文章编号：1000-8608(2019)01-0020-08

顺、逆流串联电路逆电渗析电堆发电系统能量转换效率研究

徐士鸣*，何其琛，吴　曦，吴德兵，胡军勇，张　凯，金东旭，王　平

（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）

摘要： 通过建立逆电渗析(RED)电堆能量转换模型，对稀和浓溶液顺、逆流时多个RED电堆(多电极)串联电路的发电系统进行理论研究. 比较了顺、逆流两种流动方式下RED电堆流道总长、溶液流速以及RED电堆数量对系统能量转换效率及输出特性的影响. 模拟计算结果表明：在设定参数下，降低溶液流速，增加流道总长和电堆数量均能提升系统能量转换效率. 溶液逆流时的系统能量转换效率、输出电压和功率密度均高于溶液顺流时的情况. 与溶液顺流时相比，逆流时溶液流速和流道总长的变化对系统能量转换效率的影响要大些，而电堆数量影响要小些. 电堆数量增加会提高发电系统输出电压和功率密度，但总内阻也随之增加，导致系统推荐的工作范围变窄.

关键词： 顺流；逆流；逆电渗析电堆；串联电路；能量转换效率

中图分类号： TQ152　　**文献标识码：** A　　**doi：** 10.7511/dllgxb201901004

0　引　言

采用逆电渗析(reverse electrodialysis，RED)方法可将溶液浓差能直接转换为电能[1]. 该方法最早由Pattle于1954年提出[2]. 尽管60多年来利用RED进行溶液浓差能发电的技术得到了一定程度的发展，并将RED技术应用到有机废水氧化降解领域[3-5]，但对RED中溶液流动方式以及串联电路电堆数量对RED发电系统工作特性的影响研究尚不充分.

实际上若要将溶液浓差能通过RED充分且高效转换成电能，需要采用较长的流道和多个电堆. Veerman等[6-7]将电堆数量分别设为1和无穷且各电堆独立供电时，模拟了不同流动方式下溶液流速对各电堆功率密度的影响情况，并通过实验研究比较了溶液不同流动方式和流速下各电堆的发电性能，得出采用多电堆、低流速可提高RED发电系统能量效率的结论. 尽管作者在研究中，探讨了流动方式对各电堆发电功率密度影响，但未考虑离子交换膜(ion exchange membranes，IEMs)溶剂渗透和共价离子(co-ions)迁移等非理想因素对RED电堆能量转换效率的影响. Vermaas等[8]也模拟了各电堆独立供电时，溶液顺流、逆流、交叉流，海、淡水流率比，电堆数量等变化对RED发电系统能量转换效率的影响. 但在研究中没有探讨流道长度、流速等对能量转换效率的影响，也没有考虑IEMs的非理想渗透等因素.

实际上无论溶液是顺流还是逆流，依次流经由多个电堆所构成的发电系统时，均会因电堆内稀、浓溶液之间的质量交换，使流经各电堆的稀、浓溶液平均浓差发生变化，导致各电堆实际输出电压发生变化，难以将各电堆输出端直接并联. 理论上由多RED电堆组成的发电系统，各电堆可以各自承担负荷. 但因各电堆输出电压和功率不同，难以实际应用. 若将RED发电系统内各电堆正负极串联起来，构成一个串联电路系统，不仅可以提高发电系统的输出电压，还可以通过增加系统内IEMs有效传质面积来降低溶液出口浓差，提高系统的能量转换效率.

本文试图通过对串联电路的多RED电堆发电系统建立数学模型，采用数值模拟方法，在顺、逆流两种流动方式下，对溶液流速、通道总长、电堆数量变化对系统能量转换效率的影响进行研

收稿日期： 2018-05-11；　**修回日期：** 2018-11-20.
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(51776029，51606024).
作者简介： 徐士鸣*(1957-)，男，博士，教授，博士生导师，E-mail：xsming@dlut.edu.cn.

究，为后续基于 RED 技术的低品位热直接发电技术研究提供帮助.

1　RED 电堆串联电路能量转换模型

1.1　电堆传质模型

RED 电堆结构见文献[9]，其主要由端板电极和交错布置的阴、阳 IEMs 隔垫及紧固螺栓组成. 一对阴、阳 IEMs 及隔垫构成一个膜电池单元. 实际使用的 RED 电堆是由成百上千个膜电池单元串联而成，输出电压可达几十或上百伏. 电堆内溶液间的质传递是由溶液浓差所引起的，溶质离子以透膜迁移形式进行传递. 电堆内沿流动方向，浓侧流道内溶液浓度逐渐降低，稀侧流道内溶液浓度逐渐提高，溶液浓差能被部分转换成电能输出.

溶质离子迁移包括库仑离子迁移和共价离子迁移. 对于 RED 电堆而言，库仑离子迁移为有效迁移，而共价离子迁移是无效迁移，会导致能量损失. 当 NaCl 水溶液作为工作溶液时，RED 电堆内溶质离子迁移总通量为[10]

$$J_{\mathrm{tot}}(x)=\frac{I(x)}{F}+\frac{2D_{\mathrm{NaCl}}[c_{\mathrm{c}}(x)-c_{\mathrm{d}}(x)]}{\delta_{\mathrm{m}}} \tag{1}$$

式中：J_{tot} 为溶质离子迁移总通量，mol·m^{-2}·s^{-1}；I 为电流密度，A·m^{-2}；x 为溶液流动方向的流道位置，m；F 为法拉第常数，96 485 C·mol^{-1}；D_{NaCl} 为 NaCl 共价离子透膜扩散率系数，m^2·s^{-1}；c 为溶液浓度，mol·m^{-3}；δ_{m} 为 IEMs 厚度，m. 下标 c、d 分别代表浓、稀溶液.

溶剂(水)透膜渗透速率为[6]

$$J'_{\mathrm{w}}(x)=-\frac{2D_{\mathrm{wat}}}{\delta_{\mathrm{m}}}[c_{\mathrm{c}}(x)-c_{\mathrm{d}}(x)]\frac{M_{\mathrm{wat}}}{\rho_{\mathrm{wat}}} \tag{2}$$

式中：J'_{w} 为溶剂透膜渗透速率，m·s^{-1}；D_{wat} 为水透过 IEMs 的扩散系数，m^2·s^{-1}；M_{wat} 为水摩尔质量，kg·mol^{-1}；ρ_{wat} 为水密度，kg·m^{-3}.

沿 RED 电堆流道流动方向稀、浓溶液浓度的变化规律为[10]

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}c_{\mathrm{d}}(x)=\frac{B}{V_{\mathrm{d}}}[J_{\mathrm{tot}}(x)-c_{\mathrm{d}}(x)J'_{\mathrm{w}}(x)] \tag{3}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}c_{\mathrm{c}}(x)=-\frac{B}{V_{\mathrm{c}}}[J_{\mathrm{tot}}(x)-c_{\mathrm{c}}(x)J'_{\mathrm{w}}(x)] \tag{4}$$

式中：B 为 IEMs 宽度，m；V 为单个流道内溶液体积流量，m^3·s^{-1}. 逆流流动时，因稀、浓溶液流向相反，计算时 V_{d} 与 V_{c} 异号.

1.2　电堆输出特性模型

单元膜电池电势差可由 Nernst 方程确定[9]：

$$E_{\mathrm{cell}}(x)=\frac{RT}{F}\left[\alpha_{\mathrm{CEM}}\ln\frac{\gamma_{\mathrm{c}}^{\mathrm{Na}}(x)c_{\mathrm{c}}(x)}{\gamma_{\mathrm{d}}^{\mathrm{Na}}(x)c_{\mathrm{d}}(x)}+\alpha_{\mathrm{AEM}}\ln\frac{\gamma_{\mathrm{c}}^{\mathrm{Cl}}(x)c_{\mathrm{c}}(x)}{\gamma_{\mathrm{d}}^{\mathrm{Cl}}(x)c_{\mathrm{d}}(x)}\right] \tag{5}$$

式中：E_{cell} 为单元膜电池产生的电势差，V；α 为 IEMs 选择性渗透系数；R 为通用气体常数，8.314 J·mol^{-1}·K^{-1}；T 为热力学温度，K；γ 为离子活度系数；下标 AEM、CEM 分别代表阴、阳 IEMs.

离子活度系数可用扩展的 Debye-Hückel 方程表示：

$$\gamma(x)=\exp\left[\frac{-0.51z^2\sqrt{\Lambda(x)}}{1+(A/305)\sqrt{\Lambda(x)}}\right] \tag{6}$$

式中：z 为离子化合价；A 为有效水合离子半径($A_{\mathrm{Na^+}}=450$ pm，$A_{\mathrm{Cl^-}}=300$ pm)；Λ 为离子浓度，mol·L^{-1}.

由 N 个膜电池单元组成的第 i 个 RED 电堆理论电压为

$$E_{\mathrm{stack},i}(x)=N\cdot E_{\mathrm{cell},i}(x) \tag{7}$$

由 N 个膜电池单元所组成的 RED 电堆欧姆电阻为[9]

$$R_{\mathrm{ohm}}(x)=N[R_{\mathrm{AEM}}+R_{\mathrm{CEM}}+R_{\mathrm{c}}(x)+R_{\mathrm{d}}(x)]+R_{\mathrm{elc}} \tag{8}$$

其中面电阻单位为 Ω·m^2，下标 elc 代表电极. 当 N 较大时电极电阻相对较小，可忽略不计[11].

溶液流道电阻计算式为

$$R(x)=f\frac{\delta}{\kappa(x)c(x)} \tag{9}$$

式中：f 为隔垫阻碍系数；δ 为隔垫厚度，m；κ 为溶液摩尔电导率，S·m^2·mol^{-1}.

在溶液浓差的作用下溶质离子从浓溶液侧向稀溶液侧迁移. 离子在迁移过程中流道内会产生浓度梯度，IEMs 两侧会出现浓差极化现象，导致 RED 电堆内部产生电势损失. 引起这部分损失的电阻称为非欧姆电阻[12]. 通过理论分析和实验数据拟合，文献[13]给出了稀、浓溶液进口浓度分别为 0.017 1 mol·L^{-1}(河水)和 0.512 8 mol·L^{-1}(海水)且 IEMs 间使用织网隔垫时，膜电池单元边界层非欧姆电阻计算式为

$$R_{\mathrm{bl}}=\left(0.62t_{\mathrm{res}}\frac{\delta}{L_i}+0.05\right)\times0.000\ 1 \tag{10}$$

式中：R_{bl} 为边界层面电阻，Ω·m^2；t_{res} 为溶液流经

流道的时间，s；L_i 为第 i 个电堆流道长度，m.

由 N 个膜电池单元所组成的 RED 电堆内电阻为欧姆电阻和非欧姆电阻之和：

$$R_i(x)=R_{\mathrm{ohm}}(x)+NR_{\mathrm{bl}} \tag{11}$$

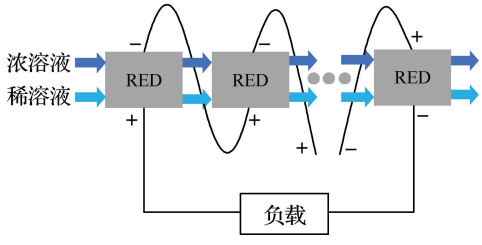
因欧姆和非欧姆电阻阻值均与电堆内溶液浓度和流动参数有关，R_i 值也受流经电堆的溶液参数影响，并非定值.

根据欧姆定律，可以写出第 i 个电堆输出电压与电流密度之间的关系式：

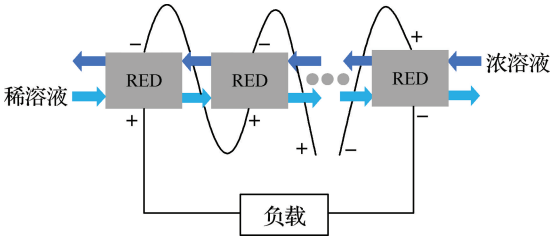
$$U_i(x)=E_{\mathrm{stack},i}(x)-R_i\cdot I(x) \tag{12}$$

1.3 多电堆串联电路基本特性模型

如前所述，浓、稀溶液流经 RED 电堆时其浓度差会发生变化，导致电堆内的理论电势和内阻沿溶液流动方向发生变化. 对于 RED 电堆，其电极(端)电压一定要小于电堆内最小理论电势. 当电堆流道长度增加时，电堆内部的电势损失就会增大，尤其是在溶液顺流流动情况下. 在流道总长一定的情况下，采用多个电堆来减小溶液流经每一电堆的流道长度，用以降低电堆内部的电势损失；同时，将各电堆正、负极连接构成如图 1 所示串联电路的发电系统.



(a) 溶液顺流



(b) 溶液逆流

图 1 溶液顺、逆流 RED 电堆串联电路发电系统

Fig. 1 RED power generation system with series multiple stacks of solution co-flow and counter-flow

当外接负载电阻为 R_l，串联电堆数量为 m 时，根据基尔霍夫电流定律，可得到等效电路电流平衡关系式：

$$\int_0^{L_1}\frac{E_1(x)-U_1}{R_1(x)}B\mathrm{d}x=\int_0^{L_2}\frac{E_2(x)-U_2}{R_2(x)}B\mathrm{d}x=\cdots=\int_0^{L_m}\frac{E_m(x)-U_m}{R_m(x)}B\mathrm{d}x=\frac{U_1+U_2+\cdots+U_m}{R_l} \tag{13}$$

当 R_l 确定时，式(13)有唯一解.

1.4 电堆功率密度模型

RED 电堆的功率密度定义为膜电池单元有效膜面积所能发出的电功率($\mathrm{W\cdot m^{-2}}$). 第 i 个电堆功率密度为

$$P_{\mathrm{d},i}=\frac{1}{2NL_i}\int_0^{L_i}U_i(x)I(x)\mathrm{d}x \tag{14}$$

式中：系数 1/2 代表一个膜电池单元分别是由阴、阳 IEMs 构成的.

第 i 个 RED 电堆内阻所产生的焦耳损失功率密度为[8]

$$P_{\mathrm{loss},i}=\frac{1}{2NL_i}\int_0^{L_i}I^2(x)R_{\mathrm{ohm}}(x)\mathrm{d}x \tag{15}$$

1.5 多电堆串联电路能量转换模型

由于溶液流经 RED 电堆存在各种损失，RED 电堆仅能将溶液化学势能部分转换为电能. 若将输入 RED 电堆的总能量分为 4 部分：电能输出、内阻损失、非理想渗透损失和溶液浓差能损失(因实际质传递能力的限制，流出电堆的溶液仍具有一定的浓度差)，则定义电堆串联电路能量转换效率(η)为各电堆输出电功率之和与输入浓差能理论最大转化功率($P_{\Delta G_{\mathrm{mix}}}$)的比值，即

$$\eta=\left(2NB\sum_{i=1}^{m}L_iP_{\mathrm{d},i}\Big/P_{\Delta G_{\mathrm{mix}}}\right)\times 100\% \tag{16}$$

$$P_{\Delta G_{\mathrm{mix}}}=\frac{\Delta G_{\mathrm{mix}}V_{\mathrm{b}}}{n_{\mathrm{b}}V_{\mathrm{m,b}}} \tag{17}$$

式中：n_{b} 为混合溶液物质的量，mol；$V_{\mathrm{m,b}}$ 为混合溶液摩尔体积，$\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$；$\Delta G_{\mathrm{mix}}$ 为理想溶液作可逆混合时可产生的最大功[14]，J. 下标 b 代表混合溶液.

$$\Delta G_{\mathrm{mix}}=2RT\left(V_{\mathrm{d}}c_{\mathrm{d}}\ln\frac{c_{\mathrm{d}}}{c_{\mathrm{b}}}+V_{\mathrm{c}}c_{\mathrm{c}}\ln\frac{c_{\mathrm{c}}}{c_{\mathrm{b}}}\right) \tag{18}$$

2 模型校验

由于溶液浓差能理论最大转化功率仅与溶液物质的量浓度、体积流量、温度有关，与电堆参数无关，而 RED 电堆输出电功率却与电堆结构、膜参数、溶液参数、负载电流等诸多因素有关，只需验证计算得到的电堆功率密度正确与否，就能验证

本文所建立的 RED 电堆能量转换模型的正确性.

为了验证本文模型的正确性，将 Veerman 等[6]研究得出结果与相同条件下本文模型计算结果进行比较. 采用厚度为 80 μm 的 FAD 和 FKD 型 IEMs，其选择性渗透系数(α)为 0.88，面电阻分别为 1.63×10^{-4} Ω·m²(阴)和 5.9×10^{-4} Ω·m²(阳)，膜有效尺寸为 10 cm×10 cm. 其他参数为隔垫厚度 200 μm，织网由聚酰胺材料编织而成，阻碍系数(f)为 2. 当稀、浓溶液浓度分别为 0.017 1 和 0.512 8 mol·L^{-1}并作顺流流动时，$D_{NaCl}=1.3\times10^{-11}$ m²·s^{-1}，$D_{wat}=1.3\times10^{-9}$ m²·s^{-1}，溶液流经 RED 电堆耗时 60 s. 将给出的数据输入本计算模型并将电堆数设为 1～4，得出的计算结果列于表 1. 比较表 1 中两种模型的计算结果可以发现数据非常接近.

表 1　多 RED 电堆发电模型验证

Tab. 1　Verification of multiple RED stacks power generation model

电堆数量	功率密度/(W·m^{-2})	
	Veerman 等[6]模型	本文模型
1	0.434	0.432
2	0.490	0.490
3	0.502	0.504
4	0.505	0.507

Veerman 等[15]还针对 RED 电堆进行了相关的实验研究. 采用与模拟计算相同的 IEMs(N=50)和结构尺寸，实验中织网采用 Sefar 公司 Nitex 03-300/51，此时 f 为 1.865. 当稀、浓溶液浓度分别为 1 和 30 g·L^{-1}，采用顺流流程，溶液流率为 700 mL·min^{-1}时，将数据输入到本文模型中并经计算得到 P_d-I 曲线. 由图 2 可见，实验测定的 RED 电堆 P_d-I 曲线与模拟计算结果基本吻合. 验证结果表明，本文所建模型计算结果与文献[6]和[15]所给出的计算和实验结果误差很小，说明所建模型计算结果可信.

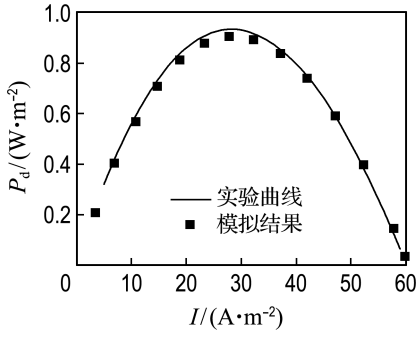


图 2　RED 发电模型验证

Fig. 2　Validation of RED power generation model

3　模拟与分析

3.1　模拟条件

利用以上所建立的 RED 电堆数学模型，模拟稀、浓溶液作顺流或逆流流动时，溶液流速、流道总长($L=L_1+L_2+\cdots+L_m$)和电堆数量变化对电堆串联电路发电系统能量转换效率的影响，并提出系统优化建议. 模拟计算参数为工作温度298 K，稀、浓溶液浓度分别为 0.017 1 和 0.512 8 mol·L^{-1}(浓度比 30)，选用 FAD 和 FKD 型 IEMs，膜参数与前文所述一致. 膜间距为200 μm，流道宽度(B)为 10 cm，织网隔垫阻碍系数 f 为 1.865. 由于 RED 电堆功率密度和能量转换效率与负载电流有关，模拟计算中的能量转换效率是发电系统达到最大输出功率密度条件下的能量转换效率.

3.2　顺或逆流时流速、流道总长及电堆数量对 η 的影响

溶液顺流的特征表现为沿溶液流动方向溶液浓差逐渐降低. 对于多电堆串联的系统，首电堆入口处溶液浓差最大，末电堆出口处溶液浓差最小. 溶液逆流的特征表现为沿溶液流动方向溶液浓差变化相对较小，流经各电堆的溶液浓差较为均匀.

3.2.1　流道总长及电堆数量对 η 的影响　图 3 为溶液顺、逆流下流道总长及电堆数量对系统能量转换效率的影响(模拟计算中，溶液流速设定为 0.9 cm·s^{-1}，每一个电堆流道长度为流道总长除

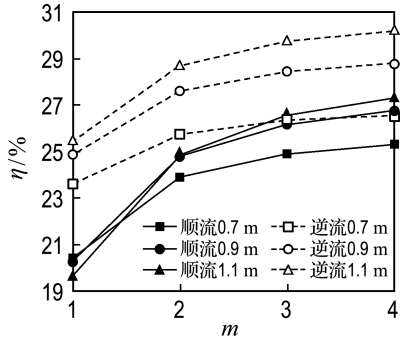


图 3　顺、逆流时流道总长及电堆数量对 η 的影响

Fig. 3　Effect of total length of flow passageway and the number of stacks on η in solution co-flow and counter-flow

以电堆数，$L_1=L_2=\cdots=L_m=L/m$).

由图 3 可见，当流道总长和电堆数量增加时，η 随之提高. 但当流道总长和电堆数量达到一定值后，其对 η 的影响逐渐减弱. 其原因在于，随着流道总长增加，膜总传质面积和溶质透膜迁移量增大，出系统的溶液浓差减小，溶液浓差能损失降低. 但因稀、浓溶液间的平均浓差降低，电堆的平均电势降低，堆内电势损失增大. 同时，电堆数量增加，串联电路系统总内阻增大，内阻损失增加. 这些均阻碍 η 的提高.

相较于顺流，溶液逆流时 η 较高，尤其是电堆数量较少时，两种流动方式下 η 相差较大. 原因在于，逆流时溶液沿流动方向稀、浓溶液间浓差相对较为均匀，电堆内部电势损失较小. 同时，流道长度增加，溶液浓差能损失可以降低，因而对系统能量转换效率的提升更有效. 由此可见：从利于提高系统的能量转换效率而言，电堆流道越长，就越应该采用多电堆方式，尤其是顺流流程.

图 4 给出了流道总长和电堆数量对内阻损失率、出口浓差能损失率和非理想渗透损失率(r)的影响. 系统的内阻损失率是指内阻损失占总浓差能的比值.

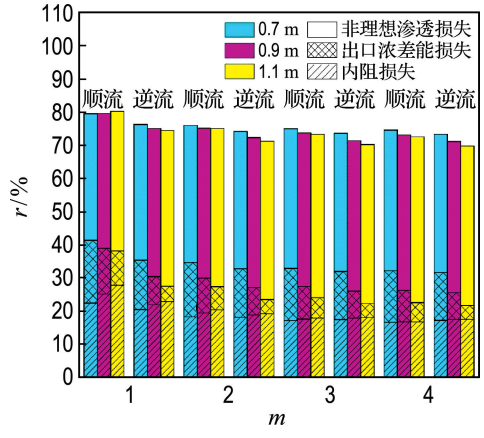


图 4 顺、逆流时流道总长和电堆数量对内阻、出口浓差能和非理想渗透损失率的影响

Fig. 4 Effect of total length of flow passageway and the number of stacks on energy loss ratios of internal resistance, unused and non-ideal osmosis in solution co-flow and counter-flow

由图 4 可见，内阻损失率随流道总长增加而增大，随电堆数量的增加而有所降低. 因此，通过增加电堆数量来减小每个电堆流道长度，可有效降低由电堆内阻所引起的损失率. 另外，当电堆数量较少时，溶液逆流时的内阻损失率要低于顺流时的内阻损失率. 但当电堆数量较多时，两者差别不大.

系统的出口浓差能损失率是指出系统溶液的剩余浓差能占总浓差能的比值. 由图 4 可见，随流道总长增加，顺或逆流时剩余浓差能损失率均降低，并随电堆数量的增加其降幅逐渐减小. 逆流时剩余浓差能损失率要小于顺流时剩余浓差能损失率. 原因在于，流道总长增加意味着质传递面积增加，稀、浓溶液之间的传质量增加；逆流时平均浓差(传质驱动力)大于顺流时平均浓差；这些均导致出 RED 电堆的溶液浓差降低.

由图 4 还可见，非理想渗透对系统能量转换效率的影响最大. 流道总长增加，非理想渗透所引起的能量损失率增大，且溶液逆流时非理想渗透损失率要大于顺流时的损失率. 其原因在于：非理想渗透速率与膜面积和膜两侧溶液平均浓差成正比. 流道总长增加意味着膜面积增加，逆流时溶液平均浓差要大于顺流时的溶液平均浓差. 两者均导致共价离子和溶剂透膜渗透量增加，非理想渗透损失率增大. 另外，IEMs 的非理想渗透特性与其制备材料和结构有很大关系. 为了降低 IEMs 非理想渗透需要从 IEMs 的制备着手进行改进，提高其实际应用时的离子选择性并尽可能降低溶剂渗透性.

3.2.2 *溶液流速及电堆数量对能量转换效率的影响* 图 5 给出了流道总长为 0.9 m 条件下，溶液以 3 种流速顺、逆流流经系统时，系统能量转换效率的变化关系. 由图中可见，在模拟计算的溶液流速范围内，除溶液顺流且单个或两个电堆的情况，溶液流经电堆的流速越低，电堆越多，RED 发电系统能量转换效率越高. 原因在于，当流道总长不变时，降低溶液流速会使溶液流经流道的时间增加，稀、浓溶液之间的质传递更为充分，系统出口溶液浓差变小，溶液浓差能利用率提高. 但若溶液顺流且仅采用单个或两个电堆，则会因溶液出口浓差变小导致电极电势降低，RED 电堆内部电势损失增大，降低溶液流速反而会使系统能量转换效率减小.

由图 5 中还可见，逆流系统能量转换效率高于顺流，同时逆流系统流速对能量转换效率的影响更大. 原因在于：逆流系统溶液平均浓差大于顺

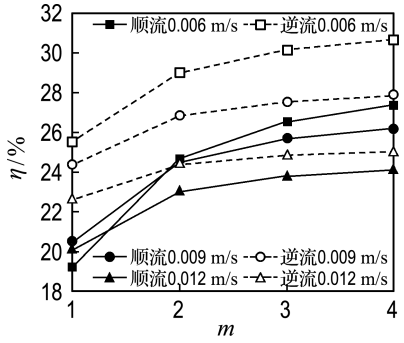


图 5　顺、逆流时不同溶液流速下电堆数量对 η 的影响(流道总长 0.9 m)

Fig. 5　Effect of solution flow velocity and the number of stacks on η in solution co-flow and counter-flow (total length of flow passageway is 0.9 m)

流系统,平均传质驱动力较大,能量转换效率较高.同时,流速越低,溶液在流道内质传递越充分,顺流系统内每个电堆流道出口浓差就会越小,使得电堆内部电势损失越大,从而对于整个系统能量转换效率的提升越不利.需要注意的是,过低的流速也会使溶质在溶液中的扩散能力减弱,膜两侧表面浓差极化现象加剧,使得电堆内非欧姆电阻引起的损失增加,导致系统能量转换效率降低.同样,电堆数量对系统能量转换效率的影响随着其数量的增加也逐渐降低.

3.3　顺、逆流时 RED 发电系统的输出电压和功率密度

图 6、7 分别给出了由 100 个膜电池单元组成的 RED 电堆串联电路发电系统,当流道总长为 0.9 m 及溶液流速为 0.9 cm·s^{-1},顺、逆流时,电堆数量和输出电流变化对系统输出电压和功率密度的影响.由图中可见,RED 发电系统的输出电压随输出电流的增加而降低,输出功率密度随输出电流的增加呈上凸的二次抛物线变化,与图 2 的实验曲线一致.当发电系统功率密度达到最大值后,系统输出电流继续增大反而导致系统输出功率密度降低.同时考虑到输出电流越大,电堆内阻产生的损失也越大,会使系统的能量转换效率降低.因此,推荐的 RED 发电系统的工作范围是在最大输出功率密度的左侧.

由图中还可见,对于串联电路发电系统,在流道总长确定的情况下,电堆数量越多,系统的输出电压越高,但总内阻也越大,导致电流变化对系统输出电压的影响也越大.尽管电堆数量的增加会提高系统的最大输出功率密度和能量转换效率,但系统输出功率密度对输出电流变化更为敏感,使得推荐的系统工作范围变窄.

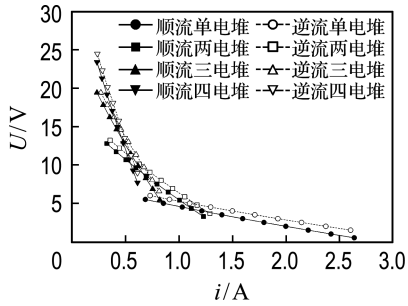


图 6　顺、逆流时电流和电堆数量对串联 RED 发电系统输出电压的影响(流道总长 0.9 m,溶液流速 0.9 cm·s^{-1})

Fig. 6　Effect of current and the number of stacks on output voltage of series RED power generation system in solution co-flow and counter-flow (total length of flow passageway is 0.9 m, solution flow velocity is 0.9 cm·s^{-1})

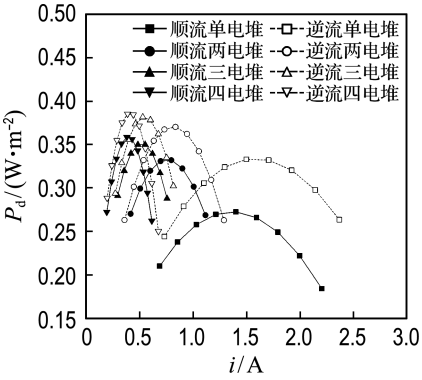


图 7　顺、逆流时电流和电堆数量对串联 RED 发电系统功率密度的影响(流道总长 0.9 m,溶液流速 0.9 cm·s^{-1})

Fig. 7　Effect of current and the number of stacks on power density of series RED power generation system in solution co-flow and counter-flow (total length of flow passageway is 0.9 m, solution flow velocity is 0.9 cm·s^{-1})

由图 6 和 7 还可见,溶液逆流时,系统输出电压和功率密度均高于溶液顺流时的情况,尤其是电堆数量较少时,系统最大输出功率密度相差更大.其原因是,溶液逆流时流经 RED 发电系统流道的溶液平均浓差比溶液顺流时要高,且电堆内

部电势损失比溶液顺流时低，导致溶液逆流时系统输出电压提高.在相同的输出电流条件下，其输出功率密度增大.同时，平均浓差大，意味着浓、稀溶液间传质驱动力大，溶液流经RED电堆时质量交换量也大[16]，能量转换效率及系统输出功率高.当电堆数量增加时，电堆内部电势损失降低，顺、逆流方式下串联电路的RED发电系统输出电压和功率密度曲线也逐渐接近.

4 结 论

(1)对于顺流、逆流流程多RED电堆串联电路浓差发电系统，在给定的溶液入口浓度条件下，适当降低RED内溶液流速，增加流道总长和电堆数量，可以有效降低RED系统出口溶液的剩余浓差，提高系统能量转换效率.但这一趋势会随溶液流速降低、流道总长和电堆数量增加而逐渐放缓.相较于溶液顺流，溶液逆流时系统具有较高的能量转换效率.

(2)增加RED流道长度、降低溶液流速，会使因IEMs非理想渗透所造成的浓差能损失和RED内部电势损失增大.长流道、低流速、少电堆时，溶液顺流时RED内部电势损失大于溶液逆流时的情况，增加电堆数量可以有效降低溶液顺流时的RED内部电势损失.与溶液逆流相比，增加电堆数量对于提升溶液顺流的发电系统的能量转换效率更有效.

(3)溶液逆流情况下，系统输出电压和最大功率密度高于溶液顺流时，但会随电堆数量的增加而有所降低.

(4)多电堆串联电路可有效提高RED发电系统的输出电压和最大功率密度，但系统总内阻也随串联的电堆数量增加而增大，会使发电系统的推荐工作范围缩窄.

参考文献：

[1] LONG R, LI B D, LIU Z C, *et al*. Hybrid membrane distillation-based reverse electrodialysis electricity generation system to harvest low-grade thermal energy [J]. **Journal of Membrane Science**, 2017, **525**:107-115.

[2] PATTLE R E. Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile [J]. **Nature**, 1954, **174**(4431):660.

[3] 徐士鸣，吴 曦，冷 强. 一种利用低品位热降解高浓有机废水方法：201711384061.2 [P]. 2017-12-20.
XU Shiming, WU Xi, LENG Qiang. A method of degrading high concentration organic waste water by using low-grade heat: 201711384061.2 [P]. 2017-12-20. (in Chinese)

[4] SCIALDONE O, D′ANGELO A, GALIA A. Energy generation and abatement of Acid Orange 7 in reverse electrodialysis cells using salinity gradients [J]. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2015, **738**:61-68.

[5] 徐士鸣，徐志杰，吴 曦，等. 溶液浓差能驱动的逆电渗析有机废水氧化降解机理研究[J]. 环境科学学报，2018，**38**(12):4642-4651.
XU Shiming, XU Zhijie, WU Xi, *et al*. Study on the mechanism of organic wastewater oxidation degradation with reverse electrodialysis powered by concentration difference energy between solutions [J]. **Journal of Environmental Sciences**, 2018, **38**(12):4642-4651. (in Chinese)

[6] VEERMAN J, SAAKES M, METZ S J, *et al*. Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization [J]. **Chemical Engineering Journal**, 2011, **166**:256-268.

[7] VEERMAN J, SAAKES M, METZ S J, *et al*. Electrical power from sea and river water by reverse electrodialysis: A first step from the laboratory to a real power plant [J]. **Environmental Science & Technology**, 2010, **44**:9207-9212.

[8] VERMAAS D A, VEERMAN J, YI N Y, *et al*. High efficiency in energy generation from salinity gradients with reverse electrodialysis [J]. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2013, **1**:1295-1302.

[9] 徐士鸣，吴德兵，吴 曦，等. 氯化锂溶液为工质的溶液浓差发电实验研究[J]. 大连理工大学学报，2017，**57**(4):337-344.
XU Shiming, WU Debing, WU Xi, *et al*. Experimental study of solution concentration difference power generation with lithium chloride solution as working fluid [J]. **Journal of Dalian University of Technology**, 2017, **57**(4):337-344. (in Chinese)

[10] TEDECSO M, CIPOLLINA A, TAMBURINI A, *et al*. A simulation tool for analysis and design of reverse electrodialysis using concentrated

brines [J]. **Chemical Engineering Research and Design**, 2015, **93**:441-456.

[11] VEERMAN J, JONG R M, SAAKES M, *et al*. Reverse electrodialysis: Comparison of six commercial membrane pairs on the thermodynamic efficiency and power density [J]. **Journal of Membrane Science**, 2009, **343**:7-15.

[12] VERMAAS D A, SAAKES M, NIJMEIJER K. Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance [J]. **Environmental Science & Technology**, 2011, **45**:7089-7095.

[13] VERMAAS D A, GÜLER E, SAAKES M, *et al*. Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodialysis [J]. **Energy Procedia**, 2012, **20**:170-184.

[14] YIP N Y, ELIMELECH M. Thermodynamic and energy efficiency analysis of power generation from natural salinity gradients by pressure retarded osmosis [J]. **Environmental Science & Technology**, 2012, **46**:5230-5239.

[15] VEERMAN J, SAAKES M, METZ S J, *et al*. Reverse electrodialysis: Performance of a stack with 50 cells on the mixing of sea and river water [J]. **Journal of Membrane Science**, 2009, **327**:136-144.

[16] 徐士鸣,张　凯,吴　曦,等. 电流与浓差对逆电渗析电堆内质量传递的影响[J]. 化工学报, 2018, **69**(10):4206-4215.
XU Shiming, ZHANG Kai, WU Xi, *et al*. Experimental research on the influence of current density and concentration difference between solutions on mass transfer in a reverse electrodialysis stack [J]. **CIESC Journal**, 2018, **69**(10):4206-4215. (in Chinese)

Investigation on energy conversion efficiency of series RED stacks power generation system in solution co-flow or counter-flow

XU Shiming*, HE Qichen, WU Xi, WU Debing,
HU Junyong, ZHANG Kai, JIN Dongxu, WANG Ping

(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)

Abstract: By developing the model for reverse electrodialysis (RED) stack energy conversion, the RED power generation system with series multiple stacks (or multiple electrodes) in which weak and strong solutions are in co-flow or counter-flow was researched. The influences of total flow passageway length, solution flow velocity and number of RED stacks on energy conversion efficiency and output characteristics of the system were discussed by comparing two flow ways, co-flow or counter-flow. Simulation results show that under the given operation parameters, reducing solution flow velocity and increasing total flow passageway length and RED stack number can improve energy conversion efficiency of the system. The energy conversion efficiency, output voltage and power density of system with solution counter-flow are higher than those with solution co-flow. Compared with the system with solution co-flow, the variations of solution flow velocity and total flow passageway length with solution counter-flow have more influence on energy conversion efficiency of the system, but the variation of RED stack number has less influence. The increase of RED stack number will make not only the growth of the output voltage and power density of the system, but also the growth of the internal resistance of system, which leads to the recommended operation scope of system narrow.

Key words: co-flow; counter-flow; reverse electrodialysis stacks; series circuit; energy conversion efficiency