

# 盐度差能：现状和新趋势

By Olivier Schaetzle<sup>1</sup> and Cees J. N. Buisman<sup>1,2</sup>

**摘要：**在本文中，我们概述了盐度梯度技术的最新发展情况。在描述最先进盐度梯度技术的发展现状之前，我们首先介绍了盐度差能概念。本文以盐度梯度技术新兴领域中的新趋势作为结尾。

**关键词：**盐度差能，压力延缓渗透，反向电渗析

## 1 简介：盐度差能

盐度差能 (salinity gradient energy, SGE; 有时称为蓝色能源) 是一种于 20 世纪 50 年代发现的能源 [1]。该能源依赖于具有不同盐度的两种溶液混合时产生的能量。这是一种与地球上复杂的水循环直接相关的可再生能源。在水循环中，由于太阳辐射，水会从水体中蒸发。具有低盐分浓度的水基溶液以云的形式转移，最终以降雨的形式再次抵达地面。雨水或融雪径流在流动过程中 (通常以河流的形式) 不断纳入矿物质，最后汇入海洋。

描述盐度差能的难点之一在于该能源依赖于复杂的混合能源概念。例如，在河流淡水与海洋盐水交汇点处，浓度差会产生相当于 140~240 m 高大坝的势能 (取决于海水和淡水之间的浓度差)。

为更好地理解 SGE，必须检查混合吉布斯自由能的定义。对于理想状态下的稀溶液 ( $\Delta_{\text{mix}}H = 0$ )，混合吉布斯自由能的解释如下：

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta G_b - (\Delta G_c + \Delta G_d) \quad (1)$$

式 (1) 中，下标 c 代表浓溶液；下标 d 代表稀溶液；下标 b 代表混合产生的微咸溶液。

与混合摩尔熵  $\Delta_{\text{mix}}S$  之间的相互关系可通过以下方程式表示：

$$\Delta_{\text{mix}}G = -(n_c + n_d)T\Delta_{\text{mix}}S_b - (-n_cT\Delta_{\text{mix}}S_c - n_dT\Delta_{\text{mix}}S_d) \quad (2)$$

式 (2) 中， $n$  是粒子数量 (mol)； $T$  是温度 (K)； $\Delta_{\text{mix}}S$  是混合摩尔熵 ( $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ )，可通过以下方程式表示：

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_i x_i \ln x_i \quad (3)$$

式 (3) 中， $R$  是通用气体常数 ( $8.314 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ )； $x_i$  是组分  $i$  的摩尔分数 (在海水和淡水的情况下， $i$  主要由 Na、Cl 和水构成)。

通过上述公式，可计算出从任何河口回收的势能。例如，将 NaCl 浓度为  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $1 \text{ m}^3$  海水与 NaCl 浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $1 \text{ m}^3$  河水在 293 K 温度下混合，理论上会产生最多 1.4 MJ 的可提取能量。基于上述计算结果，通常认为 SGE 技术最大理论势能介于 1.4 TW·h 和 2.6 TW·h 之间 [2]。当然，该数值基于在理想条件下开发所有可能存在的能源的假设，与实际情况有出入。

## 2 SGE 技术：压力延缓渗透

基于该能源的大势能输出，对 SGE 的利用考虑了数种技术。迄今为止，只有两种方法达到试验阶段的要求。第一种方法被称为压力延缓渗透 (pressure-retarded osmosis, PRO) [3]。该技术依赖于仅允许水分子通过的半渗透膜。采用这一方法，水从稀溶液流入浓溶液，从而让薄膜两侧的化学势能达到平衡。水的这一运动方式可为将机械能转换为电能的涡轮提供能源，因为这一方法与水电技术相似。一家拥有利用渗透压力推动涡轮发电机而获得能源技术的挪威公司已开发并试用该方法。第一座基于 PRO 的渗透能发电厂于 2009 年投入运营。

然而，PRO 方法易受薄膜污垢的影响，薄膜污垢由薄膜上物质积累 (矿物质结垢和有机物生长等) 形成。出于这一原因，系统运行必须采用非常干净的水。最后，挪威这家公司决定停止继续研发这一技术，因为其运行成本缺乏竞争力。

## 3 SGE 技术：反向电渗析

第二种达到试验阶段的 SGE 方法被称为反向电渗析

<sup>1</sup> Wetsus, European Center of Excellence for Sustainable Water Technology, Leeuwarden 8900 CC, the Netherlands; <sup>2</sup> Sub-Department of Environmental Technology, Wageningen University, Wageningen 6700 EV, the Netherlands

(reverse electrodialysis, RED)。该技术依赖于使用离子交换薄膜,这种薄膜允许负电荷离子(使用阴离子交换薄膜或 AEM 时)或正电荷离子(使用阳离子交换薄膜或 CEM 时)通过。该薄膜的特殊性在于分离薄膜使用时由于其化学成分导致电化电位形成产生的电荷。当将数张薄膜堆叠在一起时(图 1),阳离子和阴离子薄膜以及不同浓度的水基溶液在薄膜每侧相互交错,可能积累起大量电势,可用作发电的驱动力。上述电势转换为穿过可逆(如  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  或铁氰化物/亚铁氰化物 [4])或不可逆(将  $\text{H}_2\text{O}$  还原为  $\text{H}_2$  以及将  $\text{Cl}^-$  氧化为  $\text{Cl}_2$  [4])的氧化还原反应或电容式电极中离子吸附的电子 [5]。

这项技术在荷兰研究机构 Wetsus 的实验室中逐步成熟并最终成立了衍生公司 REDSTACK,目前 REDSTACK 正在运行第一座 RED 试验装置(2014 年投入使用)。试验装置位于荷兰境内的一处名为“Afsluitdijk”的截流堤,此处海水和淡水被一座 90 m 宽的大坝分开。

在这一关键的试验阶段,REDSTACK 工程师们必须面对如何在实验室环境外的现实世界中利用 RED 技术的问题。继续进行更大规模运行前,他们必须克服众多挑战才能达到该试验阶段 50 kW 发电量的目标。

RED 技术面临的挑战主要是适应真实环境。在真实环境中,水基溶液的成分远比实验室中简单的 NaCl 溶液复杂。真实环境中溶液成分更难控制,时间过长会导致浓度和温度变化。而且,真实世界中海水或河水含有许多杂质,可能会严重阻碍 RED 系统的正常运行。

## 4 RED 面临的挑战

第一项挑战位于水基溶液进入系统的入口。大量盐

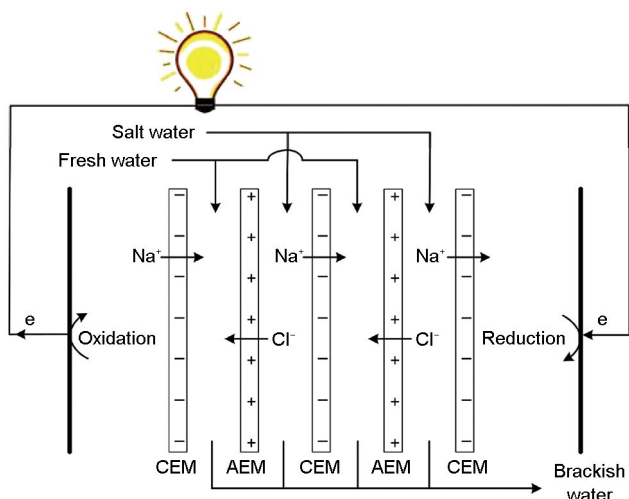


图 1. RED 堆结构。在特定情况下,氧化还原反应用于电子流;但是,可采用电容式电极更换,在电容式电极中离子被吸附(负离子位于一侧,正离子位于另一侧)以保持电中性。

水和淡水必须尽量高效地泵入系统中,以保证系统生成的能量大于系统使用的能量。此外,泵送必须符合与自然环境保护相关的法律。大量的水泵送可生成足以伤害特定动物或植物种类的巨大力量;同时,必须采取适当措施以防止体积较大的动物(如鱼)进入管道系统。

一旦溶液被泵入缓冲罐中,将进行过滤以清除溶液中可能堵塞系统的大颗粒。过滤由能从溶液中分离固体颗粒的大型鼓式过滤器进行。测试了不同的过滤器滤网网格尺寸,以优化在系统中允许存在的颗粒尺寸和过滤所需能源之间的均衡。

一旦溶液进入系统,可能会出现数种并发情况。首先,由于系统为电化学系统,所以必须尽量减少内电阻。为实现这一目标,薄膜之间的距离通常很小,接近 100  $\mu\text{m}$ 。通常采用允许水流经不同薄膜的聚合物基垫片保持该间距。聚合物基垫片通常会覆盖部分薄膜,产生可防止薄膜充分有效利用的“阴影”。

优化该效果的一种方法于 2011 年提出 [6]。该方法使用带脊的结构化薄膜,如图 2 所示;脊可能具有不同的形状和深度。脊允许水通过(视形状而定)还能优化系统中的质量运输(如薄膜接合处的边界层更新)。无法在每张薄膜上使用该方法,因为只有厚且牢实的薄膜才能采用所需的热压工艺。目前正在开发新方法以解决这一问题。

真实环境试验提出的另一个问题涉及多价离子对系统性能的影响 [7]。已观察到仅存在少量二价阳离子,如  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$ ,能大幅降低系统的功率输出(每 10% 摩尔分数  $\text{Mg}^{2+}$  盐类,功率密度减少 29%~50%)。这一状况可通过几种现象进行解释。

(1) 膜电势采用下文中的能斯特方程确定,式中  $E$  为薄膜上方的电动势(V), $\alpha$  是薄膜的明显选择透过性, $z_i$  是离子  $i$  的价, $a_i$  代表离子  $i$  ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的活度。

$$E = \alpha \frac{RT}{z_i F} \ln \left( \frac{a_{i,c}}{a_{i,d}} \right) \quad (4)$$

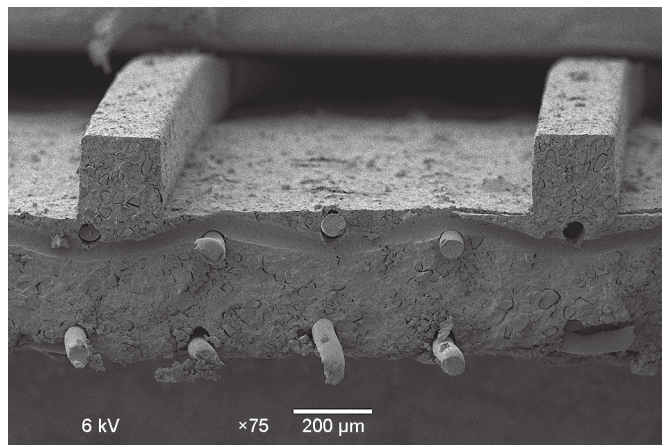


图 2. 异型薄膜的扫描电镜图像。



式(4)清晰地显示膜电势的相对贡献随价增加而减少。

(2) 该方程还显示多价离子会经受相对于梯度的“向上”运移, 可能导致提取能量减少。

(3) 最后, 由于多价离子电荷较高, 其与薄膜结构之间的亲和力高于单价离子。这一亲和力差异导致单价离子交换减少, 从而导致这些离子对膜电势的贡献减少。解决上述损失的一种方法为使薄膜相对于单价离子更具选择性, 通过让薄膜对目标离子( $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ) 具有特定选择性, 或通过涂敷具有相反电荷的离子交换材料薄层以排斥多价离子(如 CEM 顶部涂敷薄层阴离子交换材料以排斥  $\text{Ca}^{2+}$  或  $\text{Mg}^{2+}$ ) 等方式实现。

另一个固有问题涉及自然环境中的水, 水中含有经过一段时间能破坏细胞膜的物质。人们观察到荷电物质(如腐植酸或带负电荷的黏土颗粒)会在薄膜表面堆积, 对于相对于负荷电物质具有亲和力的 AEM 来说更是如此。而且, 如存在生物体(如细菌)可能导致生物淤积(图 3), 即薄膜顶部生物膜的生长和积累。为解决上述问题, 已测试几种战略[8], 如定期改变原料液(如将海水舱注满淡水, 反之亦然), 这会阻碍生物膜形成。经过验证, 曝气也是限制堵塞材料积累的有效方法。还考虑过采用浓盐水清洗系统, 但这会导致透过选择性降低, 从而造成功率输出减少。腐植酸和其他带负电荷胶质减少仍然是一个问题, 但是开发目的在于应对多价离子影响的问题可通过采用更好的薄膜解决。

## 5 结论: 盐度差能的未来

一旦解决上述难题, 在未来数十年内 RED 技术就能取得更大规模的应用。在开发 RED 技术的同时, 最近数

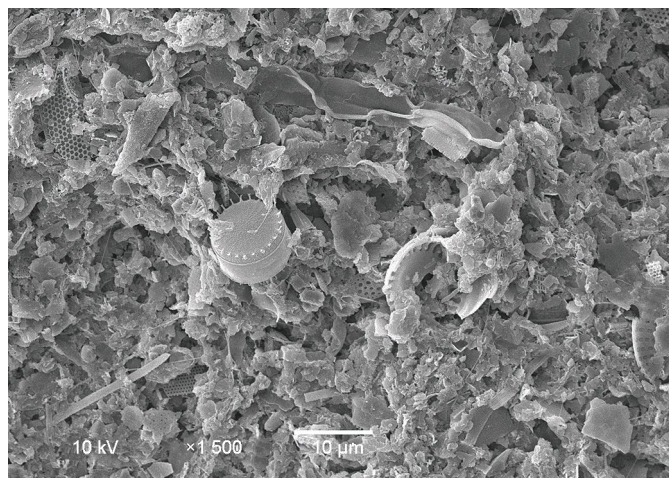


图 3. 在海水中暴露 8 天的 AEM 的扫描电镜图像。未见细菌, 但是表面可见生物体(如硅藻)。

年还开发出了梯度发电的新方法。电容系统[9, 10]或熔盐电池等新技术目前正处于开发阶段。同时, 也在不断开发新概念和应用, 如采用浓盐水(天然或工业)[12]以及使用新梯度, 包括热梯度[13, 14]和其他成分(如含有不同浓度  $\text{CO}_2$  的混合气体, 如废气和空气)[15]梯度。随着梯度源的多样化以及混合这些梯度源所生成能源的新技术解决方案的多样化, 盐度差能的研究正在步入其黄金阶段。

## References

1. R. E. Pattle. Production of electric power by mixing fresh and salt water in the hydroelectric pile. *Nature*, 1954, 174(4431): 660
2. J. D. Isaacs, R. J. Seymour. The ocean as a power resource. *Int. J. Environ. Stud.*, 1973, 4(1-4): 201-205
3. B. E. Logan, M. Elimelech. Membrane-based processes for sustainable power generation using water. *Nature*, 2012, 488(7411): 313-319
4. J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, G. J. Harmsen. Reverse electrodialysis: Evaluation of suitable electrode systems. *J. Appl. Electrochem.*, 2010, 40(8): 1461-1474
5. D. A. Vermaas, S. Bajracharya, B. B. Sales, M. Saakes, B. Hamelers, K. Nijmeijer. Clean energy generation using capacitive electrodes in reverse electrodialysis. *Energy Environ. Sci.*, 2013, 6(2): 643-651
6. D. A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer. Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis. *J. Membrane. Sci.*, 2011, 385-386: 234-242
7. D. A. Vermaas, J. Veerman, M. Saakes, K. Nijmeijer. Influence of multivalent ions on renewable energy generation in reverse electrodialysis. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7(4): 1434-1445
8. D. A. Vermaas, D. Kunteng, J. Veerman, M. Saakes, K. Nijmeijer. Periodic feed-water reversal and air sparging as antifouling strategies in reverse electrodialysis. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(5): 3065-3073
9. D. Brogioli. Extracting renewable energy from a salinity difference using a capacitor. *Phys. Rev. Lett.*, 2009, 103(5): 058501
10. B. B. Sales, M. Saakes, J. W. Post, C. J. Buisman, P. M. Biesheuvel, H. V. Hamelers. Direct power production from a water salinity difference in a membrane-modified supercapacitor flow cell. *Environ. Sci. Technol.*, 2010, 44(14): 5661-5665
11. F. La Mantia, M. Pasta, H. D. Deshazer, B. E. Logan, Y. Cui. Batteries for efficient energy extraction from a water salinity difference. *Nano Lett.*, 2011, 11(4): 1810-1813
12. R. A. Tufa, et al. Potential of brackish water and brine for energy generation by salinity gradient power-reverse electrodialysis (SGP-RE). *RSC Adv.*, 2014, 4(80): 42617-42623
13. B. B. Sales, O. S. Burheim, S. Porada, V. Presser, C. J. N. Buisman, H. V. M. Hamelers. Extraction of energy from small thermal differences near room temperature using capacitive membrane technology. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2014, 1(9): 356-360
14. S. Ahualli, M. M. Fernández, G. Iglesias, Á. Delgado, M. L. Jiménez. Temperature effects on energy production by salinity exchange. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48(20): 12378-12385
15. H. V. M. Hamelers, O. Schaetzle, J. M. Paz-García, P. M. Biesheuvel, C. J. N. Buisman. Harvesting energy from  $\text{CO}_2$  emissions. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, 2014, 1(1): 31-35