 7 вытесняется следующей порцией исходной воды 6. Электроды 2 разряжаются, например, путем короткого замыкания, при этом ионы соли десорбируются. Конденсат удаляется следующей порцией исходной воды 6. Затем рабочий цикл повторяется.

Схема электропитания опреснителя может быть оптимизирована за счет применения режимов рекуперации энергии, наложения импульсов обратной полярности и другими способами [11–14].

Конструкция опреснителя. В конструкции использованы коррозионностойкие материалы (рис. 2, а): корпус, трубопроводы изготовлены из полипропилена; токопроводящие элементы – из графитовой (графлексовой) фольги; шаровые краны, детали насосов и прочее – из нержавеющей стали.

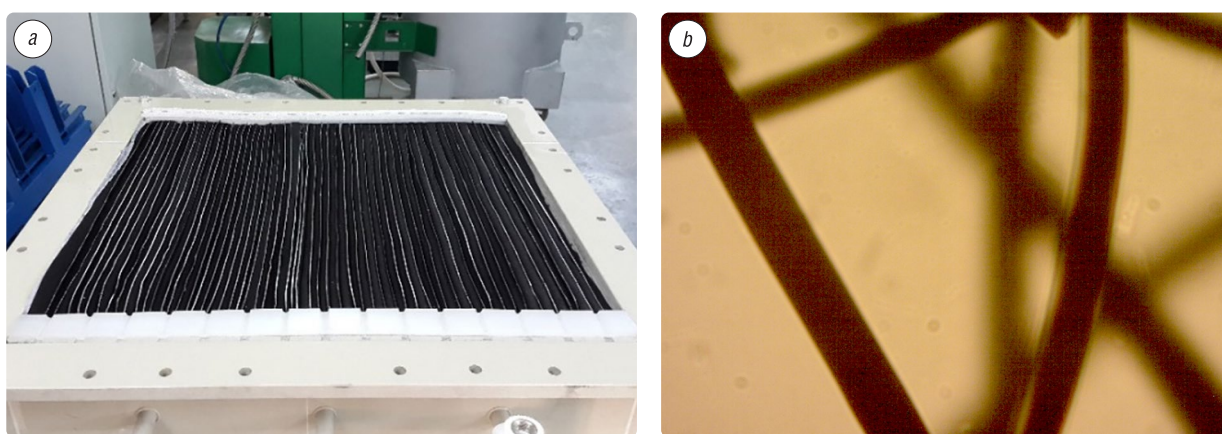


Рис. 2. Корпус CDI-опреснителя с углевойлочным электродом в форме гармошки и графитовыми токопроводами (а); волокна углевойлока «Карбопон-В-Актив-200-65А», $\times 1000$ (b)

Fig. 2. CDI-watermaker body with an accordion-shaped carbon electrode and graphite current leads (a) and Carbochon-V-Aktiv-200-65A, $\times 1000$ (b)

В качестве электродного материала применяется войлок нетканый «Карбопон-В-Актив-200-65А» (ТУ ВУ 400 031 289.104-2013) производства Светлогорского ПО «Химволокно» (рис. 2, б). В результате наших измерений по методике с осаждением ацетона было получено оценочное значение удельной поверхности материала $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ и более.

Корпус 1 опреснителя выполнен из полипропилена, внутренним объемом ~ 100 л (рис. 3). Электрод 2 уложен в корпус в виде гармошки. Для изготовления составного электрода используются пара лент войлока по 20 м шириной 0,6 м. Войлочные ленты разделяются между собой водопроницаемым сепаратором. Сепаратор изготавливается из полимерной ткани (синтетика полиэфир ПЭ-100 %, ГОСТ 23 432-89) длиной 21 м и шириной 0,7 м.

С обеих сторон электрода в складках гармошки располагаются токопроводящие вставки 3 размером $62 \times 16,5$ см из графлексовой фольги ГФ-Г (ТУ 5728-001-171 724-78-97). Количество вставок составляет соответственно 100–110 шт. Сквозь стенку крышки 4 проходит контакт 5 к токосъемной пластине 6. Штуцера 7 служат для прокачки жидкости снизу-вверх с целью вытеснения возможных пузырьков воздуха.

Преимуществами разработанного авторами данной статьи CDI-опреснителя можно считать относительную простоту конструкции, относительную дешевизну используемых материалов, отсутствие высоконагруженных силовых элементов. Использование коррозионностойких материалов и надежность схемы укладки электродов позволяют рассчитывать на долговременную надежную работу данного оборудования.

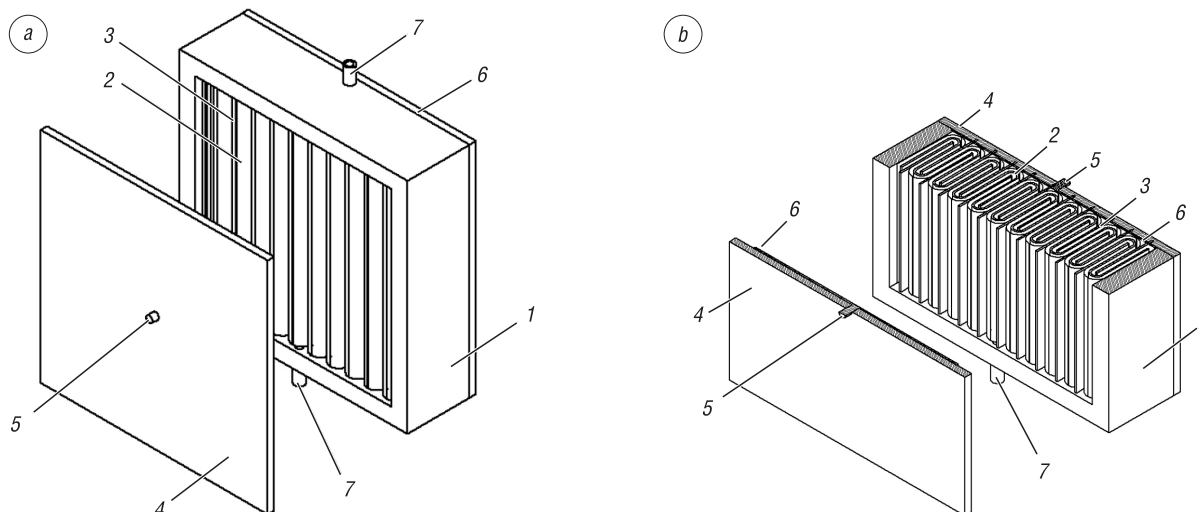


Рис. 3. CDI-опреснитель с отстыкованной крышкой (а) и схема укладки электродов в корпусе опреснителя (b): 1 – корпус, 2 – составной электрод, 3 – токопроводящие вставки, 4 – крышка, 5 – контакт, 6 – токосъемная пластина, 7 – штуцер

Fig. 3. CDI desalination unit with lid undocked (a) and layout of electrodes in the desalination unit (b): 1 – case, 2 – electrode laying, 3 – conductive inserts, 4 – cover, 5 – contact, 6 – current collector plate, 7 – fitting

Характеристики установки в режимах зарядки и разряда. В экспериментах с помощью управляющего компьютера на источнике питания задавались значения рабочего напряжения 1,4 В или 1,6 В. При этом напряжение на электродных контактах 5 (рис. 4, а) не являлось фиксированным, а изменялось по мере зарядки ввиду нелинейной нагрузочной характеристики источника питания.

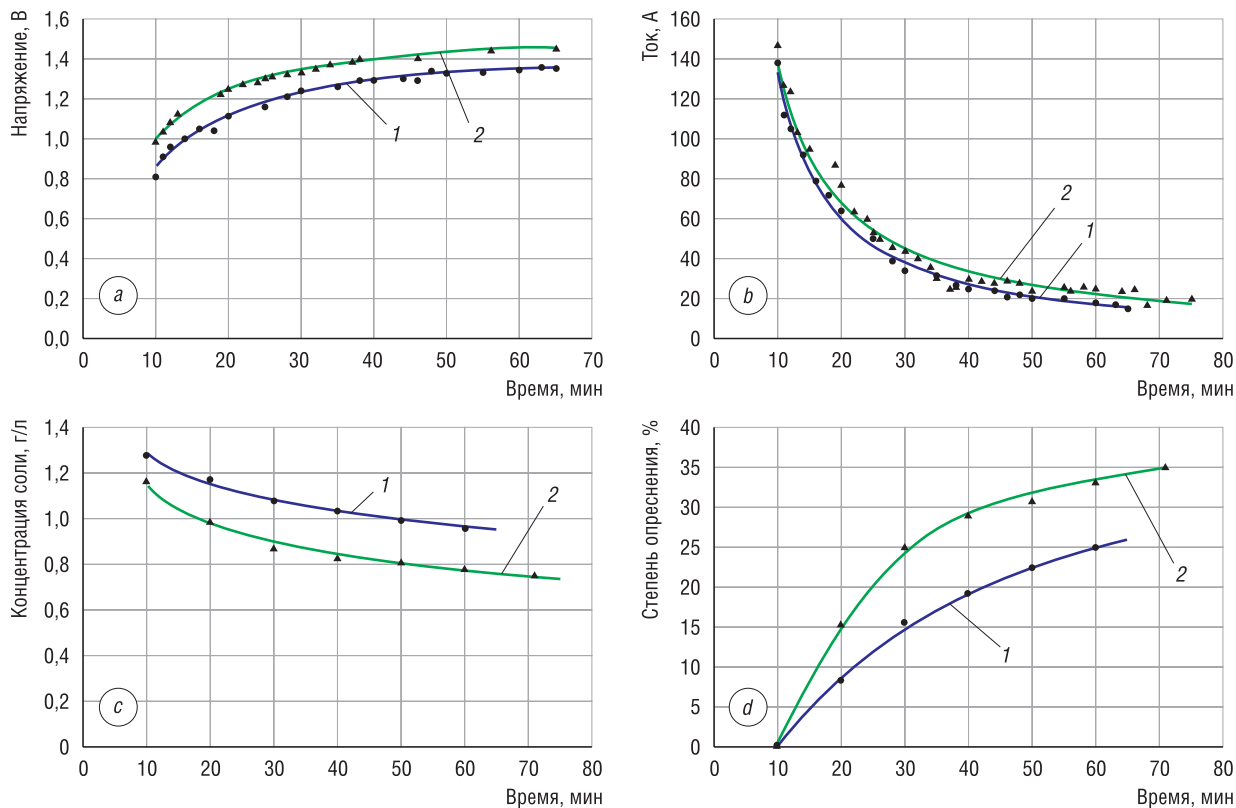


Рис. 4. Зарядные процессы в CDI-опреснителе. Напряжение (а) и ток (b) на наружных электродах от времени; солёность раствора (с) и степень опреснения (d) от времени; установленное напряжение зарядки: 1 – 1,4 В, 2 – 1,6 В

Fig. 4. Charge characteristics. Voltage (a) and current (b) on the outer electrodes of time; salinity of the solution (c) and the degree of desalination (d) versus time; set charging voltage: 1 – 1.4 V, 2 – 1.6 V

Известно, что режим зарядки существенно влияет на величину тока (рис. 4, *b*) и, следовательно, на величину перенесенного за цикл заряда. Ограничение на работоспособность CDI-опреснителя накладывает величина накопленного на электродах заряда, при превышении которого кулоновские силы снижают возможности дрейфового перемещения ионов в растворе. Так, при среднем токе ~ 50 А в течение получасового цикла работы на электродах произойдет осаждение массы соли $G = Q \cdot \mu / (e \cdot N_A) \sim 50$ г. При величине удельной поверхности углеродного материала «Карбопон-В-Актив-200-65А» ~ 1000 м²/г и общей массе смонтированных в ячейку опреснителя электродов ~ 3 кг имеем в среднем на поверхности углеродного материала площадью 1 см² осадок массой $\sim 1,7 \cdot 10^{-9}$ г. Это соответствует осаждению $1,7 \cdot 10^{11}$ штук Na- и Cl-атомов, или, при типичной оценке диаметра атомов величиной $\sim 10^{-8}$ см, толщине менее одного атомарного слоя.

Концентрация соли в наших экспериментах определялась измерителем-плотномером Anton Paar DMA 5000M. Проводимость раствора контролировалась кондуктометром Orion ThermoScientific A321.

На рис. 4, *c* видно, что удаление соли с ростом величины тока проходит эффективнее. Степень опреснения, рассчитываемая как отношение количества извлеченной соли к исходной, содержащейся в растворе, также демонстрирует лучшие результаты при большем токе (рис. 4, *d*). Например, рабочему периоду 30 мин соответствует величина степени опреснения ~ 20 % при напряжении 1,4 В и ~ 30 % в режиме 1,6 В.

На разрядные характеристики CDI-опреснителя влияет абсолютная величина накопленного заряда, которая зависит не только от предыстории режимов зарядного тока и напряжения, но и от продолжительности цикла зарядки.

При коротком замыкании электродов зависимость для тока от времени имеет характерный вид обратной экспоненты (рис. 5, *b*).

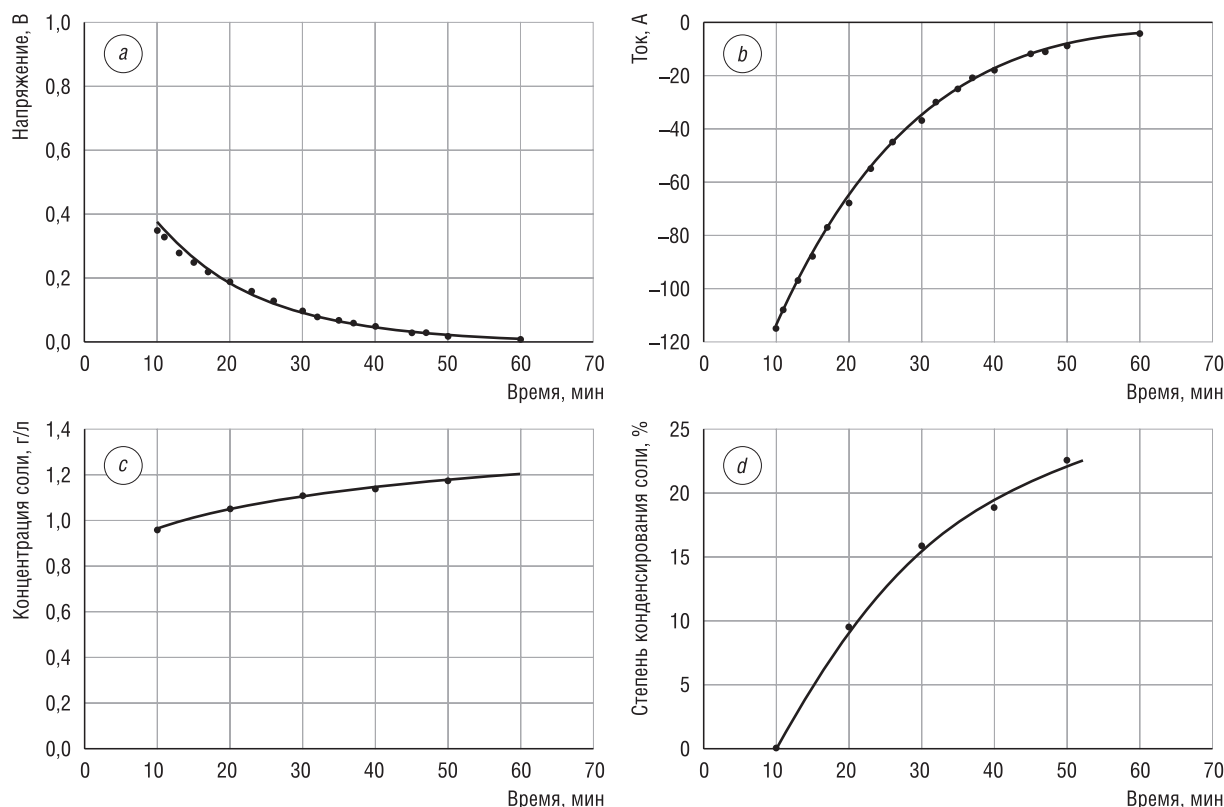


Рис. 5. Разрядные характеристики CDI-опреснителя: зависимость напряжения на наружных электродах (*a*) и тока разряда в режиме короткого замыкания электродов (*b*) от времени; содержание соли (*c*) и степень ее концентрации в удаляемом растворе (*d*)

Fig. 5. Discharge characteristics of a CDI desalination plant: time dependence of the voltage on the external electrodes (*a*) and the discharge current in the short circuit mode of the electrodes (*b*); salt content (*c*) and its concentration in the solution to be removed (*d*)

Ввиду наличия в цепи разряда реле, имеющего малое, но конечное значение электрического сопротивления, напряжение на внешних электродах опреснителя отлично от нуля и постепенно спадает по абсолютной величине по мере разряда (рис. 5, *a*).

В процессе десалинизации происходит изменение солености. Концентрация соли в отбираемых пробах конденсата по мере опреснения увеличивается (рис. 5, *c*). Степень концентрирования соли в конденсате, рассчитываемая как отношение количества добавленной соли к исходной соли в растворе, соответственно растет (рис. 5, *d*). В течение периода 30 мин достигается величина $\sim 15\%$ от начального значения и более.

Как видно, степень концентрирования при разряде (рис. 5, *d*) достаточно хорошо соответствует степени опреснения в цикле зарядки (см. рис. 4, *d*).

Саморазряд CDI-опреснителя. На эффективность опреснителя влияют процессы саморазрядки за счет частичной рекомбинации ионов соли в течение периода выдержки. Как можно видеть на рис. 6, CDI-опреснитель с выбранным материалом сепаратора демонстрирует достаточно высокую устойчивость к саморазряду в течение характерных значений времени циклирования: падение напряжения за 30 мин составило $\sim 0,15$ В.

Перестроение графика $U(t)$ в полулогарифмические координаты показывает практически линейную зависимость по закону $\ln U = -0,004 \cdot t + 1,3043$. Тем самым характерное время снижения напряжения в e раз (e – основание натурального логарифма) за счет саморазряда составит величину $\Delta t = 1/0,004 \sim 250$ мин, что существенно превышает выбранную получасовую продолжительность периода циклирования и обеспечивает высокую эффективность опреснения.

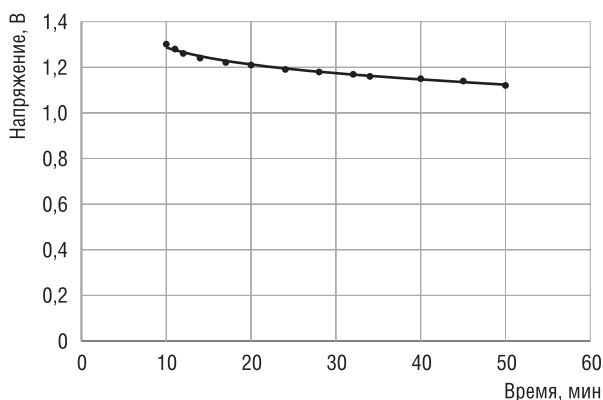


Рис. 6. Зависимость напряжения на электродах в процессе саморазряда от времени выдержки

Fig. 6. Dependence of the voltage on the electrodes in the process of self-discharge from the exposure time

Коррекция рабочего напряжения опреснителя за счет измерения потенциала на внутренних электродах. В ходе проведенных исследований установлено, что зависимость силы тока через CDI-ячейку от продолжительности десалинизации спадающая (рис. 7, *a*). Напряжение на наружных контактах ячейки оказывается не строго постоянным (рис. 7, *b*, кривая 1) в силу, в частности, нелинейной характеристики источника питания. Электрическое сопротивление токоподводов, проходящих сквозь крышки, составляет 0,01 Ом и более. Поэтому, несмотря на относительно высокое напряжение на источнике 1,4 В, в рабочей зоне электродов потенциал оказывается гораздо ниже и изменяется во времени.

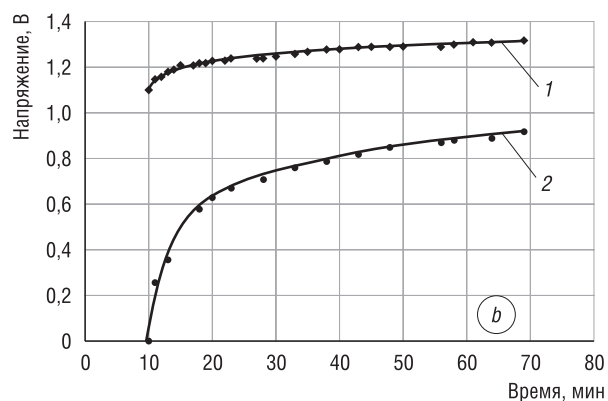
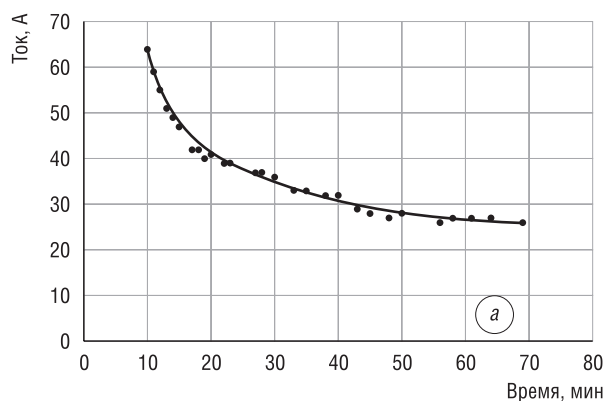


Рис. 7. Ток через CDI-опреснитель в период проведения измерений напряжения (*a*) и напряжение на контактах (*b*): 1 – снаружи корпуса CDI-опреснителя, 2 – на внутренних рабочих электродах

Fig. 7. Current through the CDI-desalination plant during the voltage measurement period (*a*) and voltage at the contacts (*b*): 1 – contacts outside the desalination plant body, 2 – contacts at the internal working electrodes

Известно, что измерение реального напряжения на рабочих электродах возможно в момент кратковременного отключения электропитания [15], что реализовано на рассматриваемом в данной работе опреснителе. При режиме на источнике питания 1,4 В зарегистрированное данным способом напряжение на электродах, находящихся внутри корпуса опреснителя в контакте с электролитом, не превышало 1 В, и тем более границу электролиза 1,2 В (рис. 7, *b*, кривая 2).

Описанная процедура позволяет при необходимости корректировать напряжение на электродах в рабочей зоне, а в итоге сократить время цикла зарядки, например, до ~10 мин, что существенно повышает производительность.

Режим разряда с наложением импульсов напряжения обратной полярности на электроды. Применение данного режима позволяет эффективно сократить время разряда. Разряд в режиме короткого замыкания (КЗ) происходит по зависимости обратной экспоненты (рис. 8, штриховая линия). Как видно, для рассматриваемой CDI-ячейки снижение величины тока на порядок происходит за 30–35 мин.

В случае наложения импульсов обратного напряжения величина остаточного тока уменьшается практически по линейной зависимости (рис. 10, штрихпунктирная линия). Время десятикратного снижения величины тока составляет ~ 15 мин, то есть уменьшается вдвое по сравнению с режимом КЗ.

Более подробно представленный механизм сокращения времени цикла разряда описан в [11].

Энергетические потери при зарядке CDI-опреснителя. Зависимость тока от времени $I(t)$ из рис. 5 при разряде опреснителя подчиняется экспоненциальному закону и после переключения в полулогарифмические координаты « $\ln I - t$ » вырождается в прямую линию 2 (рис. 9). В то же время для зарядной зависимости $I(t)$ по рис. 4 видно, что на графике в полулогарифмических координатах линия 1 существенно отличается от прямой (рис. 9).

Тем самым за характерный период циклирования не удается полностью осуществить зарядку электрической емкости CDI-опреснителя. Отмеченная техническая особенность может иметь принципиальный неустранимый характер для зарядных процессов.

Физической причиной непрекращающегося при зарядке тока может являться размывание образующегося у поверхности электродов двойного электрического слоя (ДЭС) тепловым движением ионов [2–4].

Действительно, при осаждении из раствора электролита при концентрации соли NaCl 1 г/л из объема 100 л в цикле 30 мин проходит перенос заряда $Q = 165$ кКл средним током ~ 60 А (см. рис. 4, *b*). Накопленный заряд Q оказывается преимущественно сосредоточенным в пределах адсорбционного подслоя ДЭС (слоя Гельмгольца) толщиной δ , равной радиусу потенциалопределяющих ионов

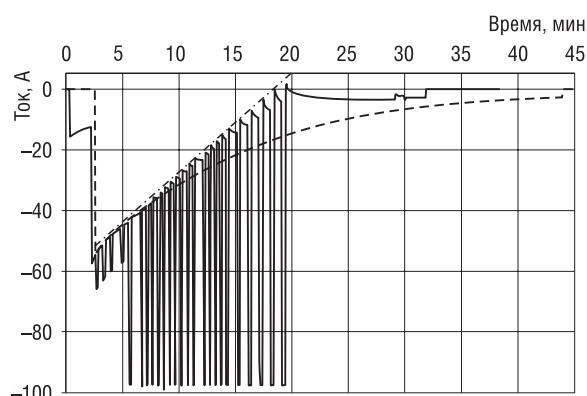


Рис. 8. Зависимость тока разряда CDI-опреснителя от времени: штриховая линия – режим разряда при коротком замыкании; сплошная линия – разряд при наложении импульсов обратного напряжения; штрихпунктирная линия – остаточный разрядный ток через ячейку

Fig. 8. Dependence of the discharge current of the CDI-desalination plant on time: the dashed line is the short circuit discharge mode, the solid line is a discharge when imposing reverse voltage pulses; dash-dotted line – residual discharge current through the cell

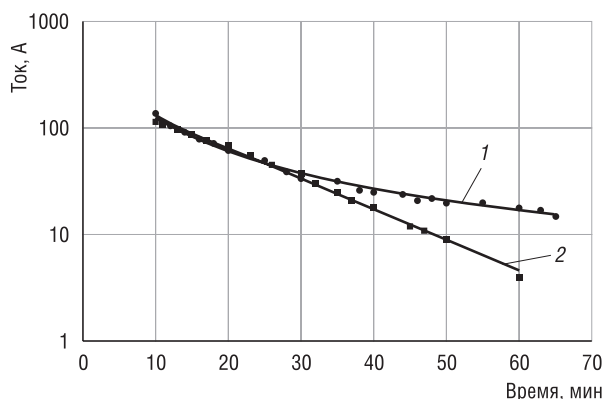


Рис. 9. Зависимость тока зарядки (1) и разряда (2) CDI-опреснителя от времени в полулогарифмических координатах

Fig. 9. Dependence of the charging current (1) and discharge (2) of the CDI desalination plant in semi-logarithmic coordinates

в несольватированном состоянии. Приняв радиус ионов и соответственно равную ему по порядку величины толщину слоя $\delta \sim 10^{-8}$ см, можно оценить плотность заряда в слое площадью S как пропорциональную $Q/(\delta \cdot S)$.

В то же время радиус Дебая, соответствующий глубине подвижного диффузионного подслоя ДЭС (слой Гуи), для наших условий с концентрацией соли $C = 1$ г/л (0,017 моль/л) составит величину $r_D = 3 \cdot 10^{-8} \cdot C^{0,5} = 0,23 \cdot 10^{-6}$ м. При условии падения потенциала и концентрации ионов в диффузионном слое на расстоянии r_D в e раз можно оценить величину заряда в диффузионном слое как $Q_D \sim Q \cdot (r_D \cdot S)/(\delta \cdot S)$. Тогда для тока I_D , требуемого для поддержания распадающегося диффузионного слоя, можно получить оценку $I_D \sim Q/T \cdot r_D/\delta \cdot 1/e$, где T – продолжительность цикла зарядки. Для примененного получасового цикла величина $I_D \sim 12$ А. Это значение совпадает по порядку величины с наблюдаемым в эксперименте остаточным током, что подтверждает распад диффузионного подслоя в качестве физической причины явления, и обуславливает необходимость подвода энергии для стационарного поддержания ДЭС.

Критерий электрохимического подобия при CDI-процессах. Параметром, обобщающим действие геометрических и электрохимических факторов на распределение тока для различных электрохимических устройств, в частности гальванического назначения, как известно, является критерий электрохимического подобия $\Xi = \chi(\partial E/\partial i)L$, где χ – удельная электропроводность электролита, $\partial E/\partial i$ – поляризуемость, L – определяющий геометрический размер системы.

При определении критерия Ξ в случае CDI-опреснителя в качестве геометрического размера системы приемлемо взять зазор между электродами. Величина промежутка в конструкции опреснителя «flow through electrodes» определяется в основном толщиной сепаратора L , равной 0,1–1,0 мм, в то время как для типичных установок гальванического назначения $L \sim 1$ –100 см. Высокое значение параметра Ξ для геометрии CDI-опреснителя свидетельствует об удовлетворительной однородности межэлектродных процессов, например, для распределения тока вдоль поверхности электродов.

Энергетические характеристики CDI-опреснителя. При анализе работы опреснительной ячейки возможно построить вольт-кулоновскую характеристику (рис. 10, *b*), для которой значения заряда Q получаются интегрированием тока по времени из токовой зависимости (рис. 10, *a*).

Площадь внутри замкнутой кривой V – Q имеет физический смысл энергопотребления за цикл работы.

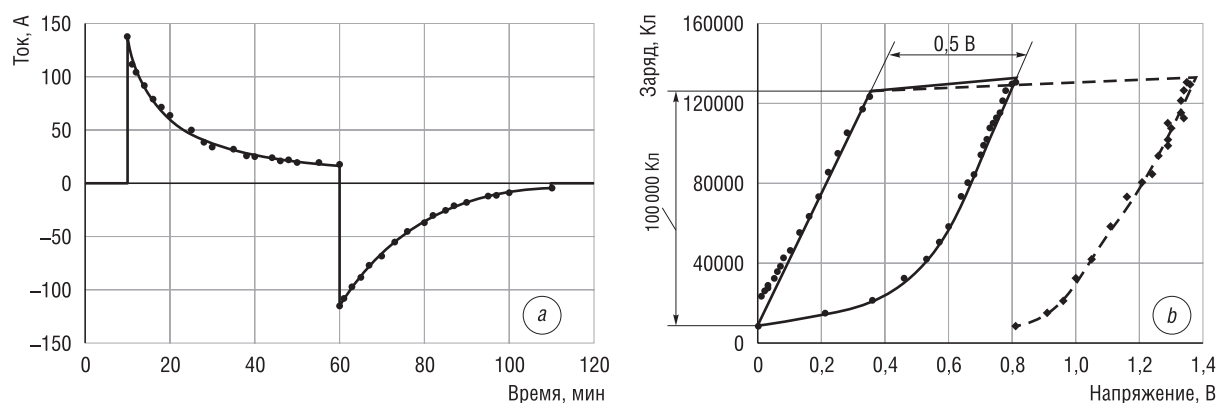


Рис. 10. Ток через CDI-ячейку в опреснительном цикле зарядка–разряд (*a*) и вольт-кулоновские V – Q характеристики (*b*) для случаев напряжения на рабочих электродах (сплошная линия) и на внешних контактах (штриховая)

Fig. 10. Current through the CDI cell in the desalination charge-discharge cycle (*a*) and Volt-Coulomb V – Q characteristics (*b*) for cases of voltage on the working electrodes (solid line) and on external contacts (dashed)

Как видно, энергозатраты в соответствии с напряжением на внутренних рабочих электродах (рис. 7, *b*, кривая 2) образует практически замкнутую кривую. Площадь внутри кривой соответствует энергозатратам за цикл ($0,5 \text{ В} \cdot 100 \text{ кКл}$) ~ 50 кДж.

При этом кривая напряжения на внешних контактах указывает на сравнимые по величине потери на токопроводах CDI-ячейки, для снижения которых требуется минимизировать электрическое сопротивление проводников.

Энергетические характеристики при работе опреснителя можно оценить из экспериментально полученных данных. По площади под кривой разрядного тока (см. рис. 5, *b*) определялась величина перенесенного в цикле заряда.

В прокачиваемом солевом растворе объемом 90 л с концентрацией 1,3 г/л содержится ~ 120 г соли. Среднее значение разрядного тока за цикл 30 мин равно ~ 50 А. Перенесенный заряд составил $Q = I \cdot t \sim 90$ кКл. Этому заряду соответствует масса сорбированной на электродах соли $G = Q \cdot \mu / (e \cdot N_A) \sim 50$ г, или ~ 40 % от общего содержавшегося в CDI-ячейке количества.

Исходя из величины заряда Q (~ 90 кКл) и напряжения U (~ 1 В) в конце зарядки оценивалась емкость CDI-ячейки как $C = Q/U \sim 90\,000$ Ф. Для площади листов электродов «Карбопон-В-Актив-200-65А» $S = 24$ м² и объема ячейки $V \sim 100$ дм³ удельная емкость составила соответственно $C_S \sim 3700$ Ф/м² и $C_V \sim 900$ Ф/дм³, что свидетельствует о достаточно оптимальном выборе компоновки электродов.

Эффективность схемы обессоливания определяется сравнением с реально измеренной соленостью раствора. Содержание соли за получасовой цикл при задаваемом напряжении 1,4 В снизилось с 1,3 до 1,0 г/л (см. рис. 5, *c*). Тем самым количество реально удаленной соли из прокачанного объема 90 л составило ~ 25 г (см. рис. 5, *d*).

Разницу в количестве соли, сорбированной на электродах и удаленной потоком, можно объяснить относительно продолжительным временем (10–20 мин) выдавливания опресненной жидкости подаваемой исходной водой, что приводило к диффузионному перемешиванию границы между вытесняемой и вытесняющей порциями.

При получасовых циклах зарядки и разряда и напряжении на рабочих электродах до 1 В (см. рис. 7) энергозатраты при среднем токе 50 А составили ~ 25 Вт·ч. Тем самым удельное энергопотребление в течение часа равнялось ~ 1 Вт·ч на 1 г удаленной соли. За счет режима рекуперации энергии этот параметр может быть дополнительно уменьшен.

При производственной эксплуатации реального CDI-опреснителя нужно учесть затраты энергии на работу перекачивающих насосов, потери в коммуникационных устройствах и электропроводах и т. д., при этом полное энергопотребление оказывается близким к серийному процессу обессоливания. Например, на заводе фирмы ESTPURE при 75 % степени обессоливания от уровня начальной концентрации солей 1 г/л затраты энергии составляют ~ 1 кВт·ч на 1 т исходного раствора, или около 1,3 Вт·ч на 1 г удаленной соли [16].

Эффективность разработанной конструкции опреснителя подтверждена следующими патентами: патент РБ №22003 «Опреснитель» (авторы – И. В. Рязанов, А. С. Жданок, С. В. Шушков); патент РБ №22006 «Опреснитель соленой воды» (авторы – С. А. Жданок, А. С. Жданок); патент РБ №22007 «Опреснитель соленой воды» (авторы – С. А. Жданок, А. С. Жданок, И. В. Рязанов, С. В. Шушков); патент РБ №22637 «Способ опреснения воды посредством опреснителя с емкостными пористыми электродами» (авторы – С. А. Жданок, А. Г. Червяк, С. В. Шушков, Заид С. Альотаиби, Ясин Г. Альхарби).

Заключение. В результате проведенных исследований установлены основные электрофизические характеристики разработанного CDI-опреснителя. Сформулированы возможные технологические пути дальнейшего повышения эффективности при долгосрочной эксплуатации установки. Реализованы различные режимы работы опреснителя на принципе проходного суперконденсатора, направленные на повышение его производительности.

Путем учета реального напряжения на рабочих электродах внутри CDI-ячейки увеличена величина заряда, переносимого в цикле. Разрядный период при циклировании удастся сократить в несколько раз методом приложения к электродам опреснителя импульсов напряжения обратной полярности.

Инженерное применение указанных режимов позволяет увеличить количество удаляемой соли в несколько раз. В предложенной конструкции разработанный CDI-опреснитель воды показал возможность удаления за час 20–30 г соли из 100 л порции воды с начальной концентрацией 1–5 г соли типа NaCl на 1 л.

Энергетические параметры опреснителя близки к промышленному уровню, и составляют около 1 Вт·ч на 1 г извлеченной соли.

Опреснитель рассчитан на надежную и продолжительную производственную эксплуатацию ввиду использования при его изготовлении серийно выпускаемых и коррозионностойких материалов, а также отсутствия высоконагруженных силовых элементов и надежности схемы укладки электродов.

Список использованных источников

1. Уразаев, В. Обзор методов очистки воды / В. Уразаев // Технологии в электронной промышленности. – 2007. – №2. – С. 72–79.
2. Capacitive Deionization – defining a class of desalination technologies [Electronic resource] / P.M. Biesheuvel [et al.]. – Mode of access: <https://arxiv.org/abs/1709.05925> – Date of access: 10.08.2019.
3. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization / S. Porada [et al.] // Progress Mater. Sci. – 2013. – Vol. 58, iss. 8. – P. 1388–1442. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
4. Water desalination *via* capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? / M. E. Suss [et al.] // Energy Environ. Sci. – 2015. – Vol. 8, iss. 8. – P. 2296–2319. <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE00519A>
5. Елецкий, А. В. Нанокристаллические материалы: физико-химические и эксплуатационные свойства, методы синтеза, энергетические применения / А. В. Елецкий, В. Ю. Цицерман, Г. А. Кобзев // Теплофизика высоких температур. – 2015. – Т. 53, №1. – С. 117–140. <https://doi.org/10.1134/S0018151X15010034>
6. Nanostructured carbon for energy storage and conversion / S.L. Candelaria [et al.] // Nano Energy. – 2012. – Vol. 1, iss. 2. – P. 195–220. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.006>
7. Михалин, А. А. Исследование емкостных и электрокинетических свойств электродов на основе высокодисперсного углерода применительно к их использованию в суперконденсаторах и для емкостной деионизации воды: дис. ... канд. хим. наук / А. А. Михалин. – М., 2013. – 164 л.
8. Перспективные углеродные материалы для суперконденсаторов / А. Ю. Рычагов [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2012. – Т. 12, №4. – С. 167–180.
9. Kim, T. Low Energy Desalination Using Battery Electrode Deionization / T. Kim, C.A. Gorski, B.E. Logan // Environ. Sci. Technol. Lett. – 2017. – Vol. 4, iss. 10. – P. 444–449. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00392>
10. Desalination of brackish water using capacitive deionization (CDI) technology / F. Ahmada [et al.] // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Vol. 57, iss. 17. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1037357>
11. Метод сокращения времени десалинизации в проточном CDI-опреснителе / А. С. Жданок [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. – 2018. – Т. 63, №4. – С. 444–454. <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-4-444-454>
12. Resistance identification and rational process design in Capacitive Deionization / J.E. Dykstra [et al.] // Water Research. – 2016. – Vol. 88. – P. 358–370. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.006>
13. Characterization of Resistances of a Capacitive Deionization System / Yatian Qu [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 49, iss. 16. – P. 9699–9706. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02542>
14. Optimum Peak Current Hysteresis Control for Energy Recovering Converter in CDI Desalination / A.M. Pernia [et al.] // Energies. – 2014. – Vol. 7, iss. 6. – P. 3823–3839. <https://doi.org/10.3390/en7063823>
15. Астафьев, Е. А. Производство и поставка приборов для электрохимических исследований [Электронный ресурс] / Е. А. Астафьев. – Режим доступа: <https://docplayer.ru/31816395-Chto-takoe-potenciostat-i-kak-im-pravilno-polzovatsya.html> – Дата доступа: 06.11.2019.
16. Estpure: Water is the source of life [Electronic resource]. – Mode of access: <http://www.estpure.com/index.php/zbtz.html> – Date of access: 10.08.2019.

References

1. Urazaev V. Review of water purification methods. *Tekhnologii v elektronnoi promyshlennosti = Technologies in the Electronics Industry*, 2007, no. 2, pp. 72–79 (in Russian).
2. Biesheuvel P. M., Bazant M. Z., Cusick R. D., Hatton T. A., Hatzell K. B., Hatzell M. C., Liang P., Lin S., Porada S., Santiago J. G., Smith K. C., Stadermann M., Su X., Sun X., Waite T. D., Van der Wal A., Yoon J., Zhao R., Zou L., Suss M. E. *Capacitive Deionization – defining a class of desalination technologies*. 2017. Available at: <https://arxiv.org/abs/1709.05925> (accessed 10 August 2019).
3. Porada S., Zhao R., Wal A. van der, Presser V., Biesheuvel P. M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. *Progress in Materials Science*, 2013, vol. 58, iss. 8, pp. 1388–1442. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
4. Suss M. E., Porada S., Sun X., Biesheuvel P. M., Yoon J., Presser V. Water desalination *via* capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? *Energy & Environmental Science*, 2015, vol. 8, iss. 8, pp. 2296–2319. <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE00519A>
5. Eletskiy A. V., Zitserman V. Y., Kobzev G. A. Nanocarbon materials: Physical-chemical and performance properties, synthesis methods, and energy applications. *High Temperature*, 2015, vol. 53, no. 1, pp. 130–150 (in Russian). <https://doi.org/10.1134/S0018151X15010034>

6. Candelaria S. L., Yuyan Shaob, Zhouc Wei, Lib Xiaolin, Xiao Jie, Zhangb Ji-Guang, Wang Yong, Li Jun, Lic Jinghong, Cao Guozhong. Nanostructured carbon for energy storage and conversion. *Nano Energy*, 2012, vol. 1, no. 2, pp. 195–220. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.11.006>
7. Mikhailin A. A. *Research of Capacitive and Electrokinetic Properties of Electrodes Based on Highly Dispersed Carbon as Applied to Their Use in Supercapacitors and for Capacitive Deionization of Water*. Moscow, 2013. 164 p. (in Russian).
8. Rychagov A. Yu., Wolfkovich Yu. M., Vorotyntsev M.A., Kvacheva L. D., Konev D. V., Krestinin A. V., Kryazhev Yu. G., Kuznetsov V. L., Kukushkina Yu A., Mukhin V. M., Sokolov V. V., Chervonobrodov S. P. Promising carbon materials for supercapacitors. *Elektrokhimicheskaya energetika = Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 4, pp. 167–180 (in Russian).
9. Kim T., Gorski C. A., Logan B. E. Low Energy Desalination Using Battery Electrode Deionization. *Environmental Science & Technology Letters*, 2017, vol. 4, iss. 10, pp. 444–449. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00392>
10. Ahmada F., Khana S. J., Jamala Y., Kamrana H., Ahsana A., Ahmada M., Kha A. Desalination of brackish water using capacitive deionization (CDI) technology. *Desalination and Water Treatment*, 2015, vol. 57, iss. 17. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1037357>
11. Zhdanok A. S., Chervyak A. G., Shushkov S. V., Alotaibi Zaid S., Alharbi Yaseen G. Method for reducing the desalination time in a “flow-through” CDI-water clearance equipment. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya fizika-technichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Physical-technical series*, 2018, vol. 63, no. 4, pp. 444–454 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8358-2018-63-4-444-454>.
12. Dykstra J. E., Zhao R., Biesheuvel P. M., Wal A. van der. Resistance identification and rational process design in Capacitive Deionization. *Water Research*, 2016, vol. 88, pp. 358–370. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.10.006>
13. Qu Yatian, Baumann T. F., Santiago J. G., Stadermann M. Characterization of Resistances of a Capacitive Deionization System. *Environmental Science & Technology*, 2015, vol. 49, iss. 16, pp. 9699–9706. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02542>
14. Pernía A. M., Álvarez-González F. J., Díaz J., Villegas P. J., Nuño F. Optimum Peak Current Hysteresis Control for Energy Recovering Converter in CDI Desalination. *Energies*, 2014, vol. 7, no. 6, pp. 3823–3839. <https://doi.org/10.3390/en7063823>
15. Astafiev E. A. *Production and supply of devices for electrochemical research*. Available at: <https://docplayer.ru/31816395-Chto-takoe-potenciostat-i-kak-im-pravilno-polzovatsya.html> (accessed 06 November 2019) (in Russian).
16. *Estpure: Water is the source of life*. Available at: <http://www.estpure.com/index.php/zbtz.html> (accessed 10 September 2019).

Информация об авторах

Жданок Артем Сергеевич – ведущий инженер, заведующий лабораторией применения углеродных материалов, ООО «Перспективные исследования и технологии» (ул. Толбухина, 2а, а/я 166, 220012, Минск, Республика Беларусь).

Червяк Алексей Геннадьевич – научный сотрудник, ООО «Перспективные исследования и технологии» (ул. Толбухина, 2а, а/я 166, 220012, Минск, Республика Беларусь).

Матвейчик Евгений Альфредович – научный сотрудник, ООО «Перспективные исследования и технологии» (ул. Толбухина, 2а, а/я 166, 220012, Минск, Республика Беларусь).

Шушков Сергей Васильевич – научный сотрудник, ООО «Перспективные исследования и технологии» (ул. Толбухина, 2а, а/я 166, 220012, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Artem S. Zhdanok – Leading Engineer, Head of the Laboratory of Carbon Materials Application, “Advanced Research and Technology” LLC (P.O. box 166, 2a, Tolbukhin Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus).

Aliaksei G. Charviak – Researcher, “Advanced Research and Technology” LLC (P.O. box 166, 2a, Tolbukhin Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus).

Yauheni A. Matveichyk – Researcher, “Advanced Research and Technology” LLC (P.O. box 166, 2a, Tolbukhin Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus).

Sergey V. Shushkov – Researcher, “Advanced Research and Technology” LLC (P.O. box 166, 2a, Tolbukhin Str., 220012, Minsk, Republic of Belarus).