文章编号:1008-1542(2025)06-0704-09

流动电极电容去离子去除铜离子的性能与系统污染研究

杨晨旭[1,2],余铭浩[1,2],陈　梦[1,2],马俊俊[1,2],牛建瑞[1,2],
张　静[1,2],刘　春[1,2],陈晓轩[1,2]

(1. 河北科技大学环境科学与工程学院,河北石家庄　050018;
2. 河北省污染防治生物技术实验室,河北石家庄　050018)

摘　要:为了解决电化学技术处理铜离子(Cu^{2+})废水过程中系统易受污染而导致稳定性差的问题,本文重点关注了流动电极电容去离子(flow electrode capacitive deionization, FCDI)去除 Cu^{2+} 过程中系统的污染特性,探究了外加电压、进水 Cu^{2+} 浓度、流动电极流速及进水水质等关键参数对系统去除 Cu^{2+} 性能的影响机制。结果表明:在外加电压为 0.8 V、进水 Cu^{2+} 浓度为 50 mg/L、流动电极流速为 1.2 mL/min 的条件下,Cu^{2+} 去除率达到 56.22%,电荷效率为 90%,除铜速率为 0.03 μmol/(cm^2 · min)。此外,考察了流动电极在不同循环模式下系统的连续运行稳定性,并分析了离子交换膜与活性炭电极的污染特征。研究表明,流动电极在单循环(single cycle, SC)模式下对 Cu^{2+} 的去除效果显著,且该模式下膜和电极表面的污染程度最低。本研究为 FCDI 技术在重金属去除中的应用提供了重要参考。

关键词:环境工程学其他学科;含铜废水;FCDI;铜离子去除;电极污染;膜污染

中图分类号:P747　　**文献标识码**:A　　**DOI**:10.7535/hbkd.2025yx06012

Study on the performance and system pollution of copper ion removal by flow electrode capacitive deionization

YANG Chenxu[1,2], YU Minghao[1,2], CHEN Meng[1,2], MA Junjun[1,2], NIU Jianrui[1,2],
ZHANG Jing[1,2], LIU Chun[1,2], CHEN Xiaoxuan[1,2]

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China;
2. Hebei Key Laboratory of Pollution Prevention Biotechnology, Shijiazhuang, Hebei 050018, China)

Abstract: In order to address the issue of system contamination caused by the treatment of copper ions (Cu^{2+}) wastewater

收稿日期:2025-05-25;修回日期:2025-07-20;责任编辑:胡姝洋
基金项目:国家自然科学基金(52300006);中央引导地方科技发展资金项目(236Z3811G)
第一作者简介:杨晨旭(2000—),男,河北秦皇岛人,硕士研究生,主要从事水污染控制方面的研究。
通信作者:马俊俊,副教授。E-mail:majj16@163.com
陈晓轩,工程师。E-mail:446455904@qq.com

杨晨旭,余铭浩,陈梦,等.流动电极电容去离子去除铜离子的性能与系统污染研究[J].河北科技大学学报,2025,46(6):704-712.
YANG Chenxu, YU Minghao, CHEN Meng, et al. Study on the performance and system pollution of copper ion removal by flow electrode capacitive deionization[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2025, 46(6): 704-712.

using electrochemical technology, which leads to poor system stability, this paper focused on the pollution characteristics of the system during the removal of Cu^{2+} by flow electrode capacitive deionization (FCDI), and explored the influence mechanism of key parameters such as applied voltage, inlet Cu^{2+} concentration, flow electrode velocity, and inlet water quality on the Cu^{2+} removal performance of the system. The results show that under the conditions of an applied voltage of 0.8 V, an influent Cu^{2+} concentration of 50 mg/L, and a flowing electrode flow rate of 1.2 mL/min, the Cu^{2+} removal rate reaches 56.22%, the charge efficiency is 90%, and the copper removal rate is 0.03 $\mu mol/(cm^2 \cdot min)$. At the same time, the continuous operation stability of the flow electrode system under different cycling modes is investigated, and the pollution characteristics of the ion exchange membrane and activated carbon electrode are analyzed. The results indicate that the flow electrode exhibits significant advantages in copper ion removal under the single cycle (SC) mode, and the membrane and electrode exhibit the lowest level of pollution. This study provides important reference for the application of FCDI technology in heavy metal removal.

Keywords: other disciplines of environmental engineering; copper wastewater; FCDI; copper ion removal; electrode fouling; membrane fouling

随着工业化进程的加快，水体中重金属离子污染问题日益严重。重金属污染控制不仅对人类健康至关重要，也是确保工业可持续发展的关键因素[1]。铜离子(Cu^{2+})作为常见的重金属污染物，广泛存在于半导体制造、电镀、冶炼和电池制造等工业废水中[2-4]。Cu^{2+}可以通过食物链富集，从而损害人体健康，甚至具有致癌、致突变和致畸风险[5]。世界卫生组织规定，饮用水中 Cu^{2+} 质量浓度的上限为 1.5 mg/L[6]。因此，如何高效去除水体中的 Cu^{2+}，已成为环境保护和公共健康领域亟待解决的重要课题。传统的 Cu^{2+} 去除技术包括化学沉淀、共沉淀、电化学过程、螯合和萃取等，虽然这些手段对 Cu^{2+} 去除有一定的效果，但需要大量化学试剂，且需要二次处理[7-11]。

电容去离子(capacitive deionization，CDI)技术是一种基于电化学驱动离子迁移的脱盐技术，因具有低成本、操作简便、绿色环保等优点而受到了广泛关注[12]。1960 年 BLAIR 等[13]首次提出用电化学的方法对含盐水溶液进行处理。JOHNSON 等[14]发现在利用多孔碳电极对盐离子进行脱除的过程中，离子的吸附遵循双电层理论。目前，利用 CDI 对 Cu^{2+} 去除的相关研究主要集中在利用功能性电极材料强化对 Cu^{2+} 的去除。HAO 等[15]将二氧化钼复合材料作为 CDI 电极来选择性吸附 Cu^{2+}；SONG 等[16]考察了 Mg-Fe 层状双氢氧化物修饰的电极提高 CDI 去除 Cu^{2+} 的性能；WANG 等[17]采用低温气固磷化的方法制备了金属有机骨架衍生的碳负载偏磷酸钴 NC-$Co(PO_3)_2$，并将其作为 CDI 电极，实现了含 Cu^{2+} 废水的净化。

为了进一步提高 CDI 的电荷效率，LEE 等[18]在 CDI 的阴阳极表面增加了离子交换膜，形成了膜电容去离子(membrane capacitive deionization，MCDI)技术，电荷效率提升了 80%以上，使 CDI 技术取得了突破性进展。CDI 和 MCDI 均采用固定电极，会受限于电极材料的吸附容量，当电极吸附饱和时，需要进行解吸。为了实现电极连续脱盐，2013 年，JEON 等[19]将流动电极与 MCDI 结合起来，把传统的固定电极替换为悬浮浆液电极，将其命名为流动电极电容去离子(flow electrode capacitive deionization，FCDI)。通过调节流动电极的循环方式，流动电极在装置外部电极储存瓶中能够边吸附边解吸，不仅提高了系统吸附性能，还实现了连续脱盐，这对于实际的水处理工程化应用具有重要意义。ZHANG 等[20]分析了流动电极的运行参数对 FCDI 系统去除 Cu^{2+} 的影响，发现 Cu^{2+} 优先沉积或吸附在碳颗粒上，而 Na^+ 主要分布在电极液中。阴极流动电极中吸附的 Cu^{2+} 易发生还原反应，可能会导致 Cu^{2+} 及其化合物析出，污染阳离子交换膜和活性炭，影响系统连续运行稳定性。但目前对 Cu^{2+} 去除过程中膜和电极材料的污染问题研究甚少，无法提供对系统连续运行的有效调控策略。

本文从综合角度出发，系统分析操作条件、水质参数等对 FCDI 去除 Cu^{2+} 性能的影响，并对 FCDI 中流动电极在不同循环方式下去除 Cu^{2+} 时的电极和膜的污染情况进行详细分析，以期为系统连续稳定运行提供指导。

1　材料与方法

1.1　实验材料

FCDI 系统去除 Cu^{2+} 所需的五水硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、硫酸钠(Na_2SO_4)、硫酸铵($(NH_4)_2SO_4$)、硫酸镁($MgSO_4$)和硫酸铝($Al_2(SO_4)_3$)，均购自天津市永大化学试剂有限公司。电容性活性炭(AC)购自福州益环碳

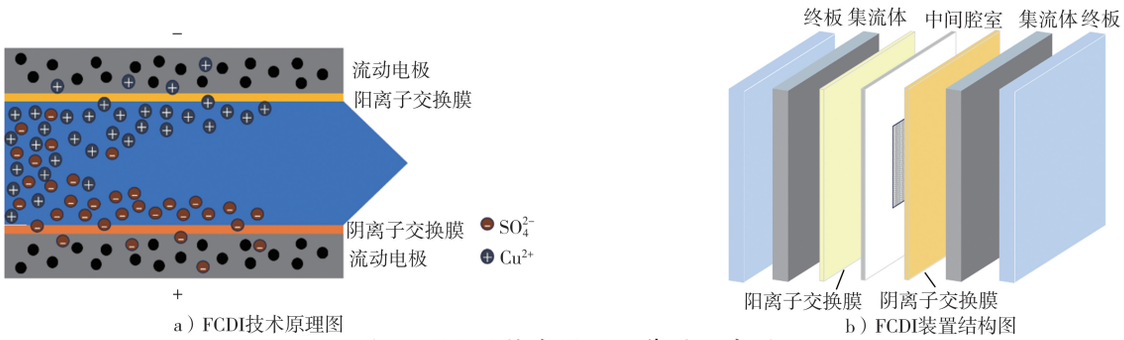
素有限公司，所用试剂均为分析纯，且未经二次处理。实验用水(18.2 MΩ·cm)由 Mili-Q 超纯机制得。

1.2 流动电极制备

配制 0.24 g/L Na_2SO_4 溶液用作电极液的电解质。实验前，将一定量的活性炭加入电解质溶液中，持续搅拌 24 h 以确保材料的润湿性，并制备质量分数为 5%的活性炭电极液。

1.3 FCDI 实验系统组装

本系统中的 FCDI 装置结构与文献[21]相一致，主要包括亚克力端板(10 cm×10 cm)、硅胶垫片、石墨板集电体、阴离子离子交换膜(山东天维膜科技有限公司提供)、阳离子交换膜(山东天维膜科技有限公司提供)及布水塑料格网等，具体结构排布如图 1 所示。其中，石墨板集电体上刻蚀蛇形流道，有效面积约 11.9 cm^2。FCDI 系统包括电源(IV3605H，深圳市艾维泰科仪器仪表有限公司提供)、数据采集系统(威尼尔传感器 CON-BTA)、FCDI 装置、蠕动泵(BT100-1L，保定兰格流泵有限公司提供)等。



a) FCDI技术原理图 b) FCDI装置结构图

图 1 FCDI 技术原理及装置示意图

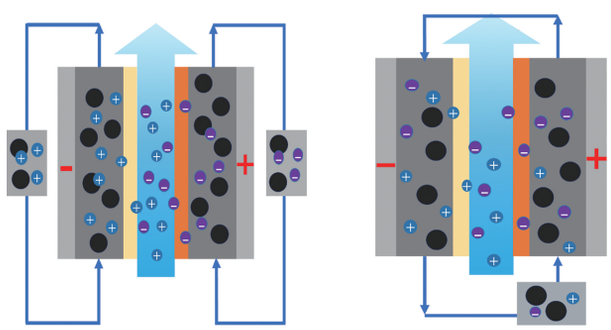
Fig. 1 Schematic diagram of FCDI technology principle and device

1.4 实验内容

所有实验的进水均采用批式进水模式，流动电极采用单循环(single cycle，SC)模式，进水和流动电极由蠕动泵驱动循环流动。待处理水和流动电极的体积均为 50 mL。在每批次实验中，采用恒电压加电，时间为 30 min，装置的响应电流由数据采集系统间隔 1 s 记录。实验过程中，每间隔 6 min 采集样品，利用 H_2SO_4 和 NaOH 将样品 pH 值调节至 6.0 左右，然后利用多参数水质测定仪(5B-3B (V11)，北京连华永兴科技发展有限公司提供)对样品中的 Cu^{2+} 质量浓度进行测定。

考察运行参数对系统去除 Cu^{2+} 效率以及能耗的影响，包括进水中 Cu^{2+} 质量浓度(5、25、50、75 mg/L)，施加电压(0.8、1.0、1.4、2.0、3.0 V)、流动电极流速(1.2、2.4、4.8、9.6 mL/min)、杂质离子(NH_4^+、Na^+、Mg^{2+}、Al^{3+})等。为确保数据的准确性，每个实验条件均设置至少 2 组平行实验。

为了研究离子交换膜和流动电极在系统连续运行过程中的污染状况，本文在系统连续实验 360 min 后，对不同碳浆循环方式下膜和活性炭上的含铜化合物进行扫描电子显微镜(scanning electron microscope，SEM，Regulus8100，日本日立公司提供)和 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy，XPS，T-Kalpha，美国赛默飞世尔科技公司提供)表征。此外，通过测定污染物中的 C、O、Cu 等元素，详细分析污染情况和污染成分。图 2 展示了碳浆循环的 2 种主要方式：独立循环(isolate circulate cycle，ICC)循环与 SC 循环。为准确表征膜和活性炭上铜化合物的污染状况，表征前先将膜和活性炭上游离的 Cu^{2+} 进行清洗和处理。



a) ICC循环方式 b) SC循环方式

图 2 FCDI 技术碳浆循环方式

Fig. 2 Carbon slurry circulation modes of FCDI technology

1.5 数据处理

根据记录的电压、电流、出水中 Cu^{2+} 的质量浓度，通过以下公式计算系统对 Cu^{2+} 的去除率、除铜速率、电荷效率及单位能量除铜量。

1)去除率(η)

$$\eta=\frac{C_0-C_t}{C_0}\times 100\%\ ,$$

式中：C_0 为进水溶液中 Cu^{2+} 的浓度，mol/L；C_t 为加电 t 时刻溶液中 Cu^{2+} 的浓度，mol/L。

2)除铜速率(v_{ACAR}，μmol/(cm^2 · min))　单位时间内单位流道面积的除铜量。

$$v_{ACAR}=\frac{(C_0-C_t)\times V\times 10^6}{S\times t}\ ,$$

式中：V 为待处理 Cu^{2+} 溶液的体积，L；S 为电极面积，cm^2；t 为加电时间，min。

3)电荷效率(CE，%)　离子迁移所带电荷与总消耗电荷之比。

$$\mathrm{CE}=\frac{(C_0-C_t)\times V\times n\times 96\ 485\times 10^6}{\int I\,\mathrm{d}t}\ ,$$

式中：$\int I\,\mathrm{d}t$ 为电流积分；n 为去除离子所带的电荷量。

4)单位能量除铜量(ENRS，μmol/J)　每焦耳能量可以去除的 Cu^{2+} 数目。

$$\mathrm{ENRS}=\frac{(C_0-C_t)\times V\times 10^6}{U\times\int I\,\mathrm{d}t}\ ,$$

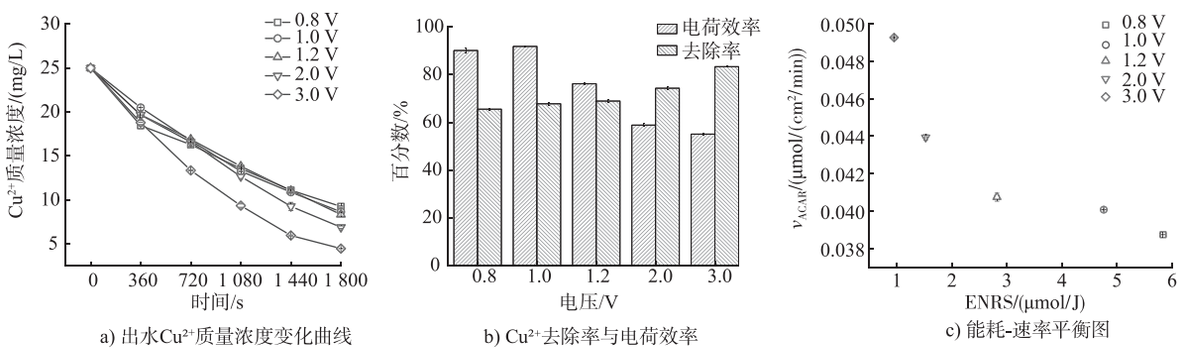
式中：I 为加电时装置的响应电流，A；U 为施加的恒电压，V。

2　结果与讨论

2.1　运行参数对系统除铜性能的影响

2.1.1　运行电压

运行电压会直接影响 Cu^{2+} 迁移的驱动力，并且增大电压会减小电极表面双电层的厚度[22]。不同电压下，系统对 Cu^{2+} 的去除性能如图 3 所示。从图 3 a)中可以看出，随着运行电压的增加，出水中 Cu^{2+} 质量浓度下降趋势逐渐增强。如图 3 b)所示，当电压由 0.8 V 升高至 3.0 V 时，Cu^{2+} 去除率由 65.54%增加至 83.36%。但电荷效率呈现出显著的下降趋势，由 90.13%下降至 58.08%。其原因可能是电压升高，离子去除率增加，但高电压下发生的水解等副反应导致电荷效率明显下降。此外，由于 Cu^{2+} 在电场作用下迁移至阴极，$\varphi(Cu^{2+}/Cu)$的标准电势约为 0.34 V，随着运行电压增大，阴极电极电势逐渐增加，被还原的 Cu^{2+} 的量也随之增加。导致离子交换膜和流动电极中活性炭的污染程度愈发严重，限制了 Cu^{2+} 的高效去除。由 ACAR-ENRS 的平衡图(见图 3 c))可以看出，在 3.0 V 电压下，系统对 Cu^{2+} 的去除率最高，而在 0.8 V 电压下，系统的综合能效最高。



a) 出水Cu^{2+}质量浓度变化曲线　b) Cu^{2+}去除率与电荷效率　c) 能耗-速率平衡图

图 3　电压对装置性能的影响

Fig. 3　Effect of voltage on device performance

2.1.2　进水中 Cu^{2+} 质量浓度

由于含铜废水的来源不同，其 Cu^{2+} 质量浓度差异显著。据此，本文对该系统处理不同质量浓度 Cu^{2+} 废水的性能进行评估。进水中 Cu^{2+} 质量浓度范围设置为 5～75 mg/L，处理性能如图 4 所示。如图 4 a)所示，在 30 min 加电过程中，系统对不同质量浓度 Cu^{2+} 的进水均具有明显的去除效果。当进水中的 Cu^{2+} 质量浓度从

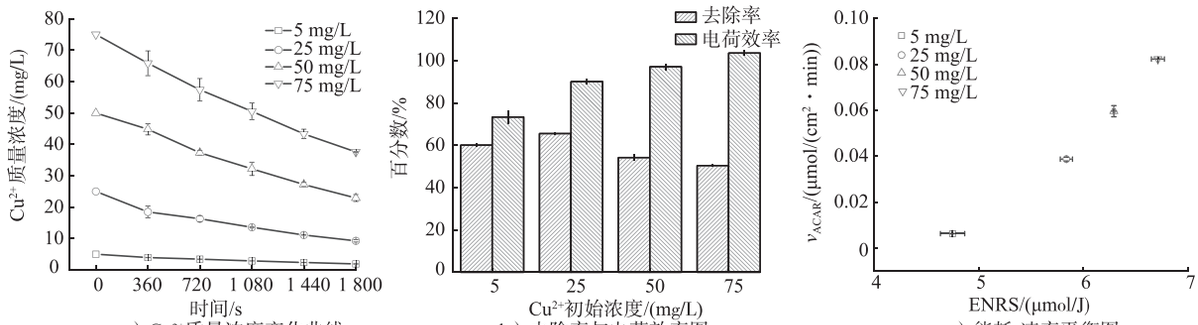


图 4 进水中 Cu^{2+} 浓度对装置性能的影响

Fig. 4 Influence of Cu^{2+} concentration in the influent water on system performance

5 mg/L 增加至 25 mg/L 时，去除率略有增加，见图 4 b)。但当 Cu^{2+} 质量浓度继续增加时，去除率呈现出明显的下降趋势。这可能是由于 Cu^{2+} 初始质量浓度的增加，浓度差驱动 Cu^{2+} 自发穿过离子交换膜，其迁移至流动电极腔室的量也随之增加。但当 Cu^{2+} 质量浓度增加过大时，电场驱动力不足以有效驱动 Cu^{2+} 迁移。同时，Cu^{2+} 的还原产物可能会造成电极和膜污染，不仅降低离子交换膜的通透性，还会占据离子的吸附位点，导致 Cu^{2+} 的去除率显著下降。Cu^{2+} 迁移驱动力包括浓度差和电场力，由于 Cu^{2+} 浓度差引起自发迁移，所消耗电路中的电荷量下降，即电荷效率随进水中 Cu^{2+} 质量浓度的升高而增大。当 Cu^{2+} 为 75 mg/L 时，装置的电荷效率甚至超过 100%。此外，由 ENRS 与 v_{ACAR} 的平衡图(见图 4 c))可以看出，本系统对高浓度 Cu^{2+} 废水具有高效的处理性能。

2.1.3 流动电极流速

与固定电极相比，FCDI 的流动电极优势在于电极的运行参数可根据运行需要调节。本文中流动电极采用 SC 模式，即将阳极和阴极的流动电极进行串联。在加电过程中，阳极和阴极分别呈酸性和碱性。在这种条件下，Cu^{2+} 向着呈碱性的阴极流动电极区域迁移，造成 Cu^{2+} 沉积，导致离子交换膜和电极的稳定性持续下降。在 SC 模式下，流动电极在阴极和阳极集电体中不断循环，即在流动电极中不断发生中和反应，不会在电极液中积累 H^+ 和 OH^-，能有效降低离子交换膜和活性炭的污染程度。流动电极中的活性炭在石墨板上获取电荷，电极的循环流速是影响活性炭获得电荷量的决定性因素。循环流速对阴极尤为关键，它会影响从中间腔室迁移至阴极的 Cu^{2+} 是被还原，还是以离子态被流动电极带出电极腔室。从图 5 可以看出，当电极流速为 1.2 mL/min 时，Cu^{2+} 去除率最高。这可能是由于在阴极，被还原固定的 Cu^{2+} 比例最大，游离在电极液中的 Cu^{2+} 浓度最低，离子交换膜两侧的浓度差较小，有利于 Cu^{2+} 从进水腔室迁移至电极腔室。此外，在 SC 模式下，系统在去除 Cu^{2+} 过程中，吸附在流动电极活性炭上的 Cu^{2+} 可随着流动电极在阳极和阴极不断吸附、解吸，从而原位利用解吸过程中释放的能量，使得脱盐能耗下降。随着流速下降，离子被解吸地更加充分，被再利用的能量率增加，电荷效率和 ENRS 都有所增加[23]。

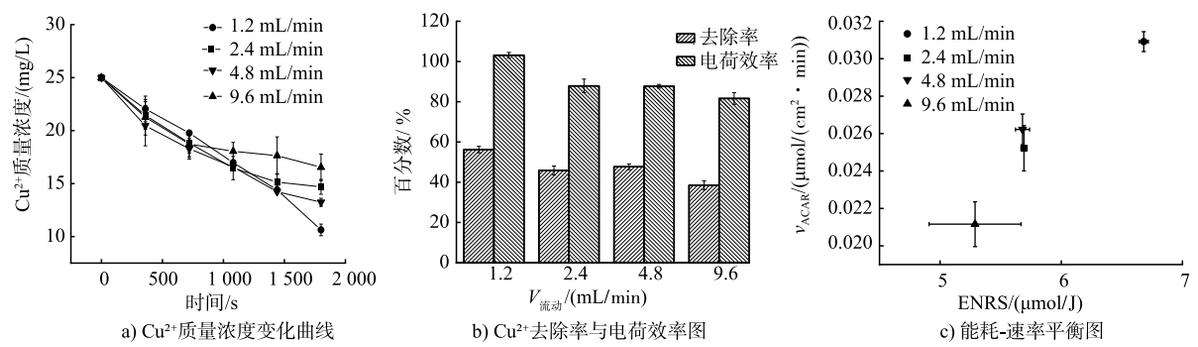
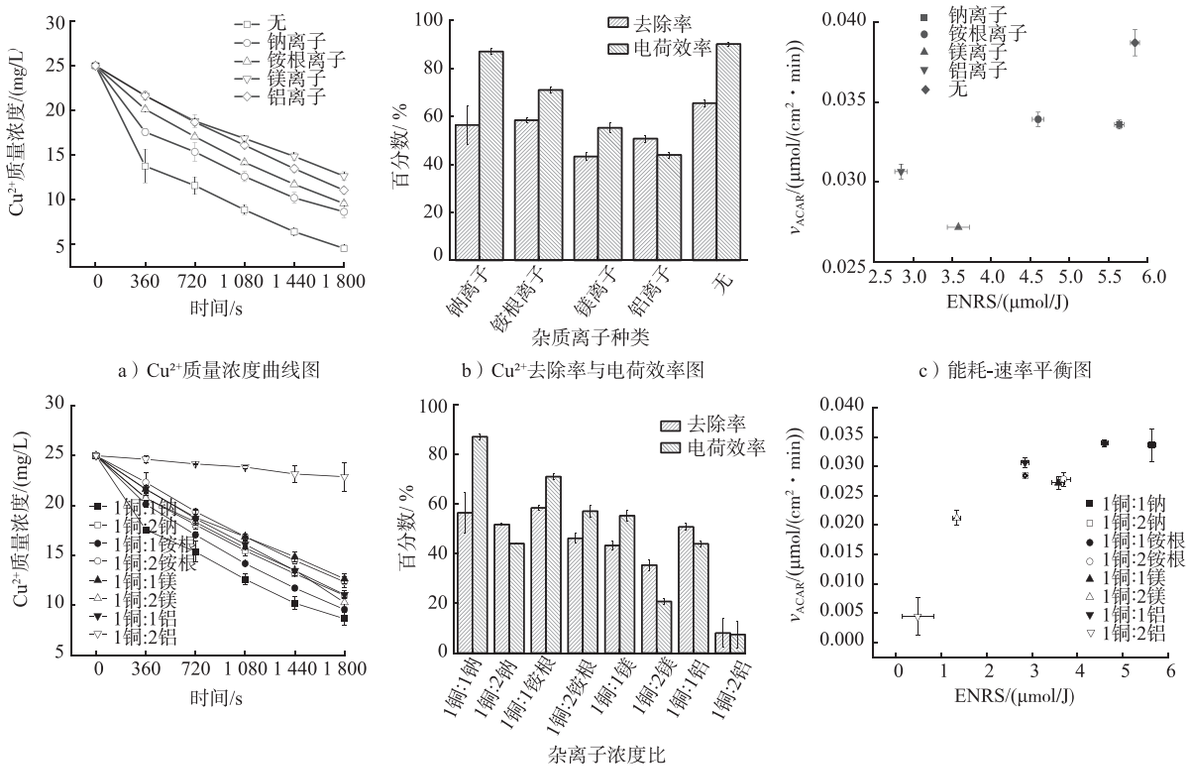


图 5 电极流速对 Cu^{2+} 去除性能的影响

Fig. 5 Influence of electrode flow rate on Cu^{2+} removal

2.1.4 进水中的杂质离子

当进水中存在除 Cu^{2+} 以外的其他杂质离子时，不同杂质离子对系统去除 Cu^{2+} 性能的影响有所不同。本文考察了进水中其他阳离子对 Cu^{2+} 去除效果的影响，结果如图 6 所示。由图 6 可知，进水中存在的杂离子都会在一定程度上降低 Cu^{2+} 的去除率，且增加能耗。在相同浓度下，杂质离子 Na^+ 和 NH_4^+ 对 Cu^{2+} 去除



a）Cu^{2+}质量浓度曲线图　b）Cu^{2+}去除率与电荷效率图　c）能耗-速率平衡图

d）Cu^{2+}质量浓度变化曲线　e）Cu^{2+}去除率与电荷效率图　f）能耗-速率平衡图

图 6　杂质离子对 Cu^{2+} 去除的影响

Fig. 6　Influence of interfering ions on the removal of Cu^{2+}

能耗影响小，其次为 Mg^{2+}，影响最大的为 Al^{3+}。这可能与离子迁移的竞争性有关：离子在电场作用力下迁移速率主要由所带电荷量和水合离子半径决定，电荷量越大，离子迁移驱动力越大，离子迁移速率越大，而水合离子半径大小的影响则与之相反[24]。5 种离子所带电荷量的顺序为 $Al^{3+}>Mg^{2+}=Cu^{2+}>Na^{+}=NH_4^{+}$，而离子半径的大小顺序为 $Na^{+}>Cu^{2+}>Mg^{2+}>Al^{3+}$。相同电荷量的 Mg^{2+} 对 Cu^{2+} 的去除速率和去除率影响最大，这是由于二者电荷量相同，离子半径相近，在离子交换膜迁移时影响最大[25]。当不同杂质存在时，单位能量除 Cu^{2+} 量的顺序为 $Al^{3+}<Mg^{2+}<NH_4^{+}<Na^{+}$。由于在去除 Cu^{2+} 的同时，其他离子也在同步去除，离子所带电荷数越多，系统消耗的能量越大，因此系统对 Cu^{2+} 去除的电荷效率呈显著下降趋势。

杂质离子浓度对 Cu^{2+} 去除效果的影响见图 6 e)。由图可知，随着杂质离子浓度的增加，系统对 Cu^{2+} 的去除率普遍下降，同时电荷效率也随之下降。其中，Al^{3+} 在较高浓度时对 Cu^{2+} 的去除性能影响最大。这主要由于其电荷量与离子半径的比值显著大于 Cu^{2+}。由此可知，当待处理废水中存在竞争性离子时，需进行相关预处理，以降低其对 Cu^{2+} 的影响。

2.2　连续实验

2.2.1　系统连续运行性能

系统的连续运行稳定性对于工程化应用至关重要。本实验与传统 FCDI 流动电极的 ICC 模式对比如图 7 所示。在 2 种循环模式下，系统对 Cu^{2+} 均具有明显的去除效果，流动电极在 SC 模式下对 Cu^{2+} 的去除性能和稳定性均显著优于 ICC 模式，其原因可能有 2 个：1)ICC 模式下，流动电极无解吸过程，即活性炭上的吸附位点无法释放；2)ICC 模式下，阴极电极液由于水电解，持续积累 OH^{-}，迁移至流动电极中的 Cu^{2+} 在离子交换膜和流动电极中发生沉淀，形成的污染层抑制了 Cu^{2+} 的持续去除性能。而 SC 模式通过电极连续循环过程，有效避免了这种问题。

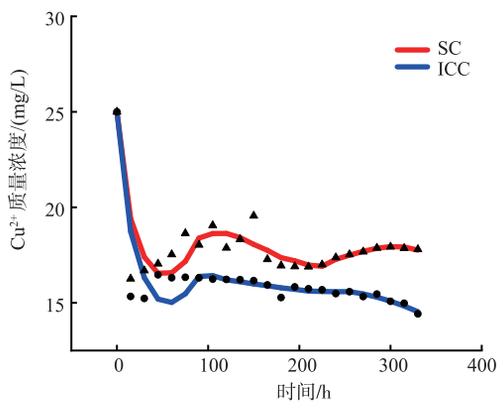


图 7　流动电极不同循环模式下出水中 Cu^{2+} 质量浓度变化

Fig. 7　Changes of Cu^{2+} concentration in effluent under different cycling modes of flow electrodes

2.2.2 离子交换膜和活性炭污染物表征分析

实验结束后，离子交换膜上沉积了不同颜色的铜化合物。为了更清楚地了解 Cu^{2+} 的迁移转化过程及其对离子交换膜和活性炭的污染情况，对实验前后的离子交换膜和活性炭进行了 XPS 和 SEM 表征。

1)XPS 分析

对比未使用和流动电极在不同循环方式下运行后的阳离子交换膜，利用 Avantage 软件对离子交换膜上的 Cu 进行 XPS 高分辨谱图分析，结果如图 8 所示。未使用的阳离子交换膜上无 Cu 元素的特征峰。而在流动电极 2 种循环模式下的离子交换膜表面，均可以观察到明显的峰。在 ICC 模式下，934.5 eV 处 $Cu^{2+}2p_{3/2}$ 的峰和 954 eV 处 $Cu^{2+}2p_{1/2}$ 的峰对应 Cu^{2+}，此外，在 939、943 和 962.6 eV 处的 Cu^{2+} 特征峰也证明了 Cu^{2+} 的存在。SC 模式下，在 939 eV 及 943 eV 处的特征峰较小，说明 Cu^{2+} 的含量较低，同时，932.7 eV 处的 $Cu^{+}2p_{3/2}$ 的峰和 953 eV 处的 $Cu^{+}2p_{1/2}$ 峰表明了 Cu^{+} 的存在[15]。在 ICC 模式下的特征峰峰面积均显著高于 SC 模式，说明流动电极在 ICC 模式下阳离子交换膜的污染程度较高。因此，在利用 FCDI 去除 Cu^{2+} 时采用 SC 模式，既可以减少膜污染程度，也可以保证实验的连续操作和水质的相对稳定。

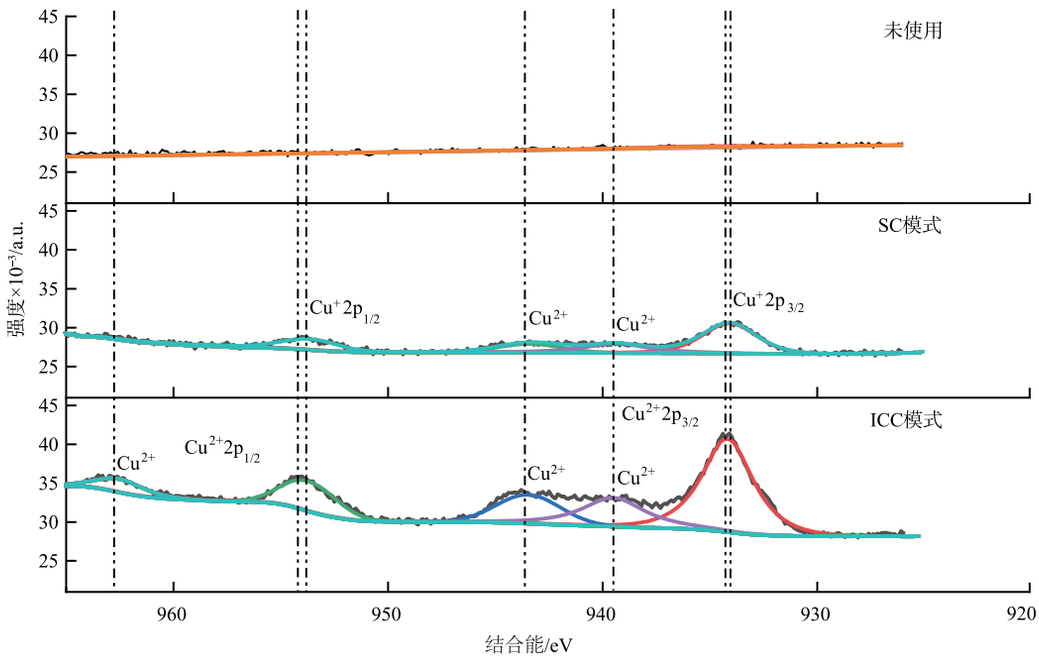
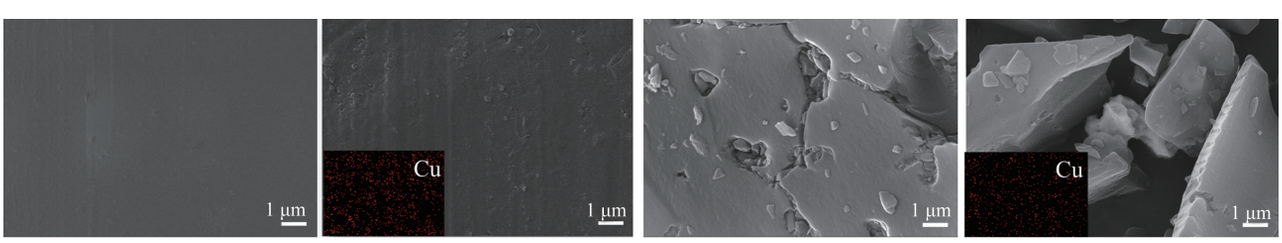


图 8 使用前后阳离子交换膜表面 Cu 元素的 XPS 高分辨谱图

Fig. 8 High-resolution XPS spectra of Cu on the surface of cation exchange membranes before and after use

2)SC 模式下阳离子交换膜和活性炭在实验前后的表征分析

对实验前后阳离子交换膜和活性炭进行 SEM 分析，用于直接监测阳离子交换膜和活性炭的变化以及污染物的成分，见图 9。从表 1 的实验前分析结果可知，初始状态的阳离子交换膜与活性炭表面均未检测到含铜物质；而实验后，二者表面均有含铜沉积物。结合图 10 的 EDS 能谱及元素分析结果，可进一步判定沉积物主要成分为 Cu 及其化合物，表明 Cu^{2+} 经阳离子交换膜迁移后，在阴极发生还原，或者在碱性阴极流动电极液中发生沉积。图 11 为 Cu^{2+} 的转化原理图。在实验中，膜和电极均受到一定程度污染，因此在实际工



a）实验前离子交换膜的SEM图 b）实验后离子交换膜的SEM图 c）实验前活性炭的SEM图 d）实验后活性炭的SEM图

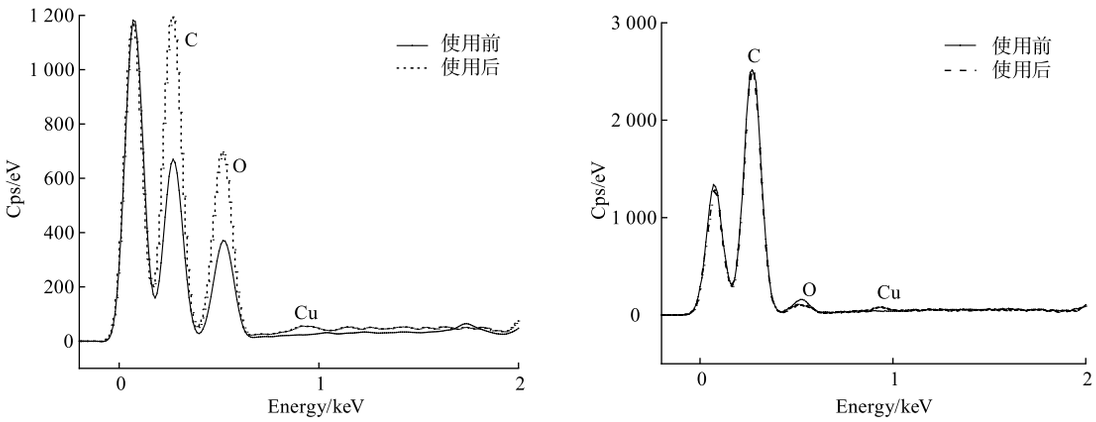
图 9 实验前后离子交换膜与活性炭的 SEM 表征

Fig. 9 SEM characterization of cation exchange membrane and activated carbon before and after the experiment

表 1　元素含量表

Tab. 1　Table of element contents

元素	阳离子交换膜实验前		阳离子交换膜实验后		活性炭实验前		活性炭实验后	
	质量分数	原子百分比	质量分数	原子百分比	质量分数	原子百分比	质量分数	原子百分比
C	62.34	68.80	61.29	68.31	90.29	92.29	89.34	94.01
O	37.66	31.20	37.60	31.46	9.71	7.71	9.43	5.74
Cu	—	—	1.11	0.23	—	—	1.23	0.25



a) 实验前后离子交换膜的EDS能谱图　　b) 实验前后活性炭的EDS能谱图

图 10　实验前后离子交换膜与活性炭的 EDS 能谱图

Fig. 10　EDS spectra of cation exchange membrane and activated carbon before and after the experiment

程化应用过程中需要考虑膜和电极污染对系统连续运行稳定性能的影响，并采取相应的清洁措施，如定期进行酸清洗等，以恢复离子交换膜的交换功能和活性炭的吸附功能。

3　结　语

利用 FCDI 技术去除废水中的 Cu^{2+}，系统地考察了外加电压、进水 Cu^{2+} 浓度和流动电极流速等运行参数对 Cu^{2+} 去除性能的影响，以及对膜和电极的污染情况。主要结论如下：1)在外加电压为 0.8 V、进水 Cu^{2+} 质量浓度为 50 mg/L、流动电极流速为 1.2 mL/min 的实验条件下，该系统对 Cu^{2+} 的去除率可达 56.22%，电荷效率高达 90%，除铜速率为 0.03 μmol/(cm^2 · min)。这表明，在优化电压条件下，FCDI 系统能够同时实现较高的去除率和电荷效率；2)流动电极的 SC 模式不仅除盐性能显著优于 ICC 模式，其膜和电极的污染程度也相对更低；3)流动电极在 ICC 模式下，膜和电极上的主要污染物为氧化亚铜，而在 SC 模式下，主要污染物为氧化铜。

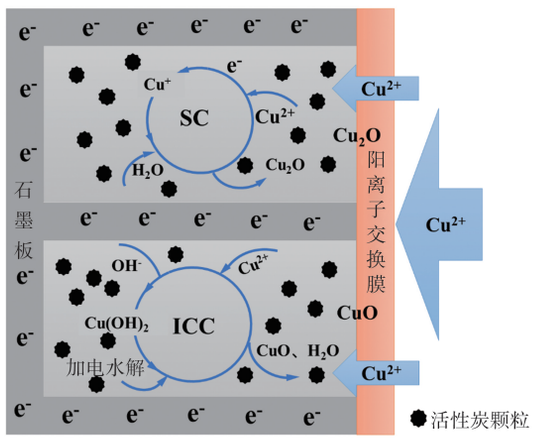


图 11　系统中 Cu^{2+} 转化原理图

Fig. 11　Schematic diagram of Cu^{2+} conversion in the system

综上所述，FCDI 系统在 Cu^{2+} 去除方面具有很大的应用潜力，本文为优化系统设计和保障重金属离子的稳定去除提供了理论参考。但本文研究仍存在一些问题，如膜污染主导诱因与靶向调控机制尚不明确，复杂水体中共存离子干扰效应的研究尚不充分，Cu^{2+} 资源回收与多因素耦合优化不足。未来研究应重点关注通过优化装置结构和运行条件，有效减少膜污染，进一步提升系统的连续运行稳定性。

参考文献/References：

[1]　杨红霞，李玉萍. 环境控制对企业环境业绩的影响[J]. 河北科技大学学报，2013，34(4)：370-376.

YANG Hongxia, LI Yuping. Effect of environmental control on corporate environmental performance[J]. Journal of Hebei University of Science and Technology, 2013, 34(4): 370-376.

[2] NIU Chenxi, LI Shuailong, ZHOU Gang, et al. Preparation and characterization of magnetic modified bone charcoal for removing Cu^{2+} ions from industrial and mining wastewater[J]. Journal of Environmental Management, 2021. DOI: 10.1016/j.jenvman.2021.113221.

[3] BAYON L L E, BALLESTEROS F C, GARCIA-SEGURA S, et al. Water reuse nexus with resource recovery: On the fluidized-bed homogeneous crystallization of copper and phosphate from semiconductor wastewater[J]. Journal of Cleaner Production, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.117705.

[4] LIU Yaoxing, LYU Mingzhi, WU Xiaoyun, et al. Recovery of copper from electroplating sludge using integrated bipolar membrane electrodialysis and electrodeposition[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 642: 29-40.

[5] HUANG Shuyun, FAN C H, HOU C H. Electro-enhanced removal of copper ions from aqueous solutions by capacitive deionization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 278: 8-15.

[6] WHO. International Standards for Drinking Water[M]. Geneva: WHO, 1958.

[7] CHEN Quanyuan, LUO Zhou, HILLS C, et al. Precipitation of heavy metals from wastewater using simulated flue gas: Sequent additions of fly ash, lime and carbon dioxide[J]. Water Research, 2009, 43(10): 2605-2614.

[8] KHOSRAVI J, ALAMDARI A. Copper removal from oil-field brine by coprecipitation[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, 166(2/3): 695-700.

[9] AKBAL F, CAMCI S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation[J]. Desalination, 2011, 269(1/2/3): 214-222.

[10] HUANG Chenchia, SIAO Shufang. Removal of copper ions from an aqueous solution containing a chelating agent by electrosorption on mesoporous carbon electrodes[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2018, 85: 29-39.

[11] BEHBAHANI M, NAJAFI F, AMINI M M, et al. Solid phase extraction using nanoporous MCM-41 modified with 3,4-dihydroxybenzaldehyde for simultaneous preconcentration and removal of gold(Ⅲ), palladium(Ⅱ), copper(Ⅱ) and silver(Ⅰ)[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 2248-2255.

[12] 彭新红, 初喜章, 单科, 等. 基于海水淡化的生物电化学脱盐技术研究进展及应用前景[J]. 应用化学, 2015, 32(2): 134-142.
PENG Xinhong, CHU Xizhang, SHAN Ke, et al. Research progress and application prospect of seawater desalination based on bioelectrochemical system[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2015, 32(2): 134-142.

[13] BLAIR J W, MURPHY G W. Electrochemical demineralization of water with porous electrodes of large surface area[C]//Saline Water Conversion. [S. l.]: American Chemical Society, 1960: 206-223.

[14] JOHNSON A M, NEWNAN J. Desalting by means of porous carbon electrodes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1971, 118(3): 510-517.

[15] HAO Zhengle, CAI Yanmeng, WANG Yue, et al. A coupling technology of capacitive deionization and MoS_2/nitrogen-doped carbon spheres with abundant active sites for efficiently and selectively adsorbing low-concentration copper ions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 564: 428-441.

[16] SONG Jingke, LI Chenyang, ZHAO Xin, et al. Mg Fe-layered double hydroxides(LDHs) modified electrode enhanced capacitive deionization for simultaneous phosphorus recovery and copper ions removal[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. DOI: 10.1016/j.jece.2024.112145.

[17] WANG Hongyu, WU Guoqing, XIAO Yao, et al. Exploration of selective copper ion separation from wastewater via capacitive deionization with highly effective 3D carbon framework-anchored $Co(PO_3)_2$ electrode[J]. Separation and Purification Technology, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.126205.

[18] LEE J B, PARK K K, EUM H M, et al. Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization[J]. Desalination, 2006, 196(1/2/3): 125-134.

[19] JEON S, PARK H R, YEO J, et al. Desalination via a new membrane capacitive deionization process utilizing flow-electrodes[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(5): 1471-1475.

[20] 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: 341-350.

[21] LI Yunke, YANG Chenxu, CHEN Meng, et al. Optimization of the intermediate chamber improves desalination performance in flow electrode capacitive deionization(FCDI): A comparative study[J]. Desalination, 2024. DOI: 10.1016/j.desal.2024.117743.

[22] NIKFAR M, KIM D K, CHOO K Y, et al. New insight into the performance analysis of flow-electrode capacitive deionization by varying the operation voltage[J]. Scientia Iranica, 2021, 28(3): 1421-1427.

[23] MA Junjun, CHEN Ruicheng, GU Jiarong, et al. Improving the energy utilization efficiency of flow electrode capacitive deionization(FCDI) with multiple series flow electrodes[J]. Separation and Purification Technology, 2024. DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125153.

[24] ZUO Kuichang, YUAN Lulu, WEI Jincheng, et al. Competitive migration behaviors of multiple ions and their impacts on ion-exchange resin packed microbial desalination cell[J]. Bioresource Technology, 2013, 146: 637-642.

[25] SEO S J, JEON H, LEE J K, et al. Investigation on removal of hardness ions by capacitive deionization (CDI) for water softening applications[J]. Water Research, 2010, 44(7): 2267-2275.