

文章编号: 1000-8608(2017)04-0337-08

氯化锂溶液为工质的溶液浓差发电实验研究

徐士鸣^{*1}, 吴德兵¹, 吴 曜¹, 胡军勇¹, 刘 欢¹, 张红军¹, 陈顺权², 陈 静²

(1. 大连理工大学 能源与动力学院 海洋能源利用与节能教育部重点实验室, 辽宁 大连 116024;
2. 广州中国科学院先进技术研究所 广东省膜材料与膜分离重点实验室, 广东 广州 511458)

摘要: 利用配制的氯化锂溶液作为工作介质, 通过实验研究稀溶液和浓溶液浓度变化对逆向电渗析电池组(REDCs)开路电压、内阻以及功率密度等电池特性参数的影响。研究结果表明, 由10个电池单元构成的REDCs在所研究的浓度范围内, 最大开路电压为1.88 V, 最大功率密度为1.67 W/m²。电池的开路电压随稀溶液浓度增大而降低, 而随浓溶液浓度增大出现先增后降的趋势。电池内阻随浓、稀溶液的浓度增大而降低。电池的端电压与功率密度受电流影响。随电流增大, 端电压呈线性下降的趋势, 而功率密度变化却呈上凸的二次曲线。当电路总电阻为电池内阻两倍时, 电池功率密度达到最大值。

关键词: 低品位热能; 氯化锂溶液; 逆向电渗析电池; 浓差发电

中图分类号: TK115

文献标识码: A

doi: 10.7511/dllgxb201704002

0 引言

低品位热能具有温度低、种类多、总量大的特点。有效利用低品位热能, 对降低常规能源的消耗, 改善大气质量有着积极的作用, 也是当前世界各国竞相研究的重要课题之一^[1]。

有效利用低品位热能的方法是将其转换成电能。当前受到广泛关注并被深入研究的低品位热能发电技术主要是基于热-功转换原理的热动力循环发电, 包括常规朗肯循环(RC)、有机朗肯循环(ORC)、卡林纳(Kalina)循环和斯特林(Stirling)循环等^[2-5]。其中对常规朗肯循环和有机朗肯循环的研究最为充分和深入, 并在实际工程中得到一定的应用^[6-8]。

不同类型的低品位热能, 其温度高低和热量大小都不确定, 部分低品位热能的温度和热量还是随时间变化或断续的, 常规热-功转换发电技术往往难以适应, 限制了这类技术在低品位热能发电领域的广泛应用。为此, 作者提出了一种基于低温多效和逆向电渗析相结合利用低品位热能直接发电的技术——溶液浓差热-电转换技术^[9-10]。其工作原理是: 在单效或多效发生器(蒸馏器)内, 利

用低品位热能将工作溶液中的低沸点组分分离出来, 使分离出的低沸点组分(稀溶液)与被浓缩的溶液(浓溶液)之间产生浓度或化学势差; 然后利用逆向电渗析电池(reverse electrodialysis cells, REDCs), 将溶液的化学势能转换成电能并输出。

与常规热-功转换循环不同的是: 热-电转换循环工质必须是可热分离的并具有良好电离特性的电解质溶液; 热-电转换循环是一单压循环, 溶液泵仅被用来克服溶液流动阻力。

目前对于热-电转换循环的研究, 国内外几乎是同时起步, 但研究工作尚未深入。Luo等^[11-12]提出了一种热驱动的电化学发电机(thermal-driven electrochemical generator, TDEG)的热-电转换循环。该循环由蒸馏柱和REDCs构成, 以热稳定性较差的碳酸氢铵(NH₄HCO₃)水溶液作为工作介质。采用碳酸氢铵水溶液受热分解、冷却吸收合成的方法将低品位热能转换成工作溶液的化学势能。然后, 利用REDCs将溶液浓差能转换成电能。Kim等^[13]在此研究基础上, 对碳酸氢铵水溶液浓差能在REDCs中转换成电能的过程进行了理论和实验研究。在膜间距为0.1 mm, 溶液流率

收稿日期: 2016-11-30; 修回日期: 2017-05-22。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51606024); 广东省膜材料与膜分离重点实验室开放课题资助项目(GIAT2016061404); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(DUT17JC31)。

作者简介: 徐士鸣*(1957-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, E-mail: xsming@dlut.edu.cn。

为 3 mL/min, 溶液浓度比为 200 ((2 mol/L)/(0.01 mol/L)) 条件下, 由 5 个膜电池组成的实验用 REDCs 上, 获得 0.84 W/m² 最大功率密度。然而上述文献中所给出的热-电转换循环为一单热源流程。

McGinnis 等^[14] 给出了另一种称之为压力延迟渗透(pressure-retarded osmosis, PRO)浓差发电循环。该循环由蒸馏柱、压力交换器和渗透压力热机(osmotic heat engine, OHE)构成, 工作介质也采用碳酸氢铵水溶液。低品位热能转换成溶液浓差能的过程与前述的方法相同。不同的是先将溶液浓差能通过压力渗透膜转换成溶液的压力能(重力势能), 然后由压力能来驱动液力透平机做功并带动发电机发电。

虽然文献[15]指出, 碳酸氢铵水溶液热分解所需的能量低于溶剂水蒸发热分离所需的能量, 但是, 文献[16]实验结果表明, 尽管碳酸氢铵水溶液在 60 °C 时开始分解出 CO₂ 气体, 但要完全分解出氨气, 溶液温度需要在 70 °C 以上。因此, 温度低于 70 °C 的低品位热能难以得到利用。其次, NH₃ 和 CO₂ 气体难以冷凝, 当低品位热能温度较高时, 无法采用多效方式来降低溶液分离过程所需的热能。由于碳酸氢铵的不稳定性, 浓碳酸氢铵水溶液在 RED 电堆中因温度或压力的变化会产生 CO₂ 气体析出现象^[18], 而影响 REDCs 的工作性能。三方面因素导致采用热分解法的溶液浓差热-电转换循环效率难以提高。

Carati 等^[17] 提出了称之为热再生电池(thermally regenerable batteries)的热-电转换循环。但为了储存能量, 在循环流程内设置了 3 个溶液储罐。Carati 等试图用纯工质的 T-S 图来描述和分析热-电转换循环, 得出两点研究结论: 为了提高循环效率, 循环中所采用的工质, 其溶剂的汽化热越大越好; 溶液沸点随溶质浓度的增大而升高得越快越好。Carati 等基于此研究结论, 建议采用 ZnCl₂ 水溶液作为工质并在循环流程中设置了一个三通道换热器来回收发生器的浓溶液热能。

实际文献[17]所得出的研究结论与溶液热分离常识不符。出错的原因在于溶液的独立变量数与纯工质的独立变量数不同, 两者的 T-S 图是不同的。

溶液实际蒸馏/闪蒸分离过程, 为了提高热利用率, 要求溶剂的汽化热要小, 溶液随浓度增大其沸点增加越小越好。基于此观点, 利用低汽化热的乙醇来部分替代高汽化热的水, 以降低电解质

溶液分离过程的热耗。由于 KI、LiCl、LiBr 溶于乙醇+水的混合溶剂具有较好的电导率^[18], 也易于采用蒸馏法分离, 因此, 本文先以 LiCl+水二元溶液为工质, 研究其浓度变化对 REDCs 工作性能的影响, 为下一步探索三元溶液在热-电转换循环中的工作特性奠定基础。

1 REDCs 结构与发电原理

溶液浓差热-电转换基本循环如图 1 所示, 主要由低温多效溶液再生和逆向电渗析浓差发电两部分组成。在发电部分中主要部件为 REDCs, 其基本结构和产生电力的过程示意如图 2 所示。

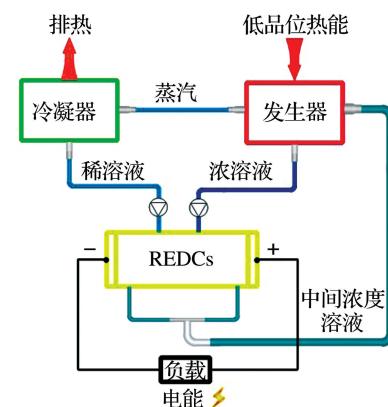


图 1 溶液浓差热-电转换基本循环流程

Fig. 1 Basic cycle flow of heat-electricity conversion by solution concentration gradient

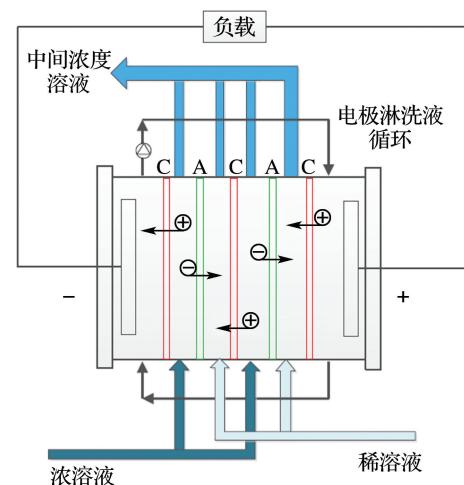


图 2 REDCs 结构和电力的产生示意图

Fig. 2 The schematic diagram of REDCs structure and electric generation

REDCs 主要由端板, 阴、阳电极, 交错排布的阴、阳离子交换膜以及由端板、交错排布的阴、阳离

子交换膜所隔出的阴、阳电极室和稀、浓溶液室构成。稀、浓溶液分别被引入 REDCs 稀、浓溶液室内。浓溶液室内的溶质离子在溶液浓度差(电化学势差)作用下,穿过离子交换膜进入稀溶液室内,从而在 REDCs 内形成定向离子流。电极液在阴、阳两电极室间作循环流动。电极液中的溶质在阳极处发生氧化反应而失去电子,但在阴极处获得电子而被还原。电子则通过外电路由阳极流向阴极而产生外电流。这样,溶液的化学势能通过 REDCs 被转换成电能。由于溶质离子的迁移导致流经浓溶液室的溶液浓度降低,而流经稀溶液室的溶液浓度提高。

最先提出该电池的应用背景是海水和河水之间的盐浓度差发电^[19]。目前各国学者对 REDCs 发电技术的研究主要是基于海水、淡水间的浓差发电,属开式系统^[20-23]。对于闭式热-电转换循环,其工作溶液选择较广^[24],其中氯化锂溶液就是可选工质之一。尽管对氯化锂溶液热分离的研究比较充分^[25-27],但对其在 REDCs 中的发电特性却从未被研究过。

2 REDCs 能量转换理论

2.1 溶液浓差能

对理想溶液作可逆分离,其所需的理论最小分离功也为溶液化学势能可以转换为电能的理论最大功,其表达式为^[28-29]

$$-\Delta G_{\min} = \Delta G_{\max} = 2RT \left(V_c c_{\text{c}} \ln \frac{c_{\text{c}}}{c_{\text{m}}} + V_d c_{\text{d}} \ln \frac{c_{\text{d}}}{c_{\text{m}}} \right) \quad (1)$$

式中:系数 2 是指 1 mol 电解质在溶液中完全电离后产生 2 mol 正、负离子;R 为气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹;T 为温度,K;V 为体积,L;c 为物质的量浓度,mol·L⁻¹. 下标 d,c,m 分别表示浓、稀和中间溶液。

从式(1)可以发现,对于单位体积的稀、浓溶液,其浓差越大,浓差能也越大。

2.2 理论电压

根据能斯特方程,单个(一个膜对)电池单元的理论电压(开路电压)为^[20]

$$V_{\text{th}} = U_{\text{oCV}} = \left(\frac{\alpha_{\text{cem}}}{z^+} + \frac{\alpha_{\text{aem}}}{z^-} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{c}}}{a_{\text{d}}} = \left(\frac{\alpha_{\text{cem}}}{z^+} + \frac{\alpha_{\text{aem}}}{z^-} \right) \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_c c_{\text{c}}}{\gamma_d c_{\text{d}}} \quad (2)$$

式中:a 为活度;F 为法拉第常数,96 485 C·mol⁻¹;z 为离子价数;α 为膜离子选择性系数;γ 为活度系数。上标+、-分别表示正、负离子;下标

cem,aem 分别表示阳、阴离子交换膜。

式(2)表明:在相同的浓差条件下,单价离子具有最高的理论电压;理论电压与溶液温度、浓差和活度系数有关。

由 N 个电池单元构成的 REDCs 理论电压为

$$U_{\text{th}} = NV_{\text{th}} \quad (3)$$

2.3 电池内电阻

内电阻(R_i)由欧姆电阻(R_{ohm})和非欧姆电阻(R_{Δ})构成。欧姆电阻包括电极和电极室电阻(R_{ele})、膜电阻(R_m)和溶液室电阻(R_c, R_d),可以直接测量或计算得到。非欧姆电阻是因溶液室内溶质离子浓度变化以及膜两侧边界层中离子浓度变化所产生的电阻。REDCs 电阻通常采用面积电阻($\Omega \cdot \text{cm}^2$ 或 $\Omega \cdot \text{m}^2$)表示。

$$R_i = R_{\text{ohm}} + R_{\Delta} \quad (4)$$

$$R_{\text{ohm}} = R_m + R_c + R_d + R_{\text{ele}} \quad (5)$$

当电池单元数 N 超过一定数量时, R_{ele} 可以忽略。但对于膜对数少的电堆,电极室内阻不可忽略。此时, R_{ohm} 理论计算式为^[30]

$$R_{\text{ohm}} = \frac{R_{\text{aem}} + R_{\text{cem}}}{1 - \beta} + f \left(\frac{\delta_c}{\bar{\kappa}_c} + \frac{\delta_d}{\bar{\kappa}_d} \right) + R_{\text{ele}} \quad (6)$$

式中:f 和 β 分别为丝网隔垫的阻挡系数和遮蔽系数;δ 为稀、浓溶液室间距,m;κ 为稀、浓溶液室内溶液的电导率,S·m⁻¹.

由 N 个电池单元构成的 REDCs 电阻为

$$R_{i,\text{cells}} = NR_i / A \quad (7)$$

其中 A 为膜面积,cm² 或 m².

2.4 输出功率与最大输出功率

当有外负载接入电池时,电池对外电路就有功率输出(P),有

$$P = U_{\text{act}} I = U_{\text{th}} I - R_{i,\text{cells}} I^2 \quad (8)$$

$$I = U_{\text{th}} / (R_{i,\text{cells}} + R_{\text{ex}}) \quad (9)$$

其中 R_{ex} 为外负载电阻,Ω.

当外负载电阻与内电阻阻值相等时,电池输出功率最大(P_{\max}),有

$$P_{\max} = U_{\text{th}}^2 / 4R_{i,\text{cells}} \quad (10)$$

2.5 功率密度

对于 REDCs,功率密度是一项非常重要的经济指标,其定义为单位膜面积的电功率。通常用单位膜对面积的最大发电功率来表征膜的利用效率。其表达式为

$$P_{d,\max} = P_{\max} / A_{\text{cells}} \quad (11)$$

其中 A_{cells} 为整个电池组的有效膜对面积,m².

3 实验系统及实验过程

为了对采用氯化锂溶液为工质的 REDCs 浓差发电进行实验研究,构建了一套实验系统。其中 REDCs 通过委托加工部件自行组装,便于对不同厂家生产的离子交换膜、丝网隔垫编织结构以及垫片厚度等结构部件参数对 REDCs 发电特性影响进行比较实验。REDCs 由 10 对膜电池组成,各部件基本参数如表 1 所示,实验系统的照片如图 3 所示,其中离子交换膜由日本旭硝子公司生产,电极液及实验用不同浓度的氯化锂溶液为人工配制。电极液组成为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ LiCl}$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$,所有电解质均为分析纯级,由天津大茂公司生产,溶液配制用蒸馏水为自产。不含膜对时,电极室内阻实测值为 0.634Ω 。稀、浓溶液在电池内作顺流等流速流动(1 cm/s)。

表 1 REDCs 部件及参数

Tab. 1 Components and parameters of REDCs

项目	参数	符号	单位	值
REDCs	电池单元数	N	—	10
	宽	—	cm	15
	长	—	cm	25
电极	宽	—	cm	7.5
	长	—	cm	10.5
离子交换膜 ¹⁾	选择性系数 ²⁾	α_{cem}	—	0.96
	α_{aem}	—	—	0.96
	膜面电阻 ³⁾	R_{cem}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	3.0
		R_{aem}	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	2.8
	膜厚	δ_m	mm	0.12
丝网隔垫	厚	δ	mm	0.35
	开孔率	—	%	50
	阻挡系数	f	—	1.8
	遮蔽系数	β	—	0.5

注:1)膜制造厂家提供的数据;2) $25^\circ\text{C}, 0.1 \sim 0.5 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液条件下测定的数据;3) $25^\circ\text{C}, 0.5 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液浸泡后的测试数据。

系统中 REDCs 工作参数(开路电压和内阻)是由电化学工作站(CHI 660E, Chen Hua, China)完成测试。其中,开路电压可以直接测定,而内阻是对 REDCs 加载 5 组不同电流(0.005 、 0.020 、 0.050 、 0.100 和 0.150 A)时,通过测定电池的电压降(ΔU)经计算后得到的平均值。计算方法为

$$R_{i,\text{cells}} = \left(\sum_{i=1}^5 \Delta U_i / I_i \right) / 5 \quad (12)$$

电池输出功率采用电流扫描法测定。电流扫描

速率为 0.01 A/s ,并记录输出电压。输出功率为

$$P = U_{\text{act}} I \quad (13)$$

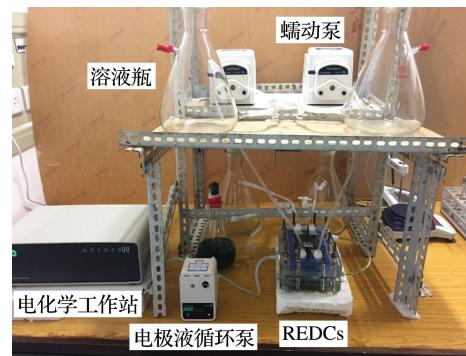


图 3 REDCs 实验系统照片

Fig. 3 Photo of REDCs experimental system

4 实验结果与分析

不含电解质的纯水电导率几乎为零,从而导致 R_d 非常大。为了降低 R_d ,需要对分离出的溶剂(水)进行“掺杂”,使其成为稀溶液。对于溶液浓差发电,改变稀、浓溶液浓度均会影响 REDCs 的工作特性,溶液浓度变化如何影响电池组的工作特性是本次实验需要解决的问题。

由于溶液温度变化也会影响 REDCs 工作特性,本次实验溶液温度恒定在 20°C ,进行稀、浓两种溶液浓度变化对 REDCs 工作特性的影响实验。浓溶液浓度恒为 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (17.49%),改变稀溶液浓度对 REDCs 性能参数的影响;稀溶液浓度恒为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,改变浓溶液浓度对 REDCs 性能参数的影响。

4.1 稀溶液浓度变化对内电阻的影响

图 4 给出了稀溶液浓度变化对 $R_{i,\text{cells}}$ 的影响。图中 $R_{i,\text{cells}}$ 的计算值是按式(6)以进、出口平均电导率计算得到。从实验结果可以看到,随着稀溶液浓度增大, $R_{i,\text{cells}}$ 变化趋势先是急剧降低,然后趋于平缓。其原因在于,在纯水中加入少量氯化锂后其电导率急剧增大,导致 R_d 降低,电池组总内阻值也随之降低。但当稀溶液浓度增加到一定值后,继续增大其浓度,尽管溶液的电导率会有所增大,但增大幅度大为降低,使得 R_d 和 $R_{i,\text{cells}}$ 降低幅度非常有限,反而会使稀、浓溶液浓差减小而影响电池的工作性能。

如图 4 所示,当稀溶液浓度大于 0.05 mol/L 时,计算值和实测值相差基本不变,这是由于式(6)计算值是电池的欧姆电阻,差值即为电池的非欧姆电阻($R_{\Delta c}$)通过式(4)计算得出。从图中可以

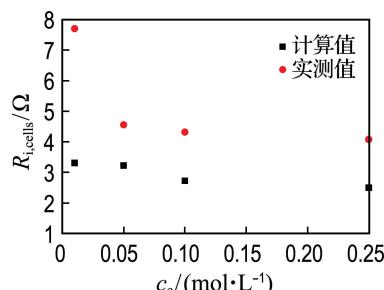


图 4 REDCs 内电阻随稀溶液浓度的变化

Fig. 4 Variations of REDCs internal resistance vs. weak solution concentration

发现,当稀溶液浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 实测的 $R_{i,\text{cells}}$ 和计算得到的 R_{ohm} 差值最大。因为式(6)中膜面电阻以恒值(见表 1)计算,是在 0.5 mol/L NaCl 溶液中测得, Galama 等^[31] 对溶液浓度对离子交换膜电阻的影响研究表明, 膜电阻随着溶液浓度降低而升高,且当溶液浓度低于 0.1 mol/L 时,膜电阻急剧升高。

4.2 稀溶液浓度变化对开路电压的影响

图 5 给出了稀溶液浓度变化对 REDCs 开路电压(U_{oov})的影响。图中电压计算值是按式(2)计算得到,其中浓度按电池入口侧计。

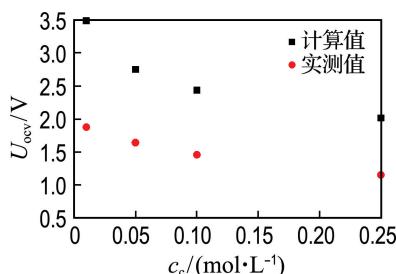


图 5 开路电压随稀溶液浓度的变化

Fig. 5 Variations of open circuit voltage vs. weak solution concentration

由图可见,以入口侧溶液浓差计算的理论电压与实测电压数据有较大差距。其主要原因在于,稀、浓溶液流经 REDCs 时,因离子迁移其浓差逐渐减小,按能斯特方程,其理论电压也在降低,在电池出口侧理论电压为最小。而实际 REDCs 电极电压是不能大于电池内任何处的理论电压,否则会在电池某处出现“正”的电渗析效应,这对于 REDCs 而言是不可能存在的。

因此,在不考虑电池其他损失条件下,电极电压的最大值为电池出口溶液浓差下的理论电压。由此,对于采用顺流流动的 REDCs,可以得到以

下重要研究结论:不能指望仅用单个 REDCs 高效地将溶液浓差能转换成电能,需要多个 REDCs 串联才能完成;对于确定的 REDCs,任何有助于使出 REDCs 的溶液浓差降低的措施,势必会使电池的电压降低。

4.3 不同稀溶液浓度下输出电压随输出电流密度的变化关系

图 6 给出了不同稀溶液浓度下 REDCs 输出电压(U_{act})随输出电流密度(i)的变化关系。在 REDCs 研究中常采用电流密度作为电流单位,是指单位膜面积所通过的电流,由实测电流除膜有效利用面积得到。由图可见,REDCs 输出电压随外回路电流密度的增加几乎呈线性下降关系,浓度高低仅影响其下降的斜率(内阻)和截距(开路电压)。当浓度在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 及以上时,随浓度增大, $U_{\text{act}}-i$ 线几乎平行,但逐步降低。当浓度小于 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $U_{\text{act}}-i$ 线变得更陡峭些,即随 i 的增加, U_{act} 下降更快。说明电阻变化与图 4 所示结果一致。

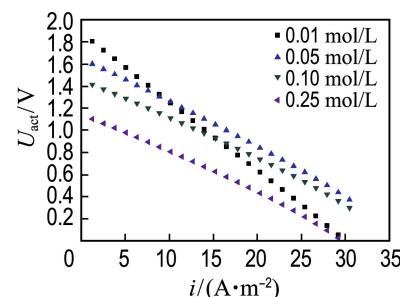


图 6 不同稀溶液浓度下输出电压随电流密度的变化

Fig. 6 Variations of terminal voltage vs. current density with different weak solution concentrations

4.4 不同稀溶液浓度下功率密度随输出电流密度的变化关系

图 7 给出了不同稀溶液浓度下 REDCs 功率

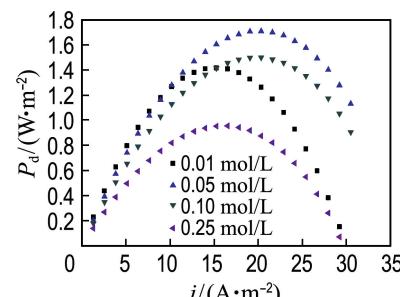


图 7 不同稀溶液浓度下功率密度随电流密度的变化

Fig. 7 Variations of power density vs. current density with different weak solution concentrations

密度(P_d)随输出电流密度(i)的变化关系。由图可见,REDCs 的 P_d 随 i 呈上凸的二次曲线变化。在不同的稀溶液浓度下, P_d 有一最大值($P_{d,max}$)。从图中还可见,当稀溶液浓度为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $P_{d,max}$ 最大, 达到 $1.67 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ 。另外, 不同稀溶液浓度情况下, $P_{d,max}$ 所对应的电流密度也不相同。因此, 即使对于同一 REDCs, 稀溶液浓度发生变化, 其工作特性也随之发生变化。

4.5 不同浓溶液浓度下输出电压和功率密度随输出电流密度的变化关系

REDCs 工作特性不仅受稀溶液浓度的影响, 也受浓溶液浓度的影响。由于氯化锂在水中有很大的溶解度, 较适合用于 REDCs 大浓差发电的要求。图 8 和 9 给出稀溶液浓度恒定在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 情况下, 浓溶液浓度变化对 REDCs 工作特性的影响关系。

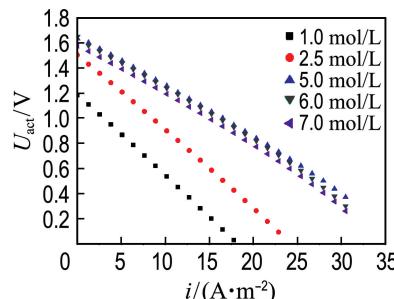


图 8 不同浓溶液浓度下输出电压随电流密度的变化

Fig. 8 Variations of terminal voltage vs. current density with different strong solution concentrations

由图 8 可见, REDCs 的开路电压(电流为 0 时电压)先开始随浓溶液浓度的升高而升高, 浓度在 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右达到峰值(1.651 V), 然后随着浓溶液浓度继续升高, 开路电压开始下降。其原因在于当溶液浓度达到一定值后, 继续增加浓度会使溶液的电导率降低, 溶液电阻增加, 电压降低。因此, 对于 REDCs 发电性能而言, 在稀溶液浓度一定的条件下, 浓溶液的浓度不是越大越好, 而是有一最优浓度。在此最优浓度下, 电池的开路电压和功率密度可以达到最大(见图 9)。电池输出电压随输出电流密度的变化关系与图 6 所示的情况类似, U_{act} 随 i 呈线性下降关系。浓度在 $5.0 \sim 7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $U_{act}-i$ 线非常接近。较低浓度溶液情况下, 高浓度溶液 $U_{act}-i$ 线斜率较小。

图 9 给出了 REDCs 功率密度随电流密度的变化关系, 也是一种呈上凸的二次曲线关系, 且溶

液浓度越低, 电池最大功率密度下的电流密度越小。溶液浓度在 $5.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 电池输出功率密度达到最大($1.67 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$)。浓度在 $5.0 \sim 7.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, P_d-i 线比较接近, 但随浓度继续升高, 电池的 $P_{d,max}$ 降低。

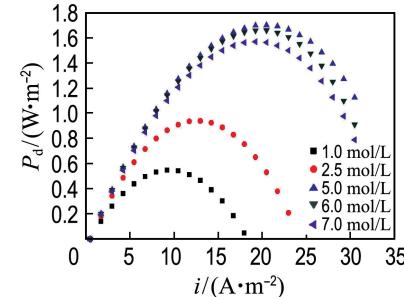


图 9 不同浓溶液浓度下功率密度随电流密度的变化

Fig. 9 Variations of power density vs. current density with different strong solution concentrations

5 结 论

(1) 溶液浓差能可以通过 REDCs 电池直接转换成电能。

(2) REDCs 发电特性不仅受稀溶液浓度的影响, 还受浓溶液浓度的影响。

(3) 对于确定结构的 REDCs 和运行参数, 在实验浓度范围内均有一个最适的稀或浓溶液浓度值, 使其发电性能达到最优。

(4) 在稀、浓溶液顺流条件下, 不能指望仅用一个 REDCs 电池高效地将溶液浓差能转换成电能, 需要多个电池串联来实现。

参 考 文 献:

- [1] 连红奎, 李艳, 束光阳子, 等. 我国工业余热回收利用技术综述[J]. 节能技术, 2011, 29(2):123-128.
LIAN Hongkui, LI Yan, SHU Guangyangzi, et al. An overview of domestic technologies for waste heat utilization [J]. Energy Conservation Technology, 2011, 29(2):123-128. (in Chinese)
- [2] 王华, 王辉涛. 低温余热发电有机朗肯循环技术[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
WANG Hua, WANG Huitao. Organic Rankine Cycle Power Generation for Energy Recovery [M]. Beijing: Science Press, 2010. (in Chinese)
- [3] HUNG T C, WANG S K, KUO C H, et al. A study of organic working fluids on system efficiency of an ORC using low-grade energy sources [J]. Energy, 2010, 35:1403-1411.
- [4] KALINA A I. Combined-cycle system with novel

- bottoming cycle [J]. *ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 1984, **106**(4): 737-742.
- [5] ORGAN A J. *Thermodynamics and Gas Dynamics of the Stirling Cycle Machine* [M]. New York: Cambridge University Press, 2010.
- [6] CHEN Huijuan, GOSWAMI D Y, STEFANAKOS E K. A review of thermodynamic cycles and working fluids for the conversion of low-grade heat [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2010, **14**(9): 3059-3067.
- [7] WEI Donghong, LU Xuesheng, LU Zhen, et al. Dynamic modeling and simulation of an organic Rankine cycle (ORC) system for waste heat recovery [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, **28**(10): 1216-1224.
- [8] TCHANCHE B F, LAMBRINOS G, FRANGOUDEAKIS A, et al. Low-grade heat conversion into power using organic Rankine cycles — A review of various applications [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, **15**: 3963-3979.
- [9] 徐士鸣, 吴 曜, 吴德兵. 一种新型低品位热能发电方法及装置: 201510694726.4 [P]. 2015-10-21. XU Shiming, WU Xi, WU Debing. A novel method and device of low grade thermal energy power generation: 201510694726.4 [P]. 2015-10-21. (in Chinese)
- [10] 徐士鸣, 吴 曜, 吴德兵, 等. 从吸收制冷到逆向电渗析发电——溶液浓差能应用新技术[C] // 第九届全国制冷空调新技术研讨会论文集. 洛阳: 中国制冷学会, 2016. XU Shiming, WU Xi, WU Debing, et al. Salinity gradient power technology and application from absorption refrigeration to reverse electrodialysis power generation [C] // *Proceedings of the 9th National Conference, New Technology for Refrigeration and Air Conditioning*. Luoyang: Chinese Association of Refrigeration, 2016. (in Chinese)
- [11] LUO Xi, CAO Xiaoxin, MO Yinghui, et al. Power generation by coupling reverse electrodialysis and ammonium bicarbonate: Implication for recovery of waste heat [J]. *Electrochemistry Communications*, 2012, **19**: 25-28.
- [12] 罗 希, 梁 鹏, 曹效鑫, 等. 碳酸氢铵-反向电渗析模块型研究[J]. 膜科学与技术, 2013, **33**(6): 6-12. LUO Xi, LIANG Peng, CAO Xiaoxin, et al. The configuration of reverse electrodialysis stacks utilizing ammonium bicarbonate solutions [J]. *Membrane Science and Technology*, 2013, **33**(6): 6-12. (in Chinese)
- [13] KIM D H, PARK B H, KWON K, et al. Modeling of power generation with thermolytic reverse electrodialysis for low-grade waste heat recovery [J]. *Applied Energy*, 2017, **189**: 201-210.
- [14] MCGINNIS R L, MCCUTCHEON J R, ELIMELECH M. A novel ammonia-carbon dioxide osmotic heat engine for power generation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2007, **305**(1/2): 13-19.
- [15] MCGINNIS R L, ELIMELECH M. Energy requirements of ammonia-carbon dioxide forward osmosis desalination [J]. *Desalination*, 2007, **207**(1/2/3): 370-382.
- [16] 张永昭, 艾 宁, 计建炳. 碳酸氢铵水溶液热分解性能的研究[J]. 广州化工, 2011, **39**(8): 56-57, 61. ZHANG Yongzhao, AI Ning, JI Jianbing. Dissociation of ammonium acid carbonate after CO₂ sequestration by aqueous ammonia method [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2011, **39**(8): 56-57, 61. (in Chinese)
- [17] CARATI A, MARINO M, BROGIOLI D. Thermodynamic study of a distiller-electrochemical cell system for energy production from low temperature heat sources [J]. *Energy*, 2015, **93**: 984-993.
- [18] 徐士鸣, 刘 欢, 吴 曜, 等. KI/LiCl/LiBr-水-乙醇三元体系电导率特性研究[J]. 大连理工大学学报, 2017, **57**(1): 23-28. XU Shiming, LIU Huan, WU Xi, et al. Study of conductivity characteristics of ternary solutions KI/LiCl/LiBr-water-ethanol [J]. *Journal of Dalian University of Technology*, 2017, **57**(1): 23-28. (in Chinese)
- [19] PATTIE R E. Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile [J]. *Nature*, 1954, **174**(4431): 660.
- [20] POST J W, HAMELERS H V M, BUISMAN C J N. Energy recovery from controlled mixing salt and fresh water with a reverse electrodialysis system [J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, **42**(15): 5785-5790.
- [21] HONG J G, ZHANG Bopeng, GLABMAN S, et al. Potential ion exchange membranes and system performance in reverse electrodialysis for power generation: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, **486**: 71-88.
- [22] DANILIDIS A, VERMAAS D A, HERBER R, et al. Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis [J]. *Renewable Energy*, 2014, **64**: 123-131.
- [23] 邓会宁, 田 明, 杨秀丽, 等. 反电渗析法海洋盐差电池的结构优化与能量分析[J]. 化工学报, 2015, **66**(5): 1919-1924.

- DENG Huining, TIAN Ming, YANG Xiuli, et al. Structure optimization and energy analysis of reverse electrodialysis to recover energy of oceanic salinity gradient [J]. **CIESC Journal**, 2015, **66**(5): 1919-1924. (in Chinese)
- [24] 吴 曦,徐士鸣,吴德兵,等. 逆电渗析法热-电转换系统循环工质匹配准则[J]. 化工学报, 2016, **67**(z2):326-332.
- WU Xi, XU Shiming, WU Debing, et al. Methodology of assessing working mediums availability for a novel heat-power conversion system with reverse electrodialysis technology [J]. **CIESC Journal**, 2016, **67**(z2):326-332. (in Chinese)
- [25] BUKER M S, RIFFAT S B. Recent developments in solar assisted liquid desiccant evaporative cooling technology-A review [J]. **Energy and Buildings**, 2015, **96**:95-108.
- [26] LI Xiuwei, ZHANG Xiaosong, QUAN Shuo. Single-stage and double-stage photovoltaic driven regeneration for liquid desiccant cooling system [J]. **Applied Energy**, 2011, **88**(12):4908-4917.
- [27] 王 琴,吴 蕊,刘松松,等. 内热型与绝热型溶液再生器再生过程性能 [J]. 化工学报, 2016, **67**(z1):186-194.
- WANG Qin, WU Wei, LIU Songsong, et al. Performance of regeneration processes of internally heated regenerator and adiabatic regenerator [J]. **CIESC Journal**, 2016, **67** (z1): 186-194. (in Chinese)
- [28] JIA Zhijun, WANG Baoguo, SONG Shiqiang, et al. Blue energy: Current technologies for sustainable power generation from water salinity gradient [J]. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**, 2014, **31**:91-100.
- [29] VERMAAS D A, VEERMAN J, YIP N Y, et al. High efficiency in energy generation from salinity gradients with reverse electrodialysis [J]. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2013, **1**(10): 1295-1302.
- [30] VERMAAS D A, SAAKES M, NIJMEIJER K. Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis [J]. **Journal of Membrane Science**, 2011, **385**(1/2):234-242.
- [31] GALAMA A H, VERMAAS D A, VEERMAN J, et al. Membrane resistance: The effect of salinity gradients over a cation exchange membrane [J]. **Journal of Membrane Science**, 2014, **467**:279-291.

Experimental study of solution concentration difference power generation with lithium chloride solution as working fluid

XU Shiming^{*1}, WU Debing¹, WU Xi¹, HU Junyong¹, LIU Huan¹,
ZHANG Hongjun¹, CHEN Shunquan², CHEN Jing²

(1. Key Laboratory of Ocean Energy Utilization and Energy Conservation of Ministry of Education, School of Energy and Power Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China;

2. Guangdong Key Laboratory of Membrane Material and Membrane Separation, Guangzhou Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 511458, China)

Abstract: Through experiments, the influences of concentration variations of both weak and strong solutions on the characteristic parameters of reverse electrodialysis cells (REDCs), such as open circuit voltage (OCV), internal resistance and power density, are explored, in which lithium chloride solution prepared is used as working fluid. The results show that the maximal OCV and power density of the homemade REDCs with 10 cells are 1. 88 V and 1. 67 W/m² in the range of experimental concentration, respectively. The OCV of the REDCs reduces with the increase of weak solution concentration, but increases first and then reduces with the increase of strong solution concentration. The internal resistances of the REDCs reduce with the increase of both weak and strong solution concentrations. The terminal voltage and power density of the REDCs are affected by current. With the increase of current, the terminal voltage drops linearly but the variations of power density appear a convex quadratic curve. The power density of the REDCs reaches maximum when the total circuit resistance is twice as big as the internal resistance of the REDCs.

Key words: low-grade heat; lithium chloride solution; reverse electrodialysis cells; concentration difference power generation