

基于逆电渗析原理的能量转换利用技术 专利进展

吴 曦, 吕一博, 董付江, 徐士鸣

(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: 逆电渗析技术是依靠离子交换膜选择性将溶液盐差梯度转换为膜电势, 进而可用于发电或驱动电化学反应的技术。文章着眼于我国逆电渗析技术相关专利前沿进展, 首先, 从膜阻、膜厚、离子选择性、离子交换容量、耐污抗菌、稳定性等角度探讨了适配离子交换膜的权衡考量机制, 分析了膜的改性方法与优化发展方向; 然后, 重点介绍了逆电渗析技术在发电、制氢、污水处理及海水淡化等领域的发展与专利布局情况, 厘清(热能→盐差能→(电能→)氢能等多条能源转换技术路线, 并阐释了循环工作溶液的再生方法与发展脉络。逆电渗析技术与电渗析技术、可再生能源发电技术、低品位热回收技术相耦合是实现各技术优势互补、提高能效与产出的有效策略。

关键词: 逆电渗析; 盐差能; 离子交换膜; 水处理; 制氢

中图分类号: TK7 **文献标志码:** A **文章编号:** 1671-5292(2024)03-0300-08

0 引言

盐差能是一种蕴藏量巨大的清洁可再生能源, 通常存在于河流入海口或盐湖地区, 全球可利用的盐差能为 2.4~2.6 TW。盐差能本质是浓度不同的溶液间所蕴含的化学势差, 利用膜技术, 可将其转换为电能。盐差能发电技术主要有压力延迟渗透(Pressure Retarded Osmosis, PRO)法和逆电渗析(Reverse Electrodialysis, RED)法。PRO法的原理是基于不同盐度水体之间产生的渗透压力差驱动水从低浓度一侧渗透过膜进入高浓度一侧, 促使高浓度溶液体积增大, 进而驱动水轮机发电; 而 RED 法的原理是依靠浓溶液中阴、阳离子跨膜迁移进入稀溶液中所产生的膜电势来发电。PRO 法能够实现更高的功率密度和效率, 而 RED 法无需涉及大型动力机械, 振动和噪音小, 易于实现模块化, 可依据实际情况灵活设置产能。近年来, 随着各国对可再生能源的亟求以及离子交换膜 (Ion Exchange Membrane, IEM) 技术的进步, RED 法盐差能发电技术 (最早由 Pattle 于 1954 年提出) 备受关注。

RED 法盐差能发电技术的原理如图 1 所示。从图 1 可以看出, RED 电堆内交替布置着阴、阳离子交换膜, 形成多个交替出现的浓、稀溶

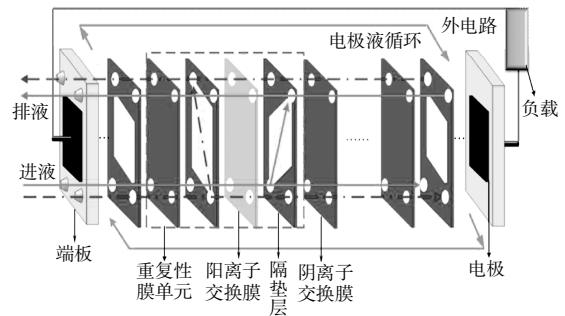


图 1 开式逆电渗析法盐差能发电装置原理图

Fig.1 Schematic diagram of an open type RED power generation apparatus driven by salinity gradient energy

液流动。在浓溶液流动中的阴、阳离子会在盐差梯度驱动下, 分别通过阴、阳离子交换膜反方向地迁移到相邻的稀溶液流动中, 在 RED 电堆内形成离子流, 同时在 IEMs 的两侧产生膜电位。累积膜电位后, 再通过两端电极处分别发生的氧化反应和还原反应, 将离子迁移形成的 RED 电堆内电流转换为外电路直流电输出^[1]。除了发电, RED 技术在制氢^[2]、污水处理^[3]、海水淡化^[4]、微生物固碳^[5]等领域也表现出发展潜力。因其在能源转换领域凸显出的良好发展前景, 该领域的学者都在积极突破、争取先手, 并注重布局知识产权保护。因此, 本文着眼于我国 RED 法能量转换技

收稿日期: 2022-05-16。

基金项目: 国家自然科学基金项目(52076026); 中央高校基本科研业务费资助项目(DUT22JC25)。

作者简介: 吴 曦(1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为新能源、制冷工程和热力工程。E-mail: xiwu@dlut.edu.cn

术的相关专利进展,并重点探讨核心部件 IEM 的匹配机制与制备方法,为 RED 法能量转换技术的发展、研究及产业化提供参考。

1 逆电渗析专利发展概要

RED 的中文表述除了“逆电渗析”,也有“逆向电渗析”、“反电渗析”、“反向电渗析”。2011 年之前,国内 RED 领域的专利数量仅有一项,主题是导电高分子膜的制备^[6];2015 年之后,RED 领域专利的总体数量呈上升趋势,2021 年达到了历史最高点(图 2)。截至 2021 年底,共有 87 项 RED 领域的相关专利,其中占比最大的是 RED 用膜(约占 3/5),其次是 RED 发电(图 3)。

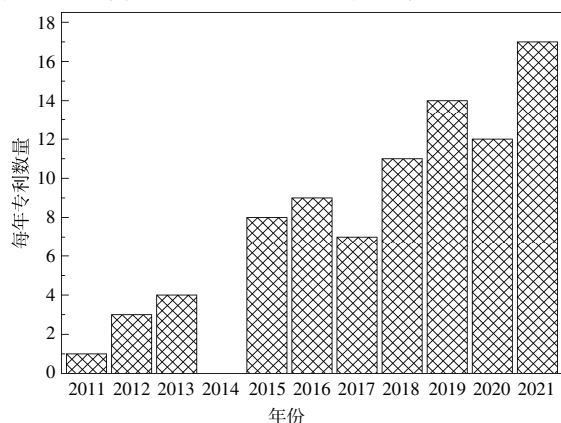


图 2 国内 RED 专利发表数量趋势图

Fig.2 Trend chart of domestic RED patents publication

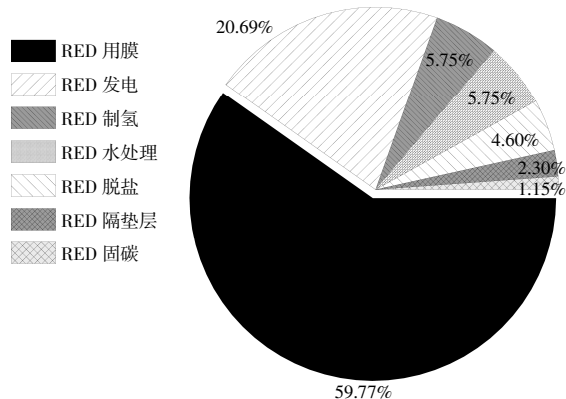


图 3 RED 专利关涉主题分布图

Fig.3 Distribution chart of RED patents in different subjects

大量专利布局于 RED 用膜,不仅因为其是 RED 系统的核心部件,有必要掌握自主知识产权,还因为当前 RED 研究中大多使用的是之前针对电渗析(Electrodialysis, ED)脱盐系统所设计的商业膜。在 ED 方法中,离子在外加电场作用下发生迁移;而在 RED 方法中,离子基于盐差梯度发生扩散而产生电势。在盐差能发电过程中,膜电阻

越低,开路电压越高,功率密度(P_d)就越大。膜电阻不仅与制膜材料、制备方法有关,还与所处溶液种类及浓度有关。影响膜电阻的主要因素有离子交换容量、溶胀度和膜厚度。膜厚度越小,膜电阻就越低,但膜过薄会降低离子选择性。离子交换容量越高,导电率越强,膜电阻就越低,但离子交换容量过高会使膜过度溶胀,选择性降低,导致 RED 电堆电压下降。Guler E 利用磺化聚醚醚酮、聚环氧氯丙烷等材料制备出 IEM,使得 RED 电堆最高 P_d 达 1.3 W/m^2 ^[7]。吴曦分别以聚乙烯醇、聚环氧氯丙烷为基材,制备出适用于 RED 系统的低面电阻、高离子交换容量和选择性的磺酸型阳膜和季胺型阴膜,实测 P_d 可达 1.24 W/m^2 ^[8]。

2 RED 电堆匹配离子交换膜专利进展

2.1 单价离子选择性离子交换膜

IEM 对离子的选择透过性取决于膜对离子的亲和力差异以及离子在膜中的迁移速率。目前,对于单价选择性 IEM 制备方法的研究,主要是基于孔径筛分效应(离子水合半径差异)、静电排斥作用(离子荷电量差异)或离子水合能差异的不同分离机理。

①在膜表面引入中性致密层或荷电薄层对 IEM 进行改性

利用电沉积法、浇铸溶液法、界面聚合法或表面化学接枝法对普通商业或自制 IEM 进行改性。傅荣强^[9]以纳滤膜为基材,选用分子结构含碳碳双键和磺酸基团的有机功能单体溶液对阳膜进行改性。潘杰峰^[10]在部分季胺化的溴化聚苯醚基膜表面沉积单层聚乙烯亚胺致密层,制备出了阴膜。该团队还申请了多项季胺化聚吡咯改性膜^[11]和聚苯胺改性膜专利^[12],并制备出了性能优良的复合膜。未改性的普通商业膜对 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 体系的单价选择透过性系数仅为 0.94,而经 1-碘己烷季胺化后的聚吡咯膜对 $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 体系的单价选择透过性系数可达到 6.84;此外,经 1-溴己烷季胺化后的聚吡咯膜、氯癸烷季胺化后的聚吡咯膜及 1,4-二溴丁烷季胺化后的聚苯胺膜对单价离子的选择分离效果也有近 4 倍提升。

②在膜表面引入聚电解质层对 IEM 进行改性

采用层层自组合法或电沉积法在普通 IEM 表面引入聚电解质层,通过改变膜的致密度和表

面荷电密度来改变单价离子选择性膜的性能。刘磊^[13]探讨了通过沉积层数、纳米颗粒浓度以及溶液离子强度来调节 IEM 的成膜吸水率、厚度、电阻以及离子分离选择性。沈江南^[14]在膜表面沉积第一层聚多巴胺改性层后,再交替沉积聚苯乙烯磺酸钠改进层以及 2-羟丙基三甲基氯化铵壳聚糖纳米银颗粒改性层,最后在膜表面沉积聚多巴胺改性层,形成“三明治”结构,巧妙利用多巴胺的粘性与亲水性对阴膜进行改性。

③对单价选择性膜进行表面改性,使其兼具抗污抗菌特性

在 RED 系统运行过程中,水体中的微生物、有机物和胶体等可能会吸附在 IEM 表面造成膜污染,从而降低膜的选择透过性,增加电阻,严重影响 RED 电堆的性能与效率。沈江南^[15]在普通阴膜表面构筑纳米银颗粒的聚多巴胺层,利用紫外光照射膜表面实现改性层的接枝,制备出了抗污、抗菌 IEM。他还利用磺酸化氧化石墨烯对阴膜进行改性,再电沉积聚多巴胺层制备出了抗污型 IEM^[16]。

④通过改变高分子制膜材料的结构,制备均相高单价选择分离膜

徐铜文^[17]通过在溴化聚苯醚刚性疏水主链引入不同柔性亲水侧链叔胺单体对阴膜进行改性,基于孔径筛分及离子水合能差异实现了分离不同价态阴离子。廖俊斌通过调控疏水链段和亲水链段以及交联侧链中疏水烷基侧链的长度,制备出了聚芳醚砜膜^[18]和聚芳醚膜^[19]。与膜表面修饰法相比,此类方法制得的 IEM 电阻低、导电性能好,具有良好的化学稳定性与高单价离子选择性。

⑤单价离子选择性膜的权衡、优化、改性策略
膜电阻与离子选择性均会对逆电渗析过程产生重大影响,在实际制膜过程中,需使二者在对立中谋求统一。前述的 IEM 改性方法虽能获得良好的单多价离子选择分离效果,但往往以降低离子交换容量为代价,同时改性层的存在还增大了膜厚和膜阻。马建^[20]提出,在 RED 电堆中使用纳米级超薄氮化硅纳米孔膜,当孔膜孔径为 70 nm 时, P_a 可达 35.35 W/m²。闻利平^[21]提出了一种电导率高的过渡金属碳/氮化物膜,其供离子通过的层间距可控 (0.1~0.5 nm)。从提高 P_a 的角度考量,与 RED 电堆匹配的单价 IEM 电阻是关键因素,其次

才是单多价离子选择性^[7]。因此,想要从制膜角度优化 RED 电堆性能,首先需要优选电导率高的制膜材料,平衡 IEM 的离子选择性与膜电阻,保持适中的离子交换容量,并尽可能减小膜厚。此外,IEM 还应具备良好的机械稳定性以及性能稳定性。

2.2 电场定向离子交换膜

电场定向膜可通过施加并调控电场使得膜内的功能基团沿着电场定向排列,形成电场诱导离子通道,从而增加电导率^[22]。Lee J Y^[23]对磺化聚苯醚铸膜液施加电场,使其沿电场方向极化并在垂直于膜厚度方向上形成离子传导区域,实测 RED 电堆 P_a 可达 1.34 W/m²,高于对照组 (1.07 W/m²)。小野恭史^[6]通过电解氧化聚合法制备出了定向性佳、厚度小且均匀的导电型高分子膜。若将电场改性与单价选择性膜表面改性方法相结合,制备出兼具低膜电阻与高离子选择性的 IEM,则可显著改善 RED 系统的性能价值。

此外,有机-无机复合膜方法是在聚合物基质中添加经化学改性后具有高导电能力的无机填料(包括磺化氧化铁、磺化二氧化硅和多壁碳纳米管)。王丹勇^[24]通过施加高压电场,使碳纳米管以与树脂膜平行的方式有序排列在基体内部,由此改善了膜的导热、导电与力学性能。高冠道^[25]在碳纳米管-聚合物分散液上施加电场,制备出了高通量、耐污染的复合滤膜。向聚合物中添加无机填料可增加膜基质的带电官能团,强化离子传输能力与选择性,但过量添加会引发无机填料团聚,降低膜性能。因此,有机-无机复合膜方法的关键在于无机填料在有机聚合物中的均匀分散度和定向序列性。

2.3 异形离子交换膜与隔垫层

浓、稀溶液流道中的隔垫层起到支撑 IEM、导流及密封等作用。隔垫层中与溶液直接接触的部分呈丝网状,通常由电阻较大的绝缘材料编织而成。这些编织物无法传导离子,导致被其遮蔽的 IEMs 所对应区域无法实现离子的有效迁移,造成该区域的“失效”,这种现象被称为隔垫层的阴影效应。阴影效应会导致 30%~40%的可用能量损失^[26]。路微^[27]发现,在织网上涂敷形态为互相连接的离子簇且带有电荷基团的聚合涂层,可制备出整个表面可以连续运输离子的隔垫层。当前针对

隔垫层的改进,主要在增强密封性和布液均匀性、降低阻力、增大流通量等方向展开^[28]。

除了研究新型隔垫层,减少绝缘隔垫层的阴影效应的另一思路是通过使用异形膜来减掉隔垫层。异形膜表面的凹凸微结构使异形膜兼具了隔垫层的导流与支撑功能。2011年,Vermaas D A^[29]首次提出将异形膜用于开式RED装置中,以降低内阻、提高功率密度。瓦尔克^[30]发明了一种表面有多条平行溶液流道的IEM,流道内液体以层流流动,基于该发明的RED电堆无需隔垫层,在简化系统的同时,具有较高发电能力。

3 RED技术在各个领域的发展

3.1 发电领域

目前,开式RED法“盐差能→电能”转换技术(图1)是RED领域发展到最为贴近实际应用的技术。“开式”的涵义为浓、稀两股工作溶液流出RED电堆后会被排放掉,典型的工作溶液是海水与河水。为解决RED电堆功率过低的问题,荷兰学者们提出了多种方案,包括使用特殊衬垫、制作异形膜、优化溶液流道、减少膜间隙及膜阻、考虑多价离子影响和膜结污等^[30]。胡以怀^[31]提出了一种横向进水叠加式盐差能发电装置。闻利平^[32]提出了一种基于非对称IEM的封闭式RED发电方法。杨捷^[33]将预处理后的海水、淡水作为浓、稀溶液泵入RED电堆进行产电。李美^[34]通过施加电场(电力来源于清洁能源发电)来加快RED电堆的离子迁移效率,加大发电效率。何建军^[35]通过加热不同浓度的电解质溶液的方法来加快离子质传递。彭爱华^[36]在海水池、淡水池底部铺设黑色涂层以吸收透过池体顶部斜置玻璃板的阳光,由此加快工作溶液的蒸发。童成双^[37]选用溶解度随温度变化率大的磷酸氢二钠作为工作溶液,利用温差来控制浓、稀溶液的浓度,进而增加发电效率。

目前,闭式RED法“热能→盐差能→电能”转换技术(图4)是RED领域的研究热点之一。“闭式”的涵义为工作溶液在系统内循环工作。如果将RED电堆中排出的“废液”回收并导入由热能驱动的溶液再生系统中,借助溶液浓度再生技术便可将工作溶液恢复到初始浓度,于是再进行下一循环的盐差能→电能转换,据此实现能量传递的机制为“热能→盐差能→电能”的闭式RED法热-电转换^[1]。闭式RED系统不必安置于江河入海口,

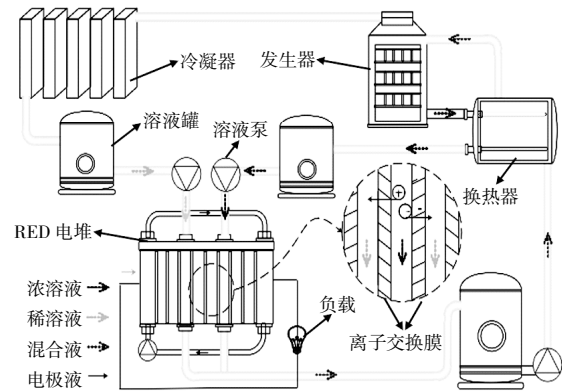


图4 闭式逆电渗析法热能发电装置示意图

Fig.4 Schematic diagram of closed heat-driven RED power generation system

人工配置的溶液能量密度可调、无需前/后处理,还可通过储液罐具备储能与变负荷动态响应等功能。工作溶液是影响闭式RED电堆系统能效水平、流程结构、经济性和稳定性的关键因素。基于溶液热分解原理,宾州州立大学的Logan B提出将 NH_4HCO_3 溶液热再生技术与RED技术相结合,用于微生物燃料电池系统,后由清华大学的黄霞将该方法引入闭式RED热-电转换系统^[38]。尚需解决的是 NH_4HCO_3 分解后的再合成与浓度调控、 NH_3 有毒易燃、 NH_3 和 CO_2 气泡在系统内累积造成性能损耗等问题。基于溶液热分离原理,依托低温多效蒸馏法^[1]和气隙扩散蒸馏法^[39],吴曦从溶液热力学性质、电化学性质、安全性等角度综合考量,兼顾环保性、稳定性及易获得性,提出了RED系统的工作溶液匹配准则,并据此研发出多种潜在候选物^[40]。

3.2 制氢领域

在逆电渗析法盐差能制氢领域,主流方案分为直接RED制氢法和间接RED制氢法。“间接法”是将图1或图4中的负载设置为外挂电解水制氢电解槽^[41]。“间接法”的优势在于流程逻辑简单、各部件可调性好,但在紧凑性、能效、过电位等方面不如“直接法”。后者的产 H_2 还原反应和产 O_2 氧化反应直接发生在RED电堆内的电极液室。根据发生氧化反应和还原反应的两个电极液室中的电极液是各独立循环^[42]还是自循环^[2]，“直接法”又有两条技术路线。电极液各独立循环即阴极产氢室的电极液为酸性溶液,阳极产氧室的电极液为碱性溶液,此制氢法需大量消耗酸性电极液中的 H^+ ,随着反应的进行必须补充电极液,其

适合于有废酸需要处理的场合。在电极液自循环方法中,电极液在产氢室与产氧室之间循环流动,本质是消耗水产生 H₂ 和 O₂。利用多级 RED 电堆串联法,在自循环碱性电极液条件下,实测盐差能-氢能转换效率可达 4.6%^[43]。

吴曦提出的一种低品位热能驱动的电极液自循环式制氢装置如图 5 所示^[2]。

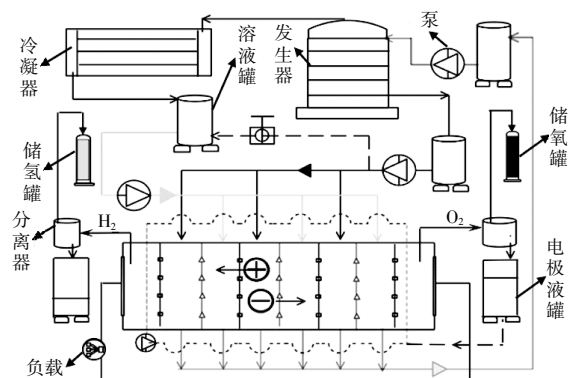


图 5 低品位热能驱动的电极液自循环式制氢装置示意图
Fig.5 Schematic diagram of low grade heat-driven electrode solution self-circulating hydrogen production system

该制氢装置的工作原理是:先利用发生器将热能转换为浓、稀溶液间的盐差梯度,再基于 RED 原理通过溶液混合及离子跨膜迁移,形成 RED 电堆内离子流和两端电势差,最后通过 RED 电堆两端电极-电极液的相界面处分别发生的氧化和还原反应,制得 H₂ 和 O₂。如果循环酸性电极液,以 $4e^-+4H^+ \rightarrow 2H_2 \uparrow$ 制氢;如果循环碱性电极液,以 $4e^-+4H_2O \rightarrow 4OH^-+2H_2 \uparrow$ 制氢。废液被收集并导回发生器,受热能驱动实现浓度再生。在反应过程中,稳定运行后偶尔补给去离子水便可长时间制取“绿氢”。基于最新的逆电渗析与气隙扩散蒸馏耦合技术,可将低至 90 °C 的低品位热能以最高 0.8% 的效率转换为氢。面对产氢过程中的电极过电位问题,彭文朝^[44]提出利用 RED 电堆向光电化学电解池制氢装置提供电能,从而实现从盐差能和光能到化学能的转化。

3.3 有机污水处理领域

利用 RED 反应器将工作溶液的盐差能转换为有机物氧化降解所需能量,依靠电极的氧化还原特性可实现阴、阳电极同时对有机物降解,常见的降解机理为阳极活性氯间接电化学氧化法和阴极电芬顿氧化法。针对常见高级氧化降解法需要消耗大量电能或化学试剂,从而导致处理费用高

的弊端,徐士鸣提出了“废热治废水”方法^[3],原理是首先利用低温多效蒸馏法或气隙扩散蒸馏法将低品位热能(≥ 45 °C)转换为驱动 RED 反应器的工作溶液盐差能,然后利用 RED 反应器将盐差能转化为有机物降解能/电能。马鹏飞^[45]利用上述 RED 反应器阴、阳电极降解机理探索了无外加电场的污水降解方案。

有学者将 RED 系统与其他系统耦合来降解污水,如微生物逆电渗析电池,该耦合系统主要由高效催化化学阴极、阴阳离子交换膜重复单元和生物阳极构成,兼具产电、降解污水中有机物以及降低阳极反应过电位能力。刘佳^[5]将该技术与电催化原位还原技术相耦合,在不依靠外电源情况下,利用不同浓度工作溶液间的盐差能以及生活污水中的化学能为阴极 CO₂ 还原为甲酸提供电压,实现 CO₂ 固定转化。为提高现有微生物燃料电池(MFC)的发电能力和废水 COD 去除率,徐璇提出了一种厌氧氨氧化微生物逆向电渗析污水处理并发电方法^[46],该方法的 RED 模块和微生物燃料电池模块的阳极室是通过厌氧氨氧化室隔开以避免氨氮离子抑制产电微生物,由此增加了有机物去除率。王颖^[47]将 RED 反应器与光催化反应器耦合以处理污水,所产电能为光催化电极提供偏压,以促进电子空穴对的有效分离,提高光催化降解效率和产电率。

3.4 海水淡化领域

在 RED 发电方法与海水淡化系统耦合领域,目前报道最多的是 RED-RO(Retarded Osmosis)耦合方法和 RED-ED 耦合方法。RED-ED 耦合系统的工作原理是:首先将海水预处理后通入装置脱盐得到淡水,而后以排出的浓缩卤水作为浓工作溶液,以经过预处理的自然海水或河水作为稀工作溶液,将浓、稀两股工作溶液分别输送到 RED 装置的浓、稀流道,经逆电渗析过程产生电能,为整套系统补充供电。Tristán C^[48]以 20 个大中型 RO 法海水淡化工厂的技术参数为基础进行建模,研究发现,加入 RED 装置可为海水淡化过程提供约 40% 的电能消耗。高学理^[49]提出将太阳能、风能与 RED 耦合进行发电,通过 PV-ED-RED 组合工艺可实现全天候可再生能源供电式海水淡化与浓卤水零排放。赵欣^[50]将微生物燃料电池、ED 和 RED 3 个子系统耦合,提出了一种海水淡化、污水处理、

发电集成一体式能量转换系统,该系统能在不施加电场及外加压力的条件下进行海水淡化。

4 讨论与展望

①逆电渗析技术以 RED 电堆为核心,关键部件是氧化还原电极对、IEM 及其支撑机构。RED 电堆用膜应具有高电导率、低膜阻、高单多价离子和阴阳离子选择性、离子交换容量适宜、良好的机械与化学稳定性、耐污抗菌、在保证膜强度基础上尽可能薄等特点。在 IEM 实际研发中,通常需要根据实际情况权衡考虑上述因素。在改善 IEMs 特性(低膜阻,高离子选择性)的基础研究方面,已提出了将 IEM 及其支撑机构融合为一的方案、缩小膜孔径达到微米级甚至纳米级的方案、施加电场进行 IEM 改性的方案等。氧化还原电极对的发展方向是提升比表面积并探寻更优的材料。

②RED 电堆的直接驱动力是浓、稀工作溶液间的盐差梯度。自然盐差能主要来自海水与河水,只能用于开式 RED 系统;闭式 RED 系统使用人工配置的工作溶液,盐差梯度动态可调且无需预处理。优先纳入考虑范畴的溶质是由分子量不大的一价碱金属阳离子、铵根和一价卤族阴离子或弱酸根所组成;溶剂优选水或水与低沸点有机溶剂的混合物;为平衡和优化溶液体系以降低溶液再生能耗,有时需加入少量调节剂。溶液再生所需热能来源广泛,包括太阳能、地热能、工业余热等。RED 电堆的间接驱动力还可来自可再生能源发电。得益于 RED 技术较强的兼容性,能够与其他技术顺畅耦合,例如 RED-ED, RED-RO, RED-MFC, PV-ED-RED 等,由此实现各技术优势互补、强化系统输出性能、提高能源转换利用效率。

③“电”是 RED 电堆的基本产出,与之相关的研究较多。近年来,基于 RED 技术的阳极氧化特性,研究人员致力于探索其对有机物的氧化降解能力、氧气制备能力等;而基于其阴极还原特性,可用于制备清洁燃料(H_2 , CH_4 等)、还原重金属离子及温室气体等。可以说,RED 是一种极具发展潜力的技术,其应用领域十分广阔。

参考文献:

[1] 徐士鸣,吴曦,吴德兵.一种新型低品位热能发电方法

及装置[P].中国专利:105261808,2016-01-20.

- [2] 吴曦,徐士鸣.一种低品位热能驱动的电极液自循环式制氢方法[P].中国专利:109811358,2019-05-28.
- [3] 徐士鸣,吴曦,冷强.一种利用低品位热能氧化降解有机废水的方法[P].中国专利:108083366,2018-05-29.
- [4] 方毓淳,谈宾宾,黄传敏,等.太阳能耦合逆向电渗析发电的电渗析海水淡化系统[P].中国专利:110844981,2020-02-28.
- [5] 刘佳,田妍,吴晶,等.基于生物电化学的反电渗析系统原位还原二氧化碳的设备及其使用方法[P].中国专利:109650558,2019-04-19.
- [6] 小野恭史,筱原猛,川边隆之,等.高分子膜的制造方法[P].中国专利:101472685,2009-07-01.
- [7] Guler E, Elizen R, Vermaas D A, et al. Performance - determining membrane properties in reverse electro dialysis [J]. Journal of Membrane Science, 2013, 446: 266-276.
- [8] 吴曦,徐士鸣,董付江.一种用于逆电渗析技术的季胺型阴离子交换膜、制备方法及其应用[P].中国专利:113856502,2021-12-31.
- [9] 傅荣强,张晓丽,王丹,等.一种单价选择性阳离子交换膜的制备方法[P].中国专利:111085120,2020-05-01.
- [10] 潘杰峰,丁金成,谭瑞卿,等.一种单价阴离子选择性分离膜的制备方法 [P]. 中国专利:106750474,2017-05-31.
- [11] 潘杰峰,逢霄,郑瑜,等.一种碘烷季铵化聚吡咯改性阳离子交换膜及其制备与应用[P].中国专利:109225356,2019-01-18.
- [12] 潘杰峰,郑瑜,逢霄,等.一种侧链季铵化聚苯胺单价选择性阳离子交换膜及其制备方法 [P]. 中国专利:109157991,2019-01-08.
- [13] 刘磊,张杨,张宇菲,等.一种具有单价离子选择性的离子交换膜及其制备方法和用途 [P]. 中国专利:106099147,2016-11-09.
- [14] 沈江南,郝亮,阮慧敏,等.一种兼具单价选择性和抗污染性的改性阴离子交换膜的制备 [P]. 中国专利:108479405,2018-09-04.
- [15] 沈江南,郑志豪,阮慧敏,等.一种制备兼具单价选择性和抗菌性的改性阴离子交换膜的方法 [P]. 中国专利:109225357,2019-01-18.
- [16] 沈江南,金雅丽,阮慧敏,等.一种兼具稳定和抗污染的单价选择性阴离子交换膜的制备方法 [P]. 中国专利:108176250,2018-06-19.
- [17] 徐铜文,葛亮,文根.一种单价阴离子选择性分离膜及其制备方法[P].中国专利:109012761,2018-12-18.
- [18] 廖俊斌,沈江南,高兴,等.一种均相交联结构聚芳醚

- 矾类阴离子交换膜的制备方法 [P]. 中国专利: 110756230, 2020-02-07.
- [19] 廖俊斌, 沈江南, 俞欣妍, 等. 一种高侧链密度含氟聚芳醚阴离子交换膜及其制备方法 [P]. 中国专利: 110756060, 2020-02-07.
- [20] 马建, 曾庆钰, 赵佳斌, 等. 超薄氮化硅纳米孔膜在反向电渗析发电中的应用及装置 [P]. 中国专利: 110601600, 2019-12-20.
- [21] 闻利平, 刘佩, 孙悦, 等. 一种 MXene 膜在反向电渗析发电中的应用 [P]. 中国专利: 109802163, 2019-05-24.
- [22] 唐月锋, 李爱东, 吴迪, 等. 外加直流电场自组装制备可调等尺寸三角孔无机膜 [P]. 中国专利: 1546213A, 2004-11-17.
- [23] Lee J Y, Kim J H, Lee J H, et al. Morphologically aligned cation-exchange membranes by a pulsed electric field for reverse electrodialysis [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(14): 8872-8877.
- [24] 王丹勇, 陈以蔚, 郑志才, 等. 一种面内定向碳纳米管增强树脂膜及其制备方法 [P]. 中国专利: 103273661, 2013-09-04.
- [25] 高冠道, 任志远, 潘丙才, 等. 一种基于碳纳米管内孔性质的高通量复合滤膜及制备方法 [P]. 中国专利: 108554206, 2018-09-21.
- [26] Dlugolecki P, Dabrowska J, Nijmeijer K, et al. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 347(1): 101-107.
- [27] 路微, 董红晨, 夏激扬, 等. 离子传导隔板、其制备方法和反向电渗析堆 [P]. 中国专利: 110290855, 2019-09-27.
- [28] 金可勇, 胡鉴耿, 金水玉, 等. 一种电渗析隔板 [P]. 中国专利: 102910713, 2013-02-06.
- [29] Vermaas D A, Saakes M, Nijmeijer K. Power generation using profiled membranes in reverse electrodialysis [J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 385: 234-242.
- [30] 瓦尔克, 波斯特. 用于(反)电渗析的膜、电池、装置和方法 [P]. 中国专利: 101978545, 2014-06-25.
- [31] 胡以怀, 杨捷, 葛伟波, 等. 一种横向进水叠加式盐差能反电渗析发电装置 [P]. 中国专利: 202586809, 2012-12-05.
- [32] 闻利平, 孙悦, 赵晓璐, 等. 一种基于非对称离子交换膜的封闭式反向电渗析发电方法及其装置 [P]. 中国专利: 109617455, 2019-04-12.
- [33] 杨捷, 沈福龙, 刘海峰. 一种利用盐差能反电渗析的发电装置 [P]. 中国专利: 202474102, 2012-10-03.
- [34] 李美, 郭家斌, 王一玮. 一种反电渗析发电装置 [P]. 中国专利: 112436758, 2021-03-02.
- [35] 何建军, 尹业峰, 陈荐, 等. 反电渗析热能发电装置及方法 [P]. 中国专利: 106992716, 2017-07-28.
- [36] 彭爱华, 史家明. 利用太阳能和盐差能反电渗析法结合发电的系统 [P]. 中国专利: 204334382, 2015-05-13.
- [37] 童成双, 童依琳, 童成武, 等. 一种利用温差能发电的方法及发电系统 [P]. 中国专利: 113153676, 2021-07-23.
- [38] 黄霞, 罗希, 梁鹏, 等. 一种利用低温废热进行发电的方法及其装置 [P]. 中国专利: 102610844, 2012-07-25.
- [39] 徐士鸣, 吴曦, 王平. 一种常压操作的气隙扩散蒸馏方法及装置 [P]. 中国专利: 108744571, 2018-11-06.
- [40] 吴曦, 徐士鸣, 吴德兵. 适用于逆电渗析式热-电转换系统的三元工质对 [P]. 中国专利: 105810985, 2016-07-27.
- [41] Tufa R A, Hnat J, Nemecek M, et al. Hydrogen production from industrial wastewaters: An integrated reverse electrodialysis-water electrolysis energy system [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 203: 418-426.
- [42] 徐铜文, 陈霞, 蒋晨啸, 等. 利用盐差能直接产氢的设备及其使用方法 [P]. 中国专利: 107326387, 2017-11-07.
- [43] Zhang Y W, Wu X, Xu S M, et al. A serial system of multi-stage reverse electrodialysis stacks for hydrogen production [J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 251: 114932.1-114932.9.
- [44] 彭文朝, 李昕彤, 张凤宝, 等. 一种反渗析电池耦合光电产氢装置的制氢系统 [P]. 中国专利: 111155140, 2020-05-15.
- [45] 马鹏飞, 李金城, 郝晓刚. 一种反向电渗析反应器、废水处理装置及其应用 [P]. 中国专利: 111252867, 2020-06-09.
- [46] 徐璇, 范子红, 许晓毅, 等. 厌氧氨氧化微生物逆向电渗析污水处理同时发电的方法及装置 [P]. 中国专利: 102976559, 2013-03-20.
- [47] 王颖, 田海龙. 一种反向电渗析耦合光催化反应器及其应用 [P]. 中国专利: 108545799, 2018-09-18.
- [48] Tristán C, Fallanza M, Ibañez R, et al. Reverse electrodialysis: Potential reduction in energy and emissions of desalination [J]. *Applied Sciences*, 2020, 10: 7317.
- [49] 高学理, 杨洋, 王群, 等. 一种集成海水淡化浓水零排放和不稳定可再生能源稳定发电的方法及装置 [P]. 中国专利: 106877742, 2017-06-20.
- [50] 赵欣, 车宇昂, 张笑颖. 一种同步污水处理与海水淡化的微生物正-反电渗析池 (MERC) [P]. 中国专利: 112125389, 2020-12-25.

Progress in patents of energy conversion and utilization technology on the basis of reverse electro dialysis method

Wu Xi, Lü Yibo, Dong Fujiang, Xu Shiming

(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: Reverse electro dialysis (RED) technology relies on the permeation selectivity of ion exchange membranes (IEMs) and the conversion of salinity gradient energy of working solutions into membrane potential, which can be used for power generation or driving electrochemical reactions. The progress in domestic patents in RED field was introduced. First, the trade-off assessment mechanism of suitable IEMs for a RED system was discussed from the perspectives of membrane resistance, membrane thickness, ionic selectivity, ionic exchange capacity, fouling resistance, antibacterial ability and stability. Accordingly, the IEMs modification methods and optimization development directions were analyzed. Then, the development and patent layout of RED technology in the fields of power generation, hydrogen production, wastewater treatment, seawater desalination, were reviewed emphatically. Besides, several energy conversion technical routes were ascertained, including (thermal energy \rightarrow) salinity gradient energy \rightarrow (electricity \rightarrow) hydrogen, etc. The regeneration methods and development process of the cycling working solutions were elucidated. The RED technology is suggested to be coupled with the electro dialysis, renewable energy generation, and low-grade heat recovery technologies, which is an effective strategy to achieve complementary advantages of various technologies and beneficial to improve the output capacity and energy efficiency.

Keywords: reverse electro dialysis; salinity gradient energy; ion exchange membrane; water treatment; hydrogen production