# 基于离子驱动的CDI耦合MES增强有机酸分离效率研究

曾令枭[1,2],张爱心[1,2],王 黎[1,2*],李 煊[1,2]
(1.武汉科技大学资源与环境工程学院,湖北 武汉 430081;
2.武汉科技大学环境污染绿色控制与修复中心,湖北 武汉 430081)

**摘要**:微生物电合成(MES)转化$CO_2$制备高附加值有机酸,是实现碳中和目标的重要路径之一。针对传统有机酸分离能耗高、选择性不足且难匹配生物合成体系的技术瓶颈,探究了离子驱动型电容去离子(CDI)技术的有机酸分离效能。通过构建四元有机酸混合模拟体系,结合电化学测试、传质模拟与材料表征,阐明其碳链长度、操作参数及电极材料的调控机制。结果表明,以$\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$为阴极时总离子分离率达58.2%,最佳工艺参数为流速0.005 m/s、电压1.5~1.8 V,为CDI技术工业化应用提供数据支撑,对推动MES全链条产业化具有重要意义。

**关键词**:二氧化碳微生物电合成;电容去离子;传质模拟;锐钛矿型二氧化钛
**中图分类号**:TQ028 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2026)11-0114-09
**DOI**:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.11.020

## Research on enhancing organic acid separation efficiency based on ion-driven CDI coupled with MES

*ZENG Ling-xiao*[1,2], *ZHANG Ai-xin*[1,2], *WANG Li*[1,2*], *LI Xuan*[1,2]
(1.College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2.Center of Green Control and Remediation Technologies of Environmental Pollution, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract**: Converting $CO_2$ into high-value-added organic acids via microbial electrosynthesis (MES) is one of the critical pathways to achieve the carbon neutrality goal. To address the technical bottlenecks of traditional organic acid separation technologies, including high energy consumption, insufficient selectivity and poor compatibility with biosynthetic systems, this study investigates the organic acid separation performance of ion-driven capacitive deionization (CDI) technology. By constructing a quaternary organic acid mixed simulation system and integrating electrochemical tests, mass transfer simulation and material characterization, the regulation mechanisms of carbon chain length, operating parameters and electrode materials are clarified. The results show that the total ion removal efficiency reaches 58.2% when $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$ is used as the cathode, with the optimal process parameters being a flow rate of 0.005 m/s and a voltage of 1.5-1.8 V. This study provides data support for the industrial application of CDI technology and is of great significance for promoting the full-chain industrialization of MES.

**Key words**: carbon dioxide microbial electrosynthesis; capacitive deionization; mass transfer simulation; anatase-phase $TiO_2$

$CO_2$微生物电合成(MES)技术可将$CO_2$转化为乙酸、葡萄糖等高值化学品,兼具碳减排与可持续生产的双重优势[1-3],但产物分离成本高昂,严重制约了该技术的产业化推进[4]。传统有机酸分离技术普遍存在能耗偏高、污染风险大、分离选择性差等缺陷[5-13],因此开发高效、低能耗且环境相容性优良的新型分离技术,是突破MES工业化应用瓶颈的关键。

电容去离子(CDI)技术作为一种低能耗、无二次污染的电化学分离技术,已在海水淡化领域开展广泛研究并取得阶段性进展[14-17];近年来的研究初步证实,该技术具备有机酸分离能力[18-21],为有机酸的高效分离回收提供了极具潜力的解决方案,同时也为CDI技术的定向优化奠定了理论与实验基础[22-23]。据此,本研究系统研究CDI技术对短链有机酸(SCFAs)四元混合体系的分离性能,重点阐明碳链长度、操作参数对分离效能与选择性的调控规律,揭示体系内竞争吸附机制,为CDI技术应用

**收稿日期**:2026-01-26;**修回日期**:2026-08-14
**基金项目**:国家自然科学基金项目(51574185);湖北省重大技术科技创新项目(2019ACA152);湖北省重点研发计划项目(2021BCD002)
**作者简介**:曾令枭(2000-),男,硕士生,研究方向为电容去离子;王黎(1960-),男,教授,研究方向为污染物超快催化、生态环境安全与能源工程,通讯联系人,wangli60@wust.edu.cn。

于生物合成有机酸的分离纯化提供理论依据与数据支撑。

## 1　材料和方法

### 1.1　实验材料

盐酸、钛酸四丁酯($C_{16}H_{36}O_4Ti$)、石墨相氮化碳(g-$C_3N_4$)、无水乙醇($C_2H_5OH$)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、乙炔黑、活性炭、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)用于电极制备,氯化钠(NaCl)、甲酸($CH_2O_2$)、乙酸($C_2H_4O_2$)、丙酸($C_3H_6O_2$)、丁酸($C_4H_8O_2$)、氢氧化钠(NaOH)用于测试溶液制备。

### 1.2　研究方法

#### 1.2.1　电极材料的制备

如图 1 所示,将 100 mg g-$C_3N_4$ 加入到 25 mL 无水乙醇中,超声处理 1 h,随后加入 0.004 4 mL 盐酸(36.5%)、0.44 mL $C_{16}H_{36}O_4Ti$ 和 0.13 mL 去离子水。然后将混合物移入聚四氟乙烯涂层的不锈钢高压釜中,在 180℃下加热 12 h。最后,冷却至室温,洗涤后在 70℃干燥 12 h,得到 $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$。

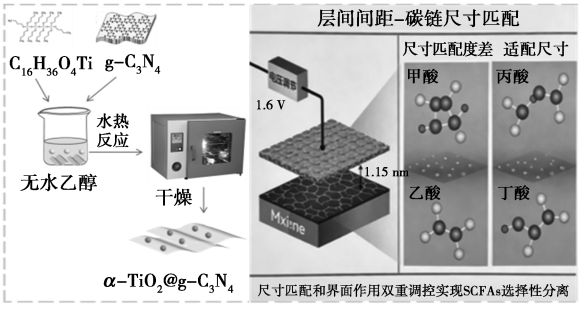


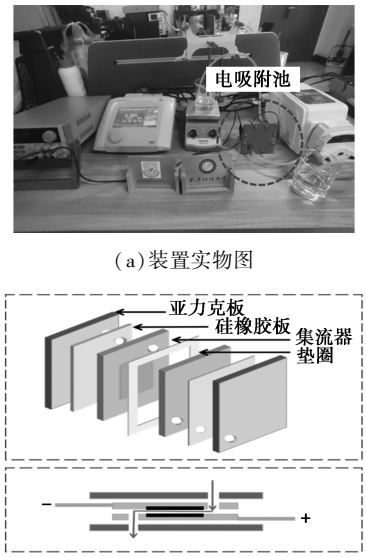

图 1　$\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$ 制备流程

#### 1.2.2　电化学性能测试

将质量分数(wt%)80%的 $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$,10 wt%乙炔黑和 10 wt% PVDF 置于烧杯中,加入 2 mL NMP,研磨 2 h,将其涂覆在石墨纸(1×1 $cm^2$)上,于 60℃真空干燥 6 h。将 Ag/AgCl 用作参比电极,铂箔用作对电极,使用电化学工作站在 1 mol/L NaCl 电解质溶液中进行电化学性能测试。在-0.8~-0.2 V 的电位窗口内进行循环伏安(CV)和恒流充放电(GCD)测试,在 0.01~100 kHz 的频率范围内进行电化学阻抗(EIS)测试。

#### 1.2.3　CDI 有机酸性能测试

CDI 系统如图 2(a)所示,由蠕动泵、电吸附池和直流电源组成。电吸附池的组成如图 2(b)所示,包括亚克力板、硅橡胶垫和硅橡胶板。电吸附池阳极的活性材料为活性炭,阴极的活性材料为 $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$,制备过程是在 NMP 中加入 10 wt%的乙炔黑、10 wt%的 PVDF 和 80 wt%的活性炭/$\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$,然后将其涂在钛板上,于 60℃干燥 6 h。




(a)装置实物图

(b)电吸附池示意图

图 2　CDI 分离装置

在研究中,通过包括吸附容量和回收率在内的指标来评价分离性能,使用公式(1)、(2)计算。

$$SC_i = [\int_0^t Q(C_{i,0} - C_i)\,dt]/M \quad (1)$$

$$\eta_i = SC_{D,i}/SC_{A,i} \quad (2)$$

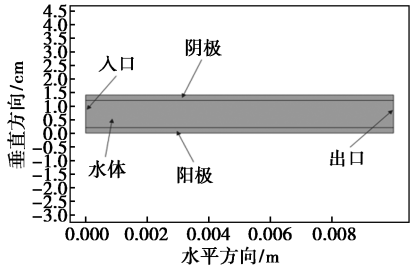
式中,$C_{i,0}$为溶液中有机酸的初始浓度,mg/L;$C_i$ 为出水中有机酸的浓度,mg/L;$Q$ 为进料流量,L/s;$M$ 为电极有效质量,mg;$t$ 为时间,s。

### 1.3　模型构建与仿真模拟计算

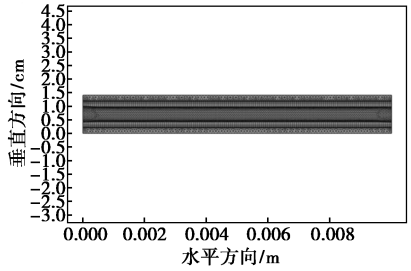
为了深入解析 $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$ 电极材料对四元有机酸混合体系(甲酸、乙酸、丙酸、丁酸)的电吸附分离机理,使用 Finite Element Analysis(FEA)进行模拟分析计算,构建了高保真的二维多物理场耦合模型,结合公式(1)、(2),通过过程分布参数的计算,探究 CDI 电极增强四元有机酸分离性质与机理。

如图 3(a)所示,模型几何采用典型的三明治式流通电容去离子(FCDI)单元结构,由上下对称分布的多孔电极区域及中间的隔离层流道构成。为了在保证计算精度的同时优化求解效率,采用了非均匀的网格剖分策略[图 3(b)],在电极与流道的交界面处设置了致密的边界层网格,以精确捕捉近壁面的传质边界层行为;在流道中心及电极体相区域则采用渐变疏松的自由三角形网格。通过强耦合流体动力学、静电场及稀物质传递 3 个物理场接口来模拟复杂的电化学传质过程。采用 Navier-Stokes 方

程描述中间流道内的不可压缩流体运动,流道流速设定为 0.005 m/s,确保层流状态并增加离子在电极表面的水力停留时间(HRT);采用 Poisson 方程描述多孔电极及溶液中的电势分布,边界条件设定为阳极+0.75 V 与阴极-0.75 V,总槽电压 1.5 V,避免法拉第副反应的干扰;采用 Nernst-Planck 方程描述 4 种有机酸离子在电场迁移、对流及扩散共同作用下的通量。为了准确反映碳链梯度效应,4 种 SCFAs 的扩散系数根据其分子流体力学半径的差异设定为 $D_1>D_2>D_3>D_4$。具体见表 1。




(a)电极模型图像




(b)网格划分图像

图 3 CDI 电极模拟模型

**表 1 数值模拟参数表**

| 参数类型 | 参数名称 | 符号 | 数值 | 单位 | 备注 |
|---|---|---|---|---|---|
| 几何参数 | 电极长度 | $L$ | 10 | mm | |
| | 流道高度 | $H_{chan}$ | 1 | mm | |
| | 电极厚度 | $H_{elec}$ | 0.2 | mm | |
| 工况参数 | 进料流速 | $U_{in}$ | 0.005 | $m\cdot s^{-1}$ | 低流速以增强停留时间 |
| | 初始浓度 | $C_0$ | 10 | $mol\cdot m^{-3}$ | 4 种酸等摩尔混合 |
| | 电池电压 | $V_{cell}$ | 1.5 | V | 阳极+0.75 V/阴极-0.75 V |
| 物性参数 | 电极孔隙率 | $\varepsilon_p$ | 0.6 | — | |
| | 吸附速率常数 | $K_{ads}$ | 1 | $L\cdot s^{-1}$ | 模拟高活性吸附位点 |
| 扩散系数 | 甲酸 | $D_1$ | $1.5\times10^{-9}$ | $m^2\cdot s^{-1}$ | 碳链最短,扩散最快 |
| | 乙酸 | $D_2$ | $1.2\times10^{-9}$ | $m^2\cdot s^{-1}$ | |
| | 丙酸 | $D_3$ | $1.0\times10^{-9}$ | $m^2\cdot s^{-1}$ | |
| | 丁酸 | $D_4$ | $0.9\times10^{-9}$ | $m^2\cdot s^{-1}$ | 碳链最长,扩散最慢 |

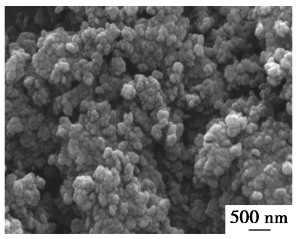
### 1.4 测试表征

采用 TESCAN 公司生产的 MIRA LMS 型号扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌;Rigaku 公司生产的 D/Max 2400 X 型 X 射线衍射仪(XRD)表征晶体结构;Bruker 公司生产的 INVENIO R 型号傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)分析样化学键和官能团;Kratos 公司生产的 AXIS SUPRA$^+$型号 X 射线光电子能谱(XPS)分析化学键状态。

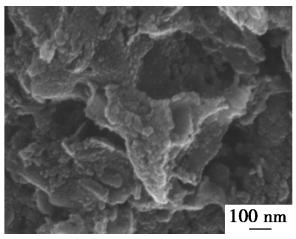
## 2 结果与讨论

### 2.1 CDI 电极材料的表征

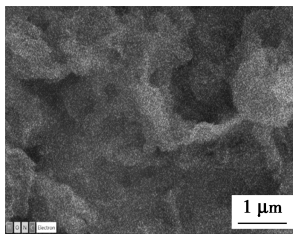
图 4(a)、(b)中显示 $\alpha$-$TiO_2$ 在层状 g-$C_3N_4$ 表面上致密生长,合成的 $\alpha$-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 表现出良好的二维材料性质。图 4(c)中 C、N、O、Ti 元素均匀分布在整层中,证明 $\alpha$-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 成功合成。




(a)SEM 图




(b)SEM 图

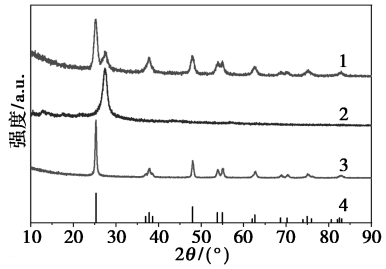



(c)元素映象

图 4 $\alpha$-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 表征图

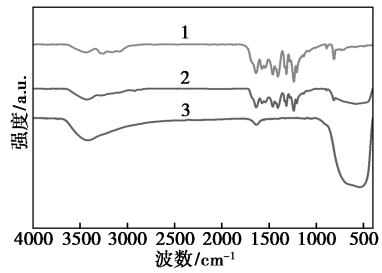
图 5(a)中,g-$C_3N_4$ 在 $2\theta=13.0°$处的衍射峰对应连续七嗪网络平面内重复序列的(100)峰,在 $2\theta=27.3°$处的峰为共轭芳香族体系(002)的层间堆积;$\alpha$-$TiO_2$ 的 X 射线衍射谱中的特征峰是典型的锐钛矿型衍射峰;$\alpha$-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 同时出现 g-$C_3N_4$ 和 $\alpha$-$TiO_2$ 的衍射峰,说明 $\alpha$-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 制备成功。

图 5(b)显示 $\alpha$-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 在 460 ~ 700 $cm^{-1}$处存在吸收带,是 $\alpha$-$TiO_2$ 独特的特征吸收峰且在 3 000 ~ 3 500、1 200 ~ 1 700 $cm^{-1}$以及 810 $cm^{-1}$附近都存在吸收峰,与 g-$C_3N_4$ 的 3 个特征峰所对应。进一步证实了 $\alpha$-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 成功制备。




1—α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$;2—g-$C_3N_4$;3—α-$TiO_2$;
4—JCPDS 21—1271

(a)XRD 图




1—α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$;2—g-$C_3N_4$;3—α-$TiO_2$

(b)FT-IR 图

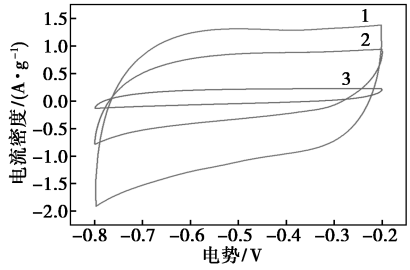
图 5　α-$TiO_2$、g-$C_3N_4$ 和 α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 的 XRD 和 FT-IR 谱图

## 2.2　CDI 电极的电化学性能

为了评估 α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 的电化学性能,在 1.0 mol/L NaCl 电解液中对 α-$TiO_2$、g-$C_3N_4$、α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 进行电化学测试。图 6(a)中为 3 种材料在 5 mV/s 扫描速率下的循环伏安曲线,3 条曲线都呈现出准矩形,且 α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 的循环伏安曲线的矩形区域更大,性能更好。

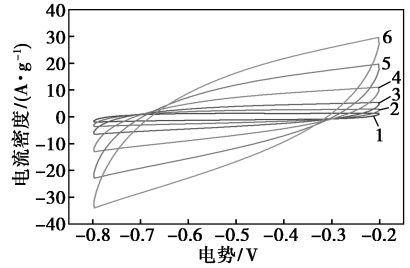
图 6(b)为 α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 在不同扫描速率下的 CV 曲线。在不同扫描速度下的 CV 曲线一致,没有观察到明显的氧化还原峰,表明该电极具有优异的电容可逆性。在低扫描速率下,大部分离子有足够的时间穿透到复合材料的中间层并附着在电极表面,比电容增加,CV 曲线是标准矩形;在高扫描速率下,由于浓度极化以及离子扩散速率降低,比电容下降,CV 曲线呈树叶状。

在图 6(c)中,GCD 曲线显示出几乎对称的三角形图案,表明电极具有较大的比电容。随着电流密度的增加,曲线保持了对称的三角形,表现出良好的充放电行为,说明 α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 具有良好的电化学性能。这是由于 α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 中形成的异质结构有利于电荷转移,可以促进 α-$TiO_2$ 上活性电化学位点暴露。



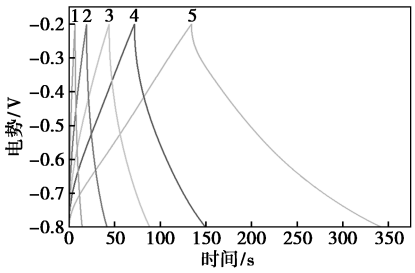

1—α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$;2—g-$C_3N_4$;3—α-$TiO_2$

(a)5 mV/s 的 CV 曲线




1—5 mV/s;2—10 mV/s;3—20 mV/s;4—50 mV/s;
5—100 mV/s;6—200 mV/s

(b)CV 曲线




1—1 A/s;2—2 A/s;3—3 A/s;4—5 A/s;5—10 A/s

(c)GCD 曲线

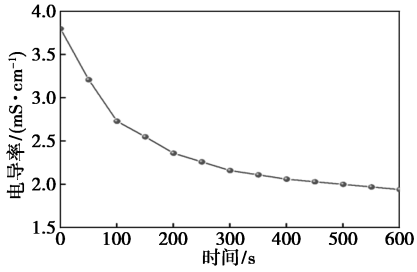
图 6　电化学性能测试图

## 2.3　有机酸 CDI 分离测试

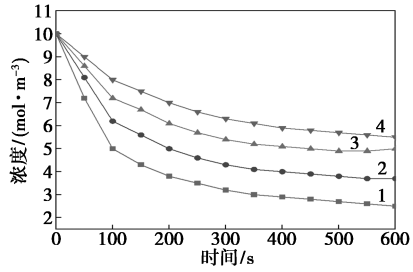
为了研究 α-$TiO_2$@ g-$C_3N_4$ 电极在有机酸 CDI 分离中的性能,使用图 2 中的 CDI 系统,在电压 1.5 V、pH = 7 的条件下,对 40 mmol/L 的甲酸、乙酸、丙酸、丁酸混合溶液(体积比为 1∶1∶1∶1)进行吸附实验。图 7(a)说明 0~300 s 有机酸在电极上快速吸附,总分离率达 43.2%,体现出强吸附驱动力,300 s 后吸附达到平衡,总浓度从 40.0 mmol/L 降至 16.7 mmol/L,总分离率达 58.2%,电导率从 3.80 mS/cm 降至 1.94 mS/cm,降幅 48.9%,效率的变化趋于准稳态。

在图 7(b)中,随着碳链长度增加,有机酸的吸附量显著降低。原因是短碳链解离度高,解离产生的酸根离子浓度最高,且离子尺寸小,无明显空间位阻,易进入电极多孔结构与活性位点结合;而长碳链有机酸吸离子体积增大,空间位阻效应显著,难以渗

透至电极微孔内部,同时长碳链增强疏水性,导致吸附难度递增,分离率降低。




(a)电导率




1—甲酸;2—乙酸;3—丙酸;4—丁酸

(b)浓度

图 7　有机酸分离性能测试图

## 3　基于 FEA 的 4 种有机酸 CDI 分离过程仿真与参数调控

### 3.1　电势分布与驱动力场分析

图 8 为装置在稳态运行下的电势分布云图。电场驱动带电有机酸离子,克服浓差极化、进行定向迁移。电势沿垂直于流动的 $y$ 轴方向从阳极侧的 +0.75 V 线性衰减至阴极侧的−0.75 V。这种线性的电势降表明,在当前的电解质浓度下,溶液并未表现出显著的欧姆电压降,在流道横截面上形成了均匀垂直电场,不同纵向位置的有机酸阴离子受到恒定的库仑力驱动,使其能够有效地穿过流体边界层,向阳极表面迁移并完成双电层充电过程。

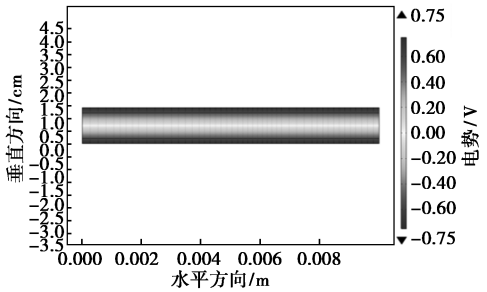
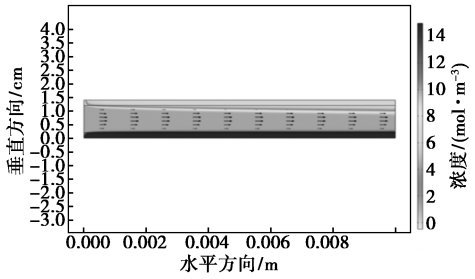


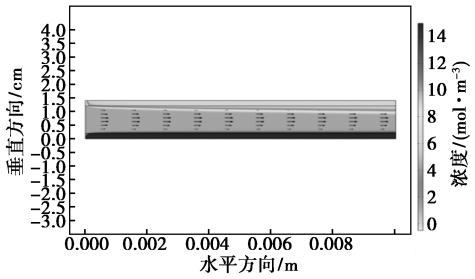

图 8　电势分布图

### 3.2　浓度场的时空演化与微观吸附机理

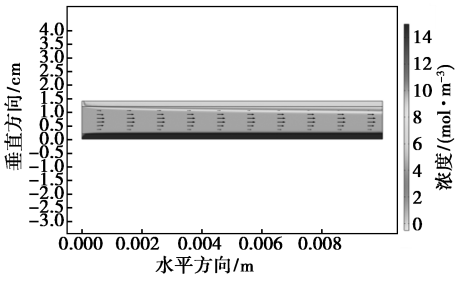
图 9 为运行至 600 s 时,4 种 SCFAs 在反应器内部的浓度场分布。通过对比 4 组分的浓度云图,可以解析电化学界面上的 2 种典型微观效应:(1)阳极侧的双电层电吸附效应:在底部阳极区域,4 种 SCFAs 的浓度均呈现出显著的富集状态,其局部浓度远高于流道中心的本体浓度,呈现法拉第吸附过程。在电场力的驱动下,有机酸根离子克服扩散阻力迁移至带正电的阳极表面,并被静电引力束缚在亥姆霍兹层及扩散层中。对比可见,甲酸的富集层颜色最深、厚度最大,表明其在电极孔隙内的填充密度最高;而随着碳链增长,丁酸的富集程度逐渐减弱。(2)阴极侧的 Donnan 排斥效应:在顶部阴极区



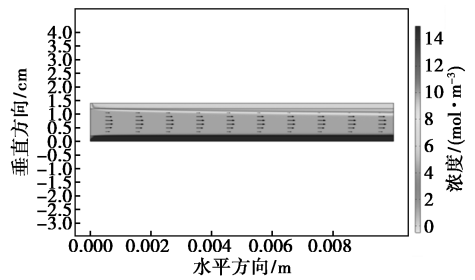

(a)甲酸




(b)乙酸




(c)丙酸




(d)丁酸

图 9　浓度分布云图

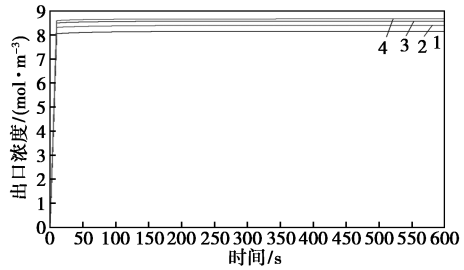
域,所有组分均观测到了明显的低浓度空贾层。这是由于阴极表面的负电荷场对同性的有机酸根阴离子产生强烈的静电排斥作用,阻止其进入阴极孔隙。证明模型准确捕捉到了多孔电极的离子选择性透过特征。

### 3.3　CDI 分离性能评估

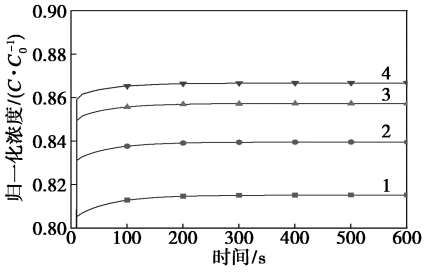
为了定量表征体系对多组分 SCFAs 的动态分离能力,提取了流道出口截面的平均浓度数据,绘制了多组分穿透曲线[图 10(a)]及归一化穿透曲线对比图[图 10(b)]。

#### 3.3.1　穿透曲线特征

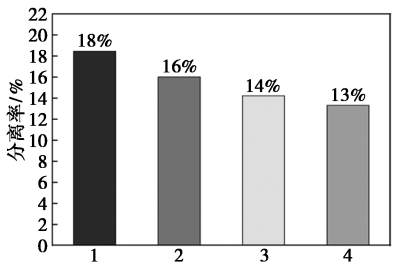
如图 10(a)所示,4 种 SCFAs 的穿透曲线呈现出典型的三阶段特征:快速吸附阶段(0~50 s):电极表面存在大量空置的吸附位点,且跨膜浓度梯度最大,传质阻力最小,吸附主要受扩散控制,出口浓度急剧下降;过渡阶段(50~200 s):随着活性位点被逐渐占据,电极内部产生浓差极化,排斥力增强,吸附速率受限于孔内扩散阻力,浓度回升速率逐渐变缓;平衡阶段(>200 s):电迁移通量与反向扩散通量达到动态平衡,吸附容量达到饱和,出口浓度趋于稳定。




(a)多组分穿透曲线




(b)归一化穿透曲线




(c)分离率

1—甲酸;2—乙酸;3—丙酸;4—丁酸

图 10　有机酸 CDI 分离能力及选择性

#### 3.3.2　分层现象与分离选择性

穿透曲线呈现出清晰的浓度分层现象,且严格遵循分子量顺序排列,甲酸的曲线位置最低,表明其被电极截留的比例最大,丁酸的曲线位置最高,表明其被吸附量最少。图 10(c)中量化了 600 s 时的单次分离率:甲酸:18.5%;乙酸:16.0%;丙酸:14.3%;丁酸:13.3%。计算表明,甲酸相对于丁酸的分离选择性系数($S_{C1/C4}$)约为 1.39,证明了该 CDI 体系具有基于分子尺寸识别的特异性分离能力。

#### 3.3.3　碳链梯度效应的物理本质机理

上述数值模拟结果高度吻合了碳链梯度效应的理论预期。其内在的分离机理可归因于以下 2 点。

(1)扩散动力学优势:根据 Stokes-Einstein 方程,溶质的扩散系数与其水合半径成反比。甲酸作为碳链最短的分子,具有最小的水合半径和最大的扩散系数。在相同的电场驱动力和 HRT 下,甲酸离子具有最高的电迁移率,能够以最快的速度穿过流体边界层并深入多孔电极的介孔通道占据活性位点。

(2)空间位阻与孔径筛分效应:多孔电极材料通常具有复杂的孔径分布。SCFAs 由于分子体积小,能够进入微孔(<2 nm)等受限空间进行吸附;而长链有机酸受限于较大的分子尺寸和空间位阻效应,难以进入深层微孔,其有效吸附位点主要局限于大孔和介孔区域。这种效应进一步放大了不同组分间的吸附容量差异。

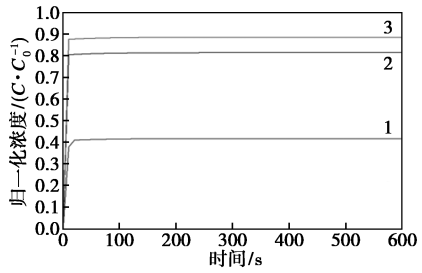
如上所述,数值模拟从微观传质和宏观性能 2 个维度,有力地证明了 $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$ 电极 CDI 体系能够利用扩散动力学和空间位阻的协同机制,实现对多组分 SCFAs 混合液的高效、选择性分离。

### 3.4　操作参数对分离性能的调控规律与机理分析

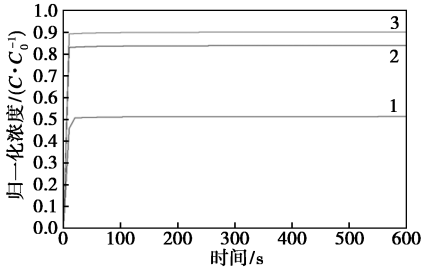
在 CDI 过程中,操作参数直接决定了系统的传质动力学和电化学热力学状态。为了探究体系的最佳运行窗口,深入解析流体力学与电场力对多组分 SCFAs 竞争吸附的耦合调控机制,本研究采用控制变量法,系统考察了进料流速和工作电压对 4 种 SCFAs 分离性能的影响。

#### 3.4.1　进料流速对分离性能的影响

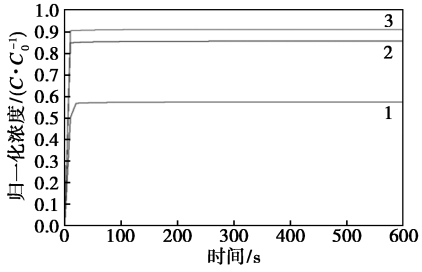
流速通过改变 SCFAs 在电极通道内的 HRT 及流体边界层厚度,调控其对流与扩散传质。图 11 为 1.5 V 电压下,进料流速 0.001、0.005、0.01 m/s 时



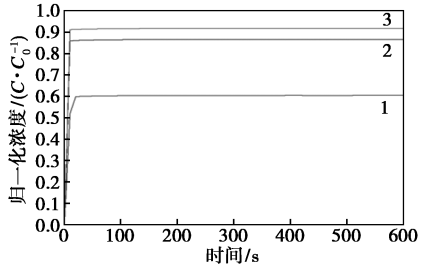

(a)甲酸




(b)乙酸




(c)丙酸




(d)丁酸

1—0.001 m/s;2—0.005 m/s;3—0.01 m/s

图 11 不同流速对有机酸分离影响的归一化曲线

4 种 SCFAs 的归一化穿透曲线。流速对穿透曲线平衡位置及动态响应的非线性调控,表现为以下两阶段特征。

(1)低流速深度净化效应(0.001 m/s):此流速下,所有组分穿透曲线呈深 V 型下降。甲酸扩散系数最大,对低流速敏感,吸附初期 $C/C_0$ 即下降,最终稳定于 0.4,分离率 58%;丁酸扩散最慢、位阻最大,延长 HRT 后 $C/C_0$ 降至 0.60。表明低流速下时间冗余可补偿扩散劣势,实现组分高效捕获。

(2)高流速吸附逃逸现象(0.01 m/s):流速升至 0.01 m/s 时,穿透曲线呈浅碟型,快速回升至初始浓度。甲酸 $C/C_0$ 维持 0.88(分离率 12%),丁酸 $C/C_0$ 达 0.92(分离率<8%)。曲线近乎平直,说明吸附严重抑制,多数离子未进入电极孔隙即被带离流道。

流速对分离性能的影响本质上反映了对流传质与扩散传质之间的竞争机制,这一物理过程可用无量纲数——佩克莱特数(Peclet Number,$Pe$)来描述,如式(3)所示。

$$Pe = (L \cdot u)/D \tag{3}$$

式中,$L$ 为特征长度,m;$u$ 为流速,m/s;$D$ 为扩散系数,$m^2/s$。

(1)扩散主导区:低流速(0.001 m/s)下,佩克莱数($Pe$)较小,横向传质以扩散为主导。此时,有机酸离子有充足时间克服流体边界层阻力,渗透至多孔电极内部的介孔与微孔区域;电极巨大的比表面积被充分利用,吸附过程趋近热力学平衡极限,因此分离效率达到峰值。

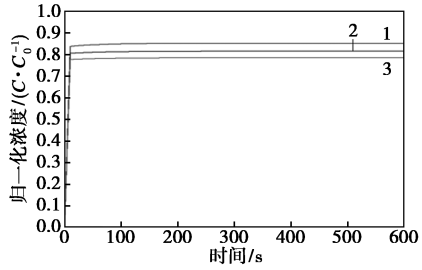
(2)对流主导区:高流速(0.01 m/s)下,$Pe$ 数显著升高,轴向对流输运占据绝对主导地位。流体在流道内停留时间极短,导致离子向电极表面的横向扩散通量远低于轴向对流通量;大量离子未及跨越扩散边界层,即被主流体快速带出流道,引发严重的吸附逃逸现象。

尽管 0.001 m/s 低流速可获得理想分离效率,但处理通量极低,难以满足工业化应用对处理效率的要求。相比之下,0.005 m/s 工况展现出更优综合性能:甲酸分离率维持在 18%左右,且产水通量为低流速工况的 5 倍。据此,本研究确定 0.005 m/s 为该体系连续流操作模式下的最佳流速参数。

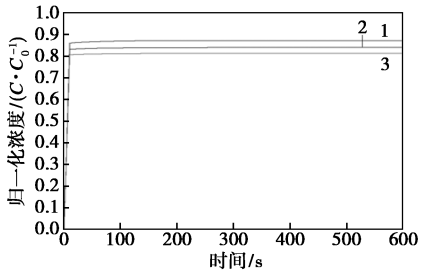
### 3.4.2 工作电压对吸附容量与选择性的调控

外加电压通过改变电极表面的电荷密度及流道内的电场强度,直接调控双电层的吸附容量及离子的电迁移速率。图 12 为给定流速(0.005 m/s)下,工作电压分别为 1.2、1.5、1.8 V 时,4 种 SCFAs 的分离性能。

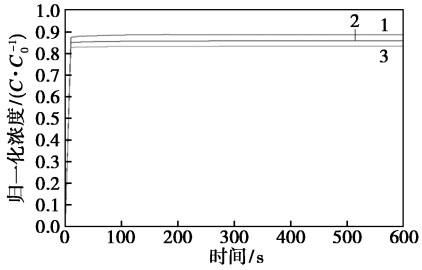
随着工作电压的线性增加,4 种 SCFAs 的平衡浓度呈现一致且单调下降,表明电吸附容量随电压升高而显著增大。1.2 V 时甲酸分离率约 15%,1.5 V 时提升至 19%,1.8 V 时进一步增至 22%,电压每提升 0.3 V,甲酸分离率平均提升约 3~4 个百分点,对电场驱动力存在高度敏感性;在相同的电压变化范围内,丁酸的平衡 $C/C_0$ 仅从约 0.89 降至 0.84,分离率提升幅度小于甲酸。



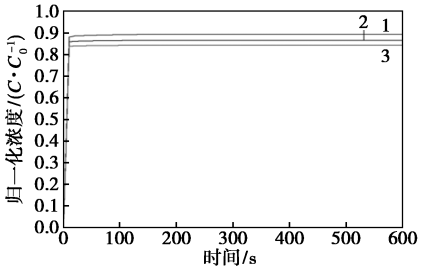

(a)甲酸




(b)乙酸




(c)丙酸




(d)丁酸

1—1.2 V;2—1.5 V;3—1.8 V

图 12　不同电压对有机酸分离影响的归一化曲线

电压对分离性能的增强作用可从动力学加速与热力学增容两个维度进行解析。

(1)热力学层面-双电层电容增益:根据 Gouy-Chapman-Stern 双电层模型,电极表面的电荷密度 $\sigma$ 与电极电势 $\psi$ 呈正相关关系。较高的外加电压诱导电极表面积累更高密度的正电荷,为了维持界面电中性,双电层必须从溶液中从吸附更多的反离子(有机酸根阴离子)。这种电荷诱导吸附机制直接提升了电极的平衡吸附容量。

(2)动力学层面-电迁移通量提升:电压的升高增强了流道内垂直于电极方向的电场强度($E=-\nabla\phi$)。根据 Nernst-Planck 方程,离子的总传质通量 $J_i$ 由扩散、电迁移和对流 3 部分组成,如式(4)所示。

$$J_i = -D_i\nabla c_i - z_i u_{\mathrm{mob},i} F c_i \nabla\phi + c_i u \tag{4}$$

其中,第二项(电迁移项)与电场强度 $\nabla\phi$ 成正比。因此,高电压显著加速了带负电的有机酸离子向阳极的定向迁移速率,缩短了离子穿越扩散边界层所需的时间,从而加快了吸附速率。

通过对比图 12 中不同电压下的分离率差异,可知高电压有助于放大分子间的迁移差异。在 1.8 V 下,甲酸与丁酸的分离率差值达到最大,而低电压下这一差值较小。这是因为甲酸分子具有更小的水合半径和更高的电迁移率,在高电场强度下,其动力学优势被进一步放大,能够更优先地占据有限的电极吸附位点,从而表现出更高的分离选择性。

操作参数在 1.8 V 时的分离性能最佳。然而在实际工程应用中,过高的电压极易引发水电解及碳电极的氧化腐蚀,可能导致电极结构的不可逆损坏。鉴于 1.5 V 已能实现较好的分离效果且远离副反应电位,将 1.5~1.8 V 作为该体系的优选操作区间。最佳工艺参数窗口为:流速 0.005 m/s,电压 1.5~1.8 V。

## 4　结论

(1)针对 $CO_2$ 微生物电合成(MES)产物有机酸分离能耗高、选择性差的技术瓶颈,本研究将离子驱动型电容去离子(CDI)技术应用于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸四元混合体系,结合实验与有限元分析(FEA)模拟,明确了分离调控机制及最优工艺方案。

(2)成功制备的 $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$ 复合电极具有层状多孔结构及优异电化学性能,为离子高效吸附奠定基础。CDI 分离实验证实,体系具有显著碳链选择性,短链有机酸分离率更高;在 1.5 V 电压、pH=7 工况下,总离子分离率达 58.2%。FEA 模拟揭示,分离本质是扩散动力学与空间位阻效应的协同调控作用:电场驱动有机酸根离子向阳极富集,阴极借助 Donnan 排斥实现选择性分离。最终确定最佳工艺参数为流速 0.005 m/s、电压 1.5~1.8 V。

(3)本研究提出的 $\alpha$-$TiO_2$@g-$C_3N_4$/CDI 体系,为生物合成有机酸提供了高效低能耗分离新路径,为 CDI 技术在绿色生物制造及碳捕集利用领域的

产业化应用提供支撑;未来可进一步优化电极结构,并拓展至实际发酵体系验证。

## 参考文献


[1] Thapa A, Basu O D, Fei X, *et al*. Biological pretreatment of organic waste for short-chain fatty acids production: State-of-the-art, advances, challenges and prospectives [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 157018.

[2] 王黎,张爱心,张嘉方,等.微生物电合成捕获 $CO_2$ 及高效催化转化研究进展[J].精细化工,2022,39(8):1537-1545.

[3] Hu N, Wang L, Wang Q M, *et al*. Study on reduction of carbon dioxide to produce acetic acid and butyric acid by microbial electrosynthesis with response surface analysis [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2023, 18: 100225.

[4] Lin R, Zheng X, Zhang H, *et al*. Cathode catalyst-assisted microbial electrosynthesis of acetate from carbon dioxide: Promising material selection[J]. Journal of Environmental Sciences, 2026, 160: 394-404.

[5] Da Silva A H, Miranda E A. Adsorption/desorption of organic acids onto different adsorbents for their recovery from fermentation broths [J]. Journal of Chemical & Engineering Data, 2013, 58: 1454-1463.

[6] Favre E. Specialty grand challenges in separation processes [J]. Frontiers in Chemical Engineering. 2020, 2: 1-5.

[7] Du J, Lorenz N, Beitle R R, *et al*. Application of wafer-enhanced electrodeionization in a continuous fermentation process to produce butyric acid with clostridium tyrobutyricum [J]. Separation Science and Technology, 2012, 47: 43-51.

[8] Jones R J, Massanet-Nicolau J, Guwy A, *et al*. Removal and recovery of inhibitory volatile fatty acids from mixed acid fermentations by conventional electrodialysis [J]. Bioresource Technology, 2015, 189: 279-284.

[9] Suss M E, Porada S, Sun X, *et al*. Water desalination via capacitive deionization: What is it and what can we expect from it [J]. Energy & Environmental Science, 2015, 8: 2296-2319.

[10] Choi J, Dorji P, Shon H K, *et al*. Applications of capacitive deionization: Desalination, softening, selective removal, and energy efficiency [J]. Desalination, 2019, 449: 118-130.

[11] Sholl D S, Lively R P. Seven chemical separations to change the world [J]. Nature, 2016, 532: 435-437.

[12] Thongsukmak A, Sirkar K K. Pervaporation membranes highly selective for solvents present in fermentation broths [J]. Journal of Membrane Science, 2007, 302: 45-58.

[13] Pan X R, Li W W, Huang L, *et al*. Recovery of high-concentration volatile fatty acids from wastewater using an acidogenesis-electrodialysis integrated system [J]. Bioresource Technology, 2018, 260: 61-67.

[14] Li P, Feng T, Song Z, *et al*. Chitin derived biochar for efficient capacitive deionization performance [J]. RSC Advances, 2020, 10 (50): 30077-30086.

[15] Zheng P, Wang L, Wang Q, *et al*. Enhanced capacitive deionization by rGO@ PEI/$MoS_2$ nanocomposites with rich heterostructures [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 295: 121156.

[16] Mattocks J A, Jung J J, Lin C Y, *et al*. Enhanced rare-earth separation with a metal-sensitive lanmodulin dimer [J]. Nature, 2023, 618 (7963): 87-93.

[17] 任壮,王黎,陶强强,等.MXenes 基电容去离子技术电极材料研究进展[J].现代化工,2024,44(3):31-35,42.

[18] Xu L, Xie Y, Zong Y, *et al*. Formic acid recovery from EDTA wastewater using coupled ozonation and flow-electrode capacitive deionization (Ozo/FCDI): Performance assessment at high cell voltage [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 254: 117613.

[19] Yu C, Xu L, Mao Y, *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.

[20] Valentino L, Alejandre A. Capacitive deionization for the extraction and recovery of butyrate [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(16): 6385-6394.

[21] Wu G Y, Pu Y, Wang Y, *et al*. Selective recovery of medium-chain fatty acids from secondary fermentation broth by flow-electrode capacitive deionization [J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 470: 144168.

[22] Lin R, He Y, Zheng X, *et al*. Fe@ NC-hybrid electrode enhancing acetate synthesis from $CO_2$ via microenvironment regulation in microbial electrochemical systems [J]. Bioresource Technology, 2025, 435: 132846.

[23] Huang Q, Sheng L, Wu T, *et al*. Research progress on the application of carbon-based composites in capacitive deionization technology [J]. Desalination, 2025, 593: 118197. ■


欢迎浏览《现代化工》网站 http://www.xdhg.com.cn