



# 流动电极电容去离子技术研究进展

雍天智<sup>1,2,3</sup>, 李 阳<sup>1,2,3</sup>, 陆建刚<sup>1,2,3</sup>, 林若昀<sup>1,2,3</sup>, 吴俊升<sup>1,2,3</sup>, 左晓俊<sup>1,2,3</sup>

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏南京 210044;

2. 江苏省大气环境监测与污染控制重点实验室, 江苏南京 210044;

3. 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏南京 210044)

**[摘要]** 具有低成本、低能耗、高效率优势的电容去离子技术(CDI)是缓解水危机的有效手段。流动电极电容去离子技术(FCDI)通过将流动电极和离子交换膜耦合,可弥补传统 CDI 技术吸附能力有限、无法长期连续运行的技术瓶颈。经过近十年的广泛研究,FCDI 技术在理论研究、材料开发和工程应用上取得了积极进展,展现出了良好的应用前景。对 FCDI 技术进行了系统综述,介绍了其发展历程及运行原理,并从装置构型、运行模式、材料创新和参数影响等方面深入分析了影响脱盐性能的关键因素,指出提升脱盐性能的优化策略。此外,总结了 FCDI 技术在水体脱盐、水污染治理及资源化、能源回收等领域的应用现状,评价了该技术的经济性和实用性,最后提出 FCDI 技术未来可行的发展方向。

**[关键词]** 流动电极电容去离子;系统优化;脱盐;废水资源化

**[中图分类号]** O646.5;P747 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2023)01-0017-09

## Research progress of flow-electrode capacitive deionization technology

YONG Tianzhi<sup>1,2,3</sup>, LI Yang<sup>1,2,3</sup>, LU Jian'gang<sup>1,2,3</sup>, LIN Ruoyun<sup>1,2,3</sup>, WU Junsheng<sup>1,2,3</sup>, ZUO Xiaojun<sup>1,2,3</sup>

(1. School of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing 210044, China; 2. Jiangsu Key Laboratory of Atmospheric Environment Monitoring and Pollution Control, Nanjing 210044, China; 3. Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, China)

**Abstract:** Capacitive deionization (CDI) technology, with low cost, low energy consumption and high efficiency, is an effective method to alleviate the water crisis. Flow-electrode capacitive deionization (FCDI) technology coupled with the flowable electrode and ion exchange membrane can effectively address the technical bottleneck of traditional CDI technology, including limited adsorption capacity and discontinuous operation. Over the past ten years, FCDI technology has been actively explored in terms of theoretical research, material development and engineering application, and has shown excellent application potential. Herein, this paper systematically reviewed the research progress of FCDI technology. The development history and its involved mechanism was firstly introduced. Then, the optimization method of FCDI system was analyzed in depth from several key factors, including device configuration, operation mode, material innovation and parameter influence. Furthermore, special attention has been paid to the representative applications in different fields, and the economy and practicability was evaluated. Finally, a conclusion of the review and subsequently, perspectives are given for possible research directions.

**Key words:** flow-electrode capacitive deionization; system optimization; desalination; resource utilization

水资源短缺和水环境污染导致的水危机已成为 21 世纪人类面临的重大挑战之一,而海水和苦咸水

淡化脱盐是缓解水危机的有效途径<sup>[1-2]</sup>。电容去离子(Capacitive deionization, CDI)是近年来新兴的脱

**[基金项目]** 江苏省自然科学基金(BK20190784)

盐技术,其原理是基于 H. V. HELMHOLTZ<sup>[3]</sup>提出的双电层理论,即多孔碳电极与溶液两相之间施加一个电压使其存在电荷差,电荷差会自发地进行电荷补偿至两相总电荷为 0,完成离子吸附过程;将电极反接或短接后,吸附离子脱离多孔碳表面的双电层回到溶液中,完成脱附再生过程。与热法蒸馏、反渗透和电渗析等传统脱盐技术相比,CDI 技术具有低成本、低能耗、高效率等优势<sup>[4-5]</sup>。然而,CDI 技术中电极材料的吸附能力有限,运行时存在脱附过程导致系统无法长期连续运行,这制约了 CDI 技术在处理高浓度盐水领域的应用。

为解决上述不足,流动电极电容去离子(Flow-electrode capacitive deionization, FCDI)技术应运而生<sup>[6]</sup>。FCDI 技术以流动电极代替固定电极吸附水中离子,在运行过程中电极悬浮液不断循环流动并在电极室外脱附再生,因此可以实现脱盐性能的提高和系统的长期连续运行。近年来,FCDI 领域的研究热度不断上升,以“flow-electrode capacitive deionization”为关键词在 Web of Science 中搜索可以发现论文发表数量和被引频次均逐年递增(截止至 2021 年 11 月)(图 1)。研究者们从基本运行机理、装置构型设计、电极材料开发和潜在应用拓展等方面开展了大量工作,研究展示了 FCDI 技术在水处理领域的良好应用前景。笔者对 FCDI 技术进行了系统的综述,主要介绍 FCDI 技术发展历程及运行原理,分析影响其脱盐性能的关键因素,回顾近年来在不同领域的应用现状,结合其优势,提出未来可行的发展方向。

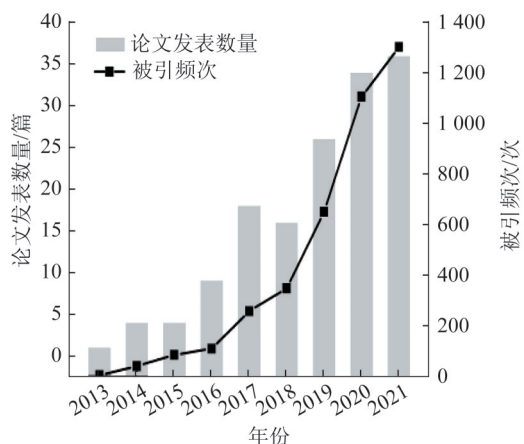


图1 Web of Science 中关于 FCDI 技术的科研论文发表情况

Fig. 1 Publications of FCDI technology in web of science

## 1 FCDI 技术的发展历程及运行原理

自 20 世纪 60 年代以来,CDI 技术被广泛研究并应用于脱盐领域,但是其在吸附过程中常会产生共离子效应从而导致电荷效率的下降。J. B. LEE 等<sup>[7]</sup>在 2006 年提出膜电容去离子(Membrane capacitive deionization, MCDI)技术,通过在 CDI 装置的电极表面增加阴阳离子交换膜以避免共离子效应。然而,无论是 CDI 技术还是 MCDI 技术,它们的脱盐性能仍然受制于固定电极有限的吸附能力,这使得其仅适用于中低浓度盐水淡化。此外,由于固定电极吸附饱和后需要额外的脱附过程,系统也无法实现长期的连续运行。基于此,S. I. JEON 等<sup>[8]</sup>在 2013 年将“流动电极”这一概念引入到 CDI 技术中,构建了能够用于高浓度盐水淡化的 FCDI 技术。其运行原理:通过在集流板内侧雕刻出蛇形流道并于表面覆上离子交换膜,可将系统分为两个电极腔室和一个脱盐腔室;由活性材料制备而成的碳流动电极液在电极腔室不断循环流动,通过电场的作用将阴阳离子以双电层形式储存在电极液中的碳材料表面,从而完成吸附过程。在这个过程中除了电容吸附外,使用离子交换膜而产生的电渗析效应也起着重要的作用<sup>[9]</sup>。电极材料在离开电极区域后,受静电力吸附的阴阳离子被释放使得电极液重新回到电中性,完成脱附过程。

FCDI 技术的发展包括理论研究、材料开发和工程应用三个方面(图 2)。在理论研究方面,普遍认为 FCDI 技术的运行机理仍然是“双电层”理论。但与 CDI 技术不同的是,FCDI 过程中电荷传输过程是十分复杂的,为此大量的实验和模型研究深入描述了 FCDI 系统中的电荷传输过程(包括电子转移和离子迁移),从而解释其运行机理<sup>[10]</sup>。研究者们还从系统构型配置设计<sup>[11]</sup>、能量以及水回收率评估<sup>[12-13]</sup>方面进行研究,为 FCDI 的发展提供了可靠的工程理论。与此同时,电极材料开发也是 FCDI 技术发展不可或缺的一部分。这类研究多侧重于新材料的研发和电极制备工艺的改进,以提高流动电极的电荷传输能力和流体特性。随着理论的完善和系统的优化,FCDI 技术的脱盐性能不断得到改善,其应用前景愈发明朗。尽管水体脱盐是 FCDI 技术的主要应用领域,但是其在资源回收和

水污染治理等领域也得到了拓展,展现了良好的应用前景<sup>[14-15]</sup>。

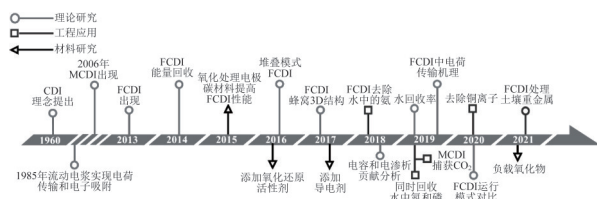


图2 FCDI技术的发展历程

Fig. 2 Development process of FCDI technology

## 2 FCDI装置设计及运行

典型的FCDI组件主要包括集流体、离子交换膜和垫片,按照一定的排列顺序固定而成(图3)。在此基础上,研究者们从元件选材、构型设计和运行模式等各方面进行调整,以期得到性能更好的装置系统。

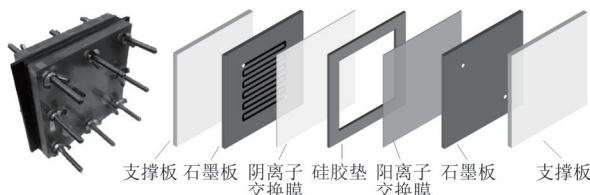


图3 典型FCDI装置及其主要组成结构

Fig. 3 Typical FCDI device and its main structure

### 2.1 集流体

集流体是FCDI组件的关键部件之一,其主要功能为引导电极液流动、给电极颗粒分配电荷以及为离子交换膜提供支撑。与CDI组件中使用的平板集流体不同,FCDI组件中使用的集流体表面通常刻有蛇形通道。理想的集流体应具备导电性强、机械强度优异、轻质、耐腐蚀和便于加工等特性。目前,石墨板是FCDI组件常用的集流体,此外研究者们也研发了一些新型集流体。Jinxing MA等<sup>[16]</sup>使用激光切割在丙烯酸板上雕刻出蛇形流道,再与石墨纸贴合制成了一种灵活轻便的集流体,其表现出了与传统石墨板集流体相当的脱盐性能。Fan YANG等<sup>[17]</sup>采用紧密放置在离子交换膜上的钛网作为集流体,使得电荷传输距离显著缩短,与常规的石墨/不锈钢板集流体相比脱盐率提高了76%。Y. CHO等<sup>[11]</sup>开发了一种3D蜂窝晶格结构的FCDI脱盐组件,是一种具有许多空心通道的多孔陶瓷组件,通过在通道处

涂覆离子交换层和石墨层,从而不需要再额外使用离子交换膜和厚重的集流体。

### 2.2 装置构型

在常规的FCDI实验研究中,通常使用S. I. JEON等<sup>[8]</sup>提出的三腔室装置构型,即两个电极腔室和一个脱盐腔室。为了提高FCDI系统的处理能力,S. C. YANG等<sup>[18]</sup>将处理系统改造成两套FCDI装置的堆叠模式,与单套装置相比仍然保留了原有的脱盐率和电流效率,但处理能力提升了5倍。Jinxing MA等<sup>[19]</sup>扩展了中间的进水单元,使用多组离子交换膜堆叠多个进水单元,结果表明使用两组离子交换膜时的处理效率最高,平均脱盐速率达到 $1.1 \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。

### 2.3 运行模式

FCDI系统的运行模式对于脱盐性能有着重要影响<sup>[20]</sup>。FCDI的运行模式主要指流动电极的流体运动方式,分为开式循环(Open cycle, OC)、隔离闭式循环(Isolated closed-cycle, ICC)、短路闭式循环(Short-circuited closed-cycle, SCC)和单循环(Single cycle, SC)(图4)。在OC模式下,流动电极液仅进入系统一次,虽然这种模式下电极容量是无限的,但是电极未再生回收,所以在经济效益上不可行。典型的ICC模式有两个独立的流动电极腔室和电极储罐,正负流动电极液在各自的电极腔室和电极储罐中循环,吸附结束后通过反转电极极性来实现电极再生。然而,ICC模式下吸附点位有限,需要周期性反转电极,且系统也较为复杂。因此,S. C. YANG等<sup>[21]</sup>提出了SCC模式,即正负流动电极溶液离开电极腔室后在同一个电极储罐中混合,通过电中和作用再释放吸附离子,同步完成电极再生。Kunyue LUO等<sup>[22]</sup>测试了不同运行方式下的FCDI脱盐性能,结果表明SCC单程模式在平均脱盐率和电荷效率等指标上优于其他运行模式,并且能够实现电极连续再生因而被认为是最优化的运行模式。为进一步优化系统,Junjun MA等<sup>[23]</sup>提出了SC模式,在该模式中两个电极腔室和单个电极液储罐相连形成一个单闭合回路,电极的吸附和脱附在同一时间发生在同一电极室内。与SCC模式相比,SC模式下的平均脱盐速率进一步提高达到 $1.13 \mu\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ,且能耗节省了50%。



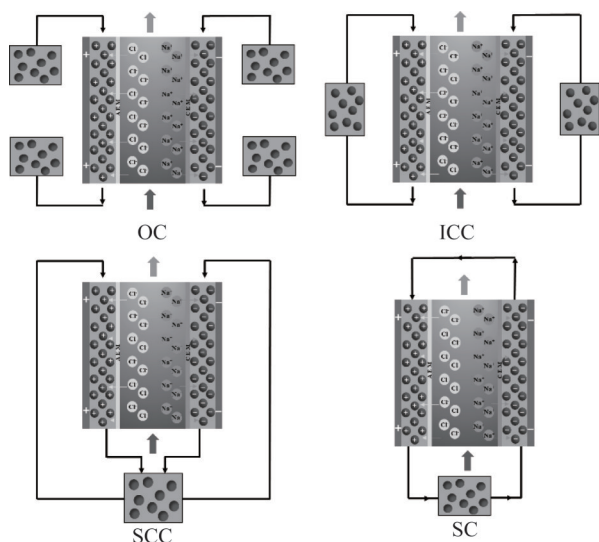


图4 FCDI的四种运行模式

Fig. 4 Different operation modes of FCDI

### 3 FCDI脱盐性能的系统优化

除了上述的装置设计及运行模式外,对流动电极材料、盐溶液浓度、外接电压、运行流速等参数进行系统优化,也会直接提升FCDI的脱盐性能。

#### 3.1 流动电极材料

流动电极是电子传输和离子吸附的核心,直接决定FCDI的脱盐性能。流动电极是由具有高比面积的活性电容颗粒、导电剂和离子电解质构成的。常用的活性材料主要是各类碳基材料,其中活性炭是目前FCDI流动电极使用最广泛的活性材料<sup>[24]</sup>。流动电极液含碳量对于FCDI的脱盐性能有着重要影响。增加含碳量可以促进活性炭颗粒与集流体以及颗粒与颗粒之间的碰撞,从而强化电荷传输过程<sup>[25]</sup>。但是流动电极液含碳量也不宜过高,过高会增加流动电极液黏度影响其流体特性,从而增加泵的运行能耗,同时还会造成集流体通道堵塞。为了寻求流动电极导电性和黏度的平衡,目前已报道的流动电极活性含碳5%~20%<sup>[25]</sup>。有研究表明,通过化学氧化<sup>[26]</sup>、氮掺杂<sup>[27]</sup>、过渡金属氧化物负载<sup>[28]</sup>或官能团修饰<sup>[29]</sup>等方法,可以在不影响流动电极液黏稠度、不造成通道堵塞的情况下有效提高活性炭的质量分数,最高达到35%<sup>[30]</sup>。

除了碳基活性材料以外,还需要添加导电剂进一步增强流动电极的导电性。Peng LIANG等<sup>[31]</sup>在

电极液中加入1.5%的导电炭黑,FCDI的电荷效率由83.5%提升至96.5%,电极内阻显著降低。Kexin TANG等<sup>[32]</sup>在电极液中加入1%的碳纳米管,电极液黏度仅增加1.1倍,但是由于碳纳米管的桥接作用,流动电极的导电性提高了13.2倍。虽然使用固体导电剂可以显著改善流动电极的导电性,但是电极液黏度也会相应增加。因此,导电剂的添加量需要合理控制,以避免颗粒团聚并堵塞通道。研究者们还引入液态电子媒介添加剂,依赖其在电极/电解液界面上的快速氧化还原反应来增强流动电极的电荷传输能力。Jinxing MA等<sup>[33]</sup>在电极中添加氧化还原活性醌,通过溶液中氢醌和苯醌的可逆氧化还原反应,使电极液中的电荷转移显著增加。但是这类液态添加剂需要谨慎使用,否则会带来毒性物质泄漏的安全风险。在流动电极开发方面,研究者们进行了大量的尝试,以期尽可能地提高FCDI系统的脱盐效果。图5总结了不同流动电极体系的FCDI脱盐性能,可以发现,通过电极材料的不断开发,FCDI系统在1 000~5 000 mg/L的中浓度盐水处理中展现出了较好的脱盐性能,并且还能够用于与自然海水相近的高浓度盐水脱盐。

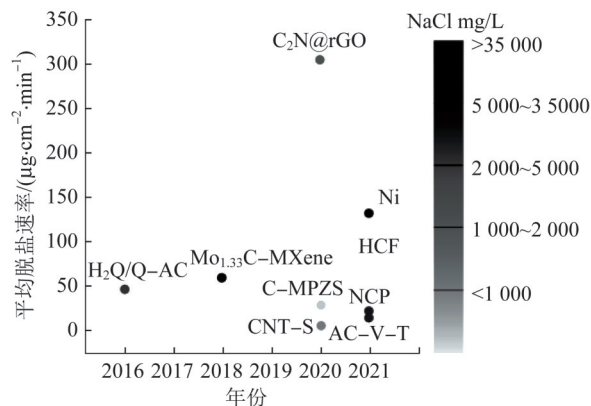


图5 FCDI流动电极的脱盐性能汇总

Fig. 5 Summary of desalination performance for FCDI electrodes

#### 3.2 盐溶液浓度

##### 3.2.1 电极液电解质浓度

电极液电解质是流动电极的主要成分,在溶液中添加适量的盐能有效减少装置的内部电阻,提高电荷传输能力。流动电极液常用的电解质为NaCl和Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。C. R. DENNISON等<sup>[34]</sup>将Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>浓度由0.5 mol/L增加至1.25 mol/L后电极液导电性提高了

25%。S. C. YANG 等<sup>[35]</sup>探究了离子在不同 NaCl 浓度流动电极中的扩散行为,结果表明,NaCl 在较低浓度时主要起降低流动电极电阻的作用,在较高浓度时可以加强活性炭表面离子向间隙孔中的内扩散,成为影响脱盐效率的主要离子传输过程。但是,流动电极中的电解质含量过高会导致固体颗粒聚集,电极液稳定性下降,同时还会促进反离子扩散,影响库伦效率和脱盐性能<sup>[25]</sup>。

### 3.2.2 进料盐溶液初始浓度

FCDI 脱盐性能还与进料盐溶液的初始浓度密切相关。Jing ZHANG 等<sup>[36]</sup>在研究利用 FCDI 去除水中的磷元素时发现,在相同条件下,系统对磷的吸附量与进料盐溶液中磷的初始质量浓度呈线性关系,处理初始质量浓度为 50、100、150 mg/L 含磷溶液时吸附量分别达到了 0.434、0.97、1.307 5 mg/g。Kuo FANG 等<sup>[15]</sup>利用 FCDI 进行氨回收研究也发现,当溶液中氨初始浓度升高时,平均氨吸附率和氨吸附容量也同步提升。然而,其他实验结果也表明当进料盐溶液初始浓度达到一定高度时,脱盐率反而开始有所下降<sup>[37]</sup>。这说明 FCDI 虽然有较宽的浓度处理范围,但仍然存在阈值,因此在设计使用 FCDI 系统时应当注意适配进料盐溶液的初始浓度。

### 3.3 运行电压

运行电压对 FCDI 脱盐性能的影响在于增加运行电压可以加快离子的迁移速度,但过高的电压会使得水电解、氧还原、碳还原等法拉第反应加速发生,导致系统电荷效率降低,影响系统运行的稳定性。Peng LIANG 等<sup>[31]</sup>探究了 FCDI 系统在 0.6~4.8 V 下的脱盐效果,当电压在 0.6~1.5 V 之间时,盐去除率线性增加;当电压大于 1.5 V 时盐去除率略微增加而电荷效率显著降低。Kexin TANG 等<sup>[38]</sup>系统地评估了 FCDI 系统在 1.2~2.4 V 电压范围的脱盐性能,结果表明电压为 2.0 V 与电压为 1.6 V 时的脱盐表现几乎相同,进一步增加电压至 2.4 V 时,处理效果明显提升,这可能是由于离子交换膜两侧渗透压的不断变化,法拉第反应加剧、膜或者碳粒子性质改变等系统特性造成的。综合能耗考虑,1.6 V 仍是运行系统的最佳电压。

### 3.4 运行流速

在 FCDI 系统运行过程中,流动电极液和进料盐溶液分别由泵输送流经电极腔室和脱盐腔室,因此两者的运行流速都应该被考虑。S. PORADA 等<sup>[25]</sup>发现,在进料盐溶液流速一定时,电极液运行流速越低,则电极材料在装置中停留的时间越长,脱盐效率增加,但流速过低会导致流动电极电荷传输能力减弱反而使脱盐效率降低。杨宏艳等<sup>[37]</sup>发现,在电极液运行流速不变的情况下,FCDI 系统的脱盐效率随着进料盐溶液运行流速的增大而减小。这主要是因为过快的流速会对盐溶液扩散产生强扰动,使得原本的双电层厚度降低,脱盐效率大幅下降。此外,在该研究中还进一步探究了进料盐溶液与电极液运行流速的相对大小对于 FCDI 脱盐性能的影响。当进料盐溶液流速与阴阳电极室中电极液流速比为 1:2:2 时 FCDI 系统的脱盐效率最高(达 79.38%)。这是因为较大的流速差距使得电极室和进料室容易产生紊乱流动,从而使浓度差增大,促进离子的迁移。通过以上分析可知,在设计 FCDI 系统参数时需要充分优化进料盐溶液运行流速和电极液运行流速,通过考虑脱盐效果和泵输送能耗等指标来权衡取舍。

## 4 FCDI 技术的应用领域

FCDI 技术最初是一种设计用作海水淡化/苦咸水脱盐的水处理工艺,近些年研究者们还将其运用到了各种领域。

### 4.1 海水淡化与苦咸水脱盐

与 CDI 和 MCDI 技术相比,FCDI 技术最大的优势在于其具有极大的吸附容量和能够长期连续运行,可以适用于高浓度盐水的持续脱盐。目前,海水淡化/苦咸水脱盐仍是 FCDI 技术研究最广泛的应用领域。S. I. JEON 等<sup>[8,39]</sup>在最初提出“FCDI”概念时就系统探究了其对与海水浓度相当的盐溶液(盐质量浓度 35.0 g/L)的脱盐效果,证实了 FCDI 系统适用于海水淡化领域。此外,将 FCDI 技术与其他脱盐技术联用也可大幅提升脱盐的效果并降低运行能耗。S. CHOI 等<sup>[40]</sup>将 FCDI 技术与纳滤(NF)技术联用,在处理 TDS 为 10 000 mg/L 的盐水时可以实现 70% 的

水回收率。H. J. CHUNG 等<sup>[41]</sup>将 FCDI 技术作为海水反渗透 (SWRO) 技术的二段处理工艺, 这种 SWRO-FCDI 联用工艺不仅可以保证符合要求的淡水产量还进一步降低了能耗。此外, FCDI 装置可以利用海水或反渗透浓水作为流动电极液, 满足了实际应用。尽管 FCDI 技术在高浓度盐水脱盐上展现了巨大的应用潜力, 但是目前的研究更多的是使用不同浓度的 NaCl、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 模拟盐水, 对成分更加复杂的实际水体研究较少。

#### 4.2 特殊离子去除与资源回收

由于 FCDI 在运行过程中可以不断吸附浓缩离子, 所以它在特殊离子去除与资源回收方面也存在一定的应用潜力。水体中氮、磷元素累积过量会造成水体富营养化, 如何有效去除并资源化一直是研究的热点。Kuo FANG 等<sup>[15]</sup>利用 FCDI 系统对低浓度城市污水中的氨氮进行了预浓缩, 去除率可以达到 87%。Yanhong BIAN 等<sup>[14]</sup>使用 ICC 模式同时去除水体中的氮和磷, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>-P 的去除率为 49%~91%, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N 的去除率分别为 83%~99% 和 89%~99%。通过对上述 FCDI 系统脱附再生, 排放的脱附液中含有高浓度的氮、磷元素, 实现了氮、磷的资源化回收, 但是由于其他物质的存在导致氮、磷回收的纯度不够。为了从废水中回收得到纯度高的氮、磷浓水以用作水肥, 可以采用选择性离子交换膜或者选择性流动电极实现对于氮、磷的目标去除和回收。Kuo FANG 等<sup>[42]</sup>设计了一种新型堆叠式三单元 FCDI 装置, 利用一价阳离子选择性交换膜 (M-IEM) 将 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 以 85% 纯度的硫酸铵形式选择性回收。Lin LIN 等<sup>[43]</sup>将特制的二钛酸钾 (K<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 或 KTO) 颗粒与活性炭混合用作流动电极选择性去除 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 与单独使用活性炭相比, 添加 KTO 流动电极的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 去除率由 35.6% 提升至 80%。Changyong ZHANG 等<sup>[44]</sup>使用 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/AC 复合电极通过磁性颗粒与磷的离子交换作用选择性吸附磷, 进一步用碱液将饱和的电极颗粒再生, 则可实现高纯度磷的回收。此外, 也可以与其他技术联用将卤水中的氮、磷选择性回收。Changyong ZHANG 等<sup>[45]</sup>将 FCDI 装置与气体分离膜结合成新型的装置来回收氨, 主要过程是 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 在阴极室中由于 pH 的升高转化为氨

气, 随后穿过气体分离膜进入酸性吸收室被转化或铵盐, 氨的去除率达 90%, 氨回收率达 80%。该课题组还将 FCDI 装置与流化床结晶技术耦合, 此系统中 FCDI 装置可将磷从废水中预浓缩, 吸附后的流动电极浓缩液进入流化床结晶, 最终得到高纯度的鸟粪石。实验结果表明, FCDI 装置可以去除废水中 63% 的磷, 流化床可以将浓缩液中 80% 的磷转化为鸟粪石<sup>[46]</sup>。

除了氮、磷以外, FCDI 还可以对其他离子进行选择去除和回收。Xudong ZHANG 等<sup>[47]</sup>发现, FCDI 系统在 SCC 模式下处理 Na<sup>+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 共存的混合溶液时, Cu<sup>2+</sup> 会优先沉积或吸附在碳颗粒中而 Na<sup>+</sup> 主要分布在电解质中, 因此在电极室内 Na<sup>+</sup> 和 Cu<sup>2+</sup> 实现了分离。C. HE 等<sup>[48]</sup>通过调整电流密度和电极液的 pH, 可以在含有 Na<sup>+</sup> 和 Ca<sup>2+</sup> 的混合溶液中选择性地分离去除二价阳离子, 实现对微咸水的软化处理。Chao YU 等<sup>[49]</sup>针对有机物高级氧化过程中生成的大量难以降解的小分子羧酸盐副产物, 采用 SCC 模式可以有效回收高级氧化出水中 80% 的醋酸盐和草酸盐。

#### 4.3 能源回收

经济性是脱盐技术在实际应用中的重要考量指标, 一般取决于产水量、水回收率和能耗等技术指标。产水量和水回收率决定了基础设施的建造规模和维护成本, 能耗则最直接地反映了运行成本。Changyong ZHANG 等<sup>[50]</sup>将 FCDI 技术与反渗透技术 (RO) 和电渗析技术 (ED) 进行了系统地对比, 他们发现在相同产水量和水回收率前提下 FCDI 技术所需能耗为 0.22~14 kW·h/m<sup>3</sup>, 反而要高于 RO 技术 (0.19~0.833 kW·h/m<sup>3</sup>) 和 ED 技术 (0.14~3.8 kW·h/m<sup>3</sup>)。然而, RO 和 ED 技术的水回收率一般仅能达到 40%~70%, FCDI 技术可获得 >95% 的水回收率。因此, FCDI 技术在实际运行中要充分权衡各技术指标, 在获得高产水量和高水回收率的同时尽可能地维持低能耗, 以寻求最优异的经济性。

此外, 研究者们尝试在 FCDI 运行过程中将能量进行回收从而减少总能耗, 这对其实际应用具有一定的积极作用。S. I. JEON 等<sup>[39]</sup>在 2014 年便对使用 ICC 模式的 FCDI 系统进行能量回收实验, 能量回收



率为20%。Junjun MA等<sup>[12]</sup>发现在流动电极液中加入碳纳米管可以提高能量回收率。H. LIM等<sup>[51]</sup>系统地研究了影响能量产生的因素,结果表明放电电流决定了产生的能量容量,当放电电流密度为50 mA时能量产生能力最强,最大能量回收率可达25%。

## 5 总结与展望

FCDI是一种适用范围极广的具有良好应用前景的脱盐技术,拥有理论上无限的吸附能力,电极容易制备,运行管理方便,可实现对中高浓度盐水的连续脱盐,弥补了CDI技术的不足。虽然近几年来FCDI技术受到了学者们的广泛关注,但是其仍然处于发展的起步阶段,未来的研究应考虑以下几个方面:

(1)虽然流动电极的“双电层”理论可以用来解释电荷传输及离子存储过程,但是FCDI系统是一个包含电渗析、法拉第反应、非法拉第反应的复杂过程,对于其内部的电化学反应及过程还需进一步研究。

(2)仍然需要进一步加强FCDI系统的过程优化,比如开发制备新型离子交换膜或者流动电极材料以提升其脱盐性能,从减小水阻和电阻角度改进升级装置构型以降低运行能耗,通过化学、物理手段控制结垢和膜污染问题等。

(3)目前研究主要使用实验室模拟用水,需要加强其对成分更加复杂的实际水体的应用评价。研究者们还需要通过与多种技术联用,进一步拓展FCDI技术的潜在应用。此外,还需开展FCDI技术的中试研究,系统评价工艺、效率、经济等综合指标,推动其商业化应用。

### 参考文献

- [1] ELIASSON J. The rising pressure of global water shortages[J]. *Nature*, 2015, 517(7532): 6.
- [2] ELIMELECH M, PHILLIP W A. The future of seawater desalination: Energy, technology, and the environment[J]. *Science*, 2011, 333(6043): 712-717.
- [3] HELMHOLTZ H V. Some laws of the distribution of electric currents in physical conductors[J]. *Journal of Physics and Chemistry*, 1853, 89: 211-233.
- [4] WALHA K, AMAR R B, FIRDAOUS L, et al. Brackish groundwater treatment by nanofiltration, reverse osmosis and electrodialysis in tunisia: Performance and cost comparison[J]. *Desalination*, 2007, 207(1/2/3): 95-106.
- [5] ALMARZOOQI F A, AL GHAFERI A A, SAADAT I, et al. Application of capacitive deionisation in water desalination: A review[J]. *Desalination*, 2014, 342: 3-15.
- [6] 王凯军, 房阔, 宫徽, 等. 从低能耗脱盐到资源回收的电容去离子技术在环境领域的研究进展[J]. *环境工程学报*, 2018, 12(8): 7-18. WANG Kaijun, FANG Kuo, GONG Hui, et al. Review on research of capacitive deionization technology in field of environment from low energy consumption desalination to resource recovery[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2018, 12(8): 7-18.
- [7] LEE J B, PARK K K, et al. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2006, 196(1/2/3): 125-134.
- [8] JEON S I, PARK H R, YEO J G, et al. Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(5): 1471-1475.
- [9] NATIV P, BADASH Y, GENDEL Y. New insights into the mechanism of flow-electrode capacitive deionization[J]. *Electrochemistry Communications*, 2017, 76: 24-28.
- [10] ROMMERSKIRCHEN A, KALDE A, LINNARTZ C J, et al. Unraveling charge transport in carbon flow-electrodes: Performance prediction for desalination applications[J]. *Carbon*, 2019, 145: 507-520.
- [11] CHO Y, LEE K S, YANG S C, et al. A novel three-dimensional desalination system utilizing honeycomb-shaped lattice structures for flow-electrode capacitive deionization[J]. *Energy & Environmental Science*, 2017, 10(8): 1746-1750.
- [12] MA Junjun, LIANG Peng, SUN Xueliang, et al. Energy recovery from the flow-electrode capacitive deionization[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 421: 50-55.
- [13] MA Junjun, MA Jinxing, ZHANG Changyong, et al. Water recovery rate in short-circuited closed-cycle operation of flow-electrode capacitive deionization (FCDI)[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(23): 13859-13867.
- [14] BIAN Yanhong, CHEN Xi, LU Lu, et al. Concurrent nitrogen and phosphorus recovery using flow-electrode capacitive deionization[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7(8): 7844-7850.
- [15] FANG Kuo, GONG Hui, HE Wenyan, et al. Recovering ammonia from municipal wastewater by flow-electrode capacitive deionization[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 348: 301-309.
- [16] MA Jinxing, He C, HE Di, et al. Analysis of capacitive and electro-dialytic contributions to water desalination by flow-electrode CDI[J]. *Water Research*, 2018, 144: 296-303.
- [17] YANG Fan, MA Junjun, ZHANG Xudong, et al. Decreased charge

- transport distance by titanium mesh-membrane assembly for flow-electrode capacitive deionization with high desalination performance[J]. *Water Research*, 2019, 164: 114904.
- [18] YANG S C, JEON S I, KIM H, et al. Stack design and operation for scaling up the capacity of flow-electrode capacitive deionization technology [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(8): 4174–4180.
- [19] MA Jinxing, MA Junjun, ZHANG Changyong, et al. Flow-electrode capacitive deionization (FCDI) scale-up using a membrane stack configuration[J]. *Water Research*, 2020, 168: 115186.
- [20] 刘康乐, 彭思伟, 史超, 等. 流动电极电容去离子技术在水处理领域的研究进展[J]. *煤炭与化工*, 2020, 43(7): 147–151.
- LIU Kangle, PENG Siwei, SHI Chao, et al. Research progress of flow-electrode capacitive deionization technology in water treatment field[J]. *Coal and Chemical Industry*, 2020, 43(7): 147–151.
- [21] YANG S C, KIM H, JEON S I, et al. Analysis of the desalting performance of flow-electrode capacitive deionization under short-circuited closed cycle operation [J]. *Desalination*, 2017, 424: 110–121.
- [22] LUO Kunyue, NIU Qiuya, ZHU Yuan, et al. Desalination behavior and performance of flow-electrode capacitive deionization under various operational modes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 389: 124051.
- [23] MA Junjun, ZHANG Changyong, YANG Fan, et al. Carbon black flow electrode enhanced electrochemical desalination using single-cycle operation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(2): 1177–1185.
- [24] MOURSHED M, NIYA S M R, OJHA R, et al. Carbon-based slurry electrodes for energy storage and power supply systems[J]. *Energy Storage Materials*, 2021, 40: 461–489.
- [25] PORADA S, WEINGARTH D, HAMELERS H V M, et al. Carbon flow electrodes for continuous operation of capacitive deionization and capacitive mixing energy generation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9313–9321.
- [26] HATZELL K B, HATZELL M C, COOK K M, et al. Effect of oxidation of carbon material on suspension electrodes for flow electrode capacitive deionization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(5): 3040–3047.
- [27] LI Danping, NING Xu'an, YANG Chenghai, et al. Rich heteroatom doping magnetic carbon electrode for flow-capacitive deionization with enhanced salt removal ability [J]. *Desalination*, 2020, 482: 114374.
- [28] XU Xingtao, WANG Miao, LIU Yong, et al. Ultrahigh desalination performance of asymmetric flow-electrode capacitive deionization device with an improved operation voltage of 1.8 V [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 5(1): 189–195.
- [29] SEREDYCH M, HULICOVA-JURCAKOVA D, GAO Q L, et al. Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance [J]. *Carbon*, 2008, 46(11): 1475–1488.
- [30] PARK H R, CHOI J, YANG S C, et al. Surface-modified spherical activated carbon for high carbon loading and its desalting performance in flow-electrode capacitive deionization [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(74): 69720–69727.
- [31] LIANG Peng, SUN Xueliang, BIAN Yanhong, 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.
- [32] TANG Kexin, YIACOUMI S, LI Yuping, et al. Enhanced water desalination by increasing the electroconductivity of carbon powders for high-performance flow-electrode capacitive deionization [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 7(1): 1085–1094.
- [33] MA Jinxing, HE Di, TANG Wangwang, et al. Development of redox-active flow electrodes for high-performance capacitive deionization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(24): 13495–13501.
- [34] DENNISON C R, BEIDAGHI M, HATZELL K B, et al. Effects of flow cell design on charge percolation and storage in the carbon slurry electrodes of electrochemical flow capacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 247: 489–496.
- [35] YANG S C, CHOI J, YEO J G, et al. Flow-electrode capacitive deionization using an aqueous electrolyte with a high salt concentration [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(11): 5892–5899.
- [36] ZHANG Jing, TANG Lin, TANG Wangwang, et al. Removal and recovery of phosphorus from low-strength wastewaters by flow-electrode capacitive deionization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 237: 116322.
- [37] 杨宏艳, 张卫珂, 葛坤, 等. 流动性电极电容去离子技术的脱盐性能研究 [J]. *环境污染与防治*, 2017, 39(8): 911–915.
- YANG Hongyan, ZHANG Weike, GE Kun, et al. Research on the desalination performance of fluid-electrode capacitive deionization technology [J]. *Environmental Pollution and Control*, 2017, 39(8): 911–915.
- [38] TANG Kexin, YIACOUMI S, LI Yuping, et al. Optimal conditions for efficient flow-electrode capacitive deionization [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 240: 1085–1094.
- [39] JEON S I, YEO J G, YANG S C, et al. Ion storage and energy recovery of a flow-electrode capacitive deionization process [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(18): 6378.
- [40] CHOI S, CHANG B, KANG J H, et al. Energy-efficient hybrid FCDI–



- NF desalination process with tunable salt rejection and high water recovery[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 541: 580–586.
- [41] CHUNG H J, KIM J, KIM D I, et al. Feasibility study of reverse osmosis-flow capacitive deionization (RO-FCDI) for energy-efficient desalination using seawater as the flow-electrode aqueous electrolyte[J]. *Desalination*, 2020, 479: 114326.
- [42] FANG Kuo, HE Wenyang, PENG Fei, et al. Ammonia recovery from concentrated solution by designing novel stacked FCDI cell[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117066.
- [43] LIN Lin, HU Jiahui, LIU Jiahua, et al. Selective ammonium removal from synthetic wastewater by flow-electrode capacitive deionization using a novel  $K_2Ti_2O_5$ -activated carbon mixture electrode[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(19): 12723–12731.
- [44] ZHANG Changyong, WANG Min, XIAO Wei, et al. Phosphate selective recovery by magnetic iron oxide impregnated carbon flow-electrode capacitive deionization (FCDI) [J]. *Water Research*, 2021, 189: 116653.
- [45] ZHANG Changyong, MA Jinxing, SONG Jingke, et al. Continuous ammonia recovery from wastewaters using an integrated capacitive flow electrode membrane stripping system[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(24): 14275–14285.
- [46] ZHANG Changyong, CHENG Xiang, WANG Min, et al. Phosphate recovery as vivianite using a flow-electrode capacitive desalination (FCDI) and fluidized bed crystallization (FBC) coupled system[J]. *Water Research*, 2021, 194: 116939.
- [47] ZHANG Xudong, YANG Fan, MA Junjun, et al. Effective removal and selective capture of copper from salty solution in flow electrode capacitive deionization [J]. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, 6(2): 341–350.
- [48] HE C, MA Jinxing, ZHANG Changyong, et al. Short-circuited closed-cycle operation of flow-electrode CDI for brackish water softening[J]. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(16): 9350–9360.
- [49] YU Chao, XU Longqian, MA Yunfeng, et al. Efficient recovery of carboxylates from the effluents treated by advanced oxidation processes using flow-electrode capacitive deionization in short-circuited closed-cycle operation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 275: 119151.
- [50] ZHANG Changyong, MA Jinxing, WU Lei, et al. Flow electrode capacitive deionization (FCDI) : Recent developments, environmental applications, and future perspectives [J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55(8): 4243–4267.
- [51] LIM H, HA Y, JUNG H B, et al. Energy storage and generation through desalination using flow-electrodes capacitive deionization[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 81: 317–322.
- [作者简介] 雍天智(1998—), 硕士研究生。E-mail: ytz335021108@163.com。通讯作者: 李阳, 博士, 讲师。E-mail: llysn6381@nuist.edu.cn。
- [收稿日期] 2022-11-18(修改稿)