

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ОБРАТНОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ

Чичиров А.А.¹, Филимонова А.А.¹, Чичирова Н.Д.¹, Майоров Е.С.¹

¹Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия
aachichirova@mail.ru

Резюме: ЦЕЛЬ. Экспериментальные исследования по оптимизации выходных электрических и массообменных характеристик при проведении процесса обратного электродиализа. МЕТОДЫ. В работе использовались приемы системного анализа и была разработана математическая модель для описания движения водных потоков и концентраций веществ в них. Описано задействованное оборудование, сконструированное для экспериментальной и промышленной отработки предлагаемых технологий с техническими характеристиками разработанных аппаратов и установок. РЕЗУЛЬТАТЫ. Обратный электродиализ (RED - reverse electrodialysis) – новая мембранная технология для производства возобновляемой энергии с использованием градиентов солености. Конечной целью RED является достижение максимально возможного значения плотности мощности, которая зависит от нескольких параметров, связанных с собственными электрохимическими характеристиками мембран, конфигурацией стека (количество пар ячеек, длина канала), гидродинамикой, природой рабочих растворов (ионный состав, концентрация) и др. В статье представлены экспериментальные исследования влияния и моделирования различных параметров работы обратного электродиализа на выходные электрические характеристики системы. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Показано, что на выходную мощность системы существенное влияние оказывают состав растворов в приэлектродных камерах, внешняя нагрузка и внутреннее сопротивление, концентрации рабочих растворов и время проведения эксперимента. Максимальная электрическая эффективность составила 56% (плотность мощность 0,34 Вт/м²) при проведении полупромышленных экспериментов по обратному электродиализу с использованием модельных растворов NaCl, приэлектродных растворов K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ и китайских мембран IONSEP толщиной 0,6 мм.

Ключевые слова: Обратный электродиализ; электрохимическая генерация энергии; RED.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта «Проведение фундаментальных научных исследований малыми отдельными научными группами» № 22-29-01300, <https://rscf.ru/en/project/22-29-01300/>.

Для цитирования: Чичиров А.А., Филимонова А.А., Чичирова Н.Д., Майоров Е.С. Экспериментальные исследования электрических и массообменных процессов при обратном электродиализе // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2023. Т.25. № 4. С.53-70. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-4-53-70.

EXPERIMENTAL STUDIES OF ELECTRICAL AND MASS TRANSFER PROCESSES IN REVERSE ELECTRODIALYSIS

Chichirov A.A.¹, Filimonova A.A.¹, Chichirova N.D.¹, Mayorov E.S.¹

¹Kazan State Power Engineering University г. Kazan, Russia
aachichirova@mail.ru

Abstract: OBJECT. Experimental studies on optimization of the output electrical and mass transfer characteristics of the reverse electrodialysis process. METHODS. System analysis techniques were used in this work and a mathematical model was developed to describe the movement of water streams and the concentrations of substances in them. The equipment involved, designed for experimental and industrial testing of the proposed technologies with technical characteristics of the developed apparatuses and installations, is described. RESULTS. RED (reverse electrodialysis) is a new membrane technology for renewable energy production using salinity gradients. The ultimate goal of RED is to achieve the highest possible value of power density, which depends on several

parameters related to the intrinsic electrochemical characteristics of the membranes, stack configuration (number of cell pairs, channel length), hydrodynamics, nature of the working solutions (ionic composition, concentration), and others. The paper presents experimental studies on the influence and modeling of various parameters of the reverse electrodialysis operation on the output electrical characteristics of the system. **CONCLUSIONS.** It is shown that the system output power is significantly influenced by the composition of solutions in the near-electrode chambers, external load and internal resistance, concentrations of working solutions and time of the experiment. The maximum electrical efficiency was 56% (power density 0.34 W/m²) in semi-industrial electrodialysis reverse electrodialysis experiments using model NaCl solutions, K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ and Chinese 0.6 mm thick IONSEP membranes.

Keywords: reverse electrodialysis; electrochemical energy generation; RED.

Acknowledgments: The study was funded by a grant Russian Science Foundation № 22-29-01300, <https://rscf.ru/en/project/22-29-01300/>

For citation: Chichirov A.A., Filimonova A.A., Chichirova N.D., Mayorov E.S. Experimental studies of electrical and mass transfer processes in reverse electrodialysis. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2023;25(4):53-70. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-4-53-70.

Введение (Introduction)

Энергия является одним из ключевых ресурсов, определяющих общее социально-экономическое развитие. Для устойчивого роста и повышения уровня жизни необходимо обеспечить надежное энергоснабжение. Более того, ожидаемый прирост населения в ближайшие десятилетия приведет к появлению двух миллиардов новых потребителей энергии в странах с формирующейся рыночной экономикой к 2050 году. В этом контексте срочно требуется разработка альтернативных энергетических ресурсов, способных смягчить стремительно растущий спрос на чистую энергию и связанные с этим экологические проблемы.

Обратный электролиз (RED) – технология получения электроэнергии путем преобразования химической разности потенциалов между двумя растворами солей с разной концентрацией [1]. Это абсолютно чистый и устойчивый источник энергии без выбросов токсичных газов. Обычно в качестве солевых растворов используется речная и морская вода (табл. 1). Другие потенциальные ресурсы включают в себя рассолы из антропогенных источников (промышленные и бытовые стоки, пруды-испарители [2]) или природные источники (например, Мертвое море), термолитические растворы (например, бикарбоната аммония) и т.д.

В отличие от зависящих от метеоусловий источников энергии ветра и солнечной энергии, RED может эксплуатироваться непрерывно – 24 часа в день и 365 дней в году. Кроме того, положительные значения плотности мощности уже достигнуты в энергоблоках RED, эксплуатируемых в течение длительных периодов времени, либо с природной речной водой и морской водой или солоноватой/морской водой и рассолом [3].

Интересны новые решения в области RED для устойчивого производства воды и водорода, гибридные системы с включением в схему обратного осмоса, мембранной дистилляции, также обсуждаются электрохимические системы и технологии электролиза воды и возможность ее использования в качестве накопителя энергии. Подходящие мембранные материалы по-прежнему остаются ключевыми компонентами, определяющими общую производительность и экономическую эффективность RED при переходе на промышленный уровень реализации технологии.

Таблица 1

Table 1

Термодинамический потенциал градиентов солености [4]

Thermodynamic potential of salinity gradients [4]

Рабочие растворы	Количество получаемой энергии, кДж	Количество получаемой энергии, кВт*ч
Морская вода (0,5 М NaCl) и рассол (5 М NaCl)	10500	2,93
Морская вода (0,5 М NaCl) и рассол (1 М NaCl)	420	0,116

Речная вода (0,004 М NaCl) и рассол (5 М NaCl)	16800	4,67
---	-------	------

Очевидно, что тема исследования процесса обратного электролиза является актуальной, а RED можно рассматривать как многообещающую технологию для производства возобновляемой энергии как в ее автономных, так и интегрированных приложениях.

Литературный обзор (Literature review)

Целевым параметром производительности RED является плотность мощности. К дополнительным параметрам, представляющим интерес, относятся напряжение и внутреннее сопротивление стека.

Максимальная плотность мощности - определяющий параметр для коммерческого внедрения технологии RED. Сообщалось о прогрессивных улучшениях плотности мощности с начала исследований до настоящего времени. О низкой плотности мощности (до 0,17 Вт/м²) сообщалось на ранней стадии исследовательской деятельности RED Вайнштейном и Лейцем [5], которые проводили эксперименты с морской и речной водой. Благодаря усовершенствованию мембранных материалов и производства с 2009 года произошли значительные улучшения. Веерман и соавт. [6] сообщили о повышении плотности мощности для RED, оснащенных Fumasep (FAD и FDK) и Selemion (AMV и CMV) мембранами, с использованием морской /речной воды. Плотность мощности 2,2 Вт/м² была получена для 0,5 М растворов NaCl//0,017 М NaCl с использованием модифицированных коммерческих мембран (Fumatech, Германия) [7], что было самой высокой плотностью мощности, о которой сообщалось до настоящего времени для речной воды и морской воды, в том числе, при температуре окружающей среды. Модельное предсказание, сделанное Тедеско и соавторами [8] на основе технологии RED с использованием тонких (<20 мкм) и высокоселективных ионообменных на возможность достижения плотности мощности 4,2 Вт/м² при окружающих условиях. Те же авторы также сообщили о плотности мощности 6 Вт/м² при 40 °С путем смешивания рассола (5 М NaCl) и солоноватой воды (0,1 М NaCl) [9], тогда как Данилидис и соавт. [10] достигли 6,7 Вт/м² при 60 °С при смешивании рассола (5 М NaCl) и речной воды (0,01 М NaCl). Более того, теоретический расчет показал возможность получения плотности мощности до 20 Вт/м² при использовании мембран со значительно низким сопротивлением (ниже 0,1 Ом*см²) и ячейке длиной 1 мм [11].

На производительность RED преимущественно влияют характеристики растворов (состав и концентрация) и рабочие условия (скорость потока и температура) [12].

Скорость потока влияет на гидродинамику системы RED и массоперенос зарядов.

В целом, в RED стеке концентрационная поляризация вызывает уменьшение градиента солёности у мембраны, что приводит к снижению напряжения на мембране. Однако это падение напряжения может быть интерпретировано как электрическое сопротивление и зависит от геометрии поверхности мембраны и скорости потока. Фактически, плотность мощности первоначально увеличивается со скоростью потока и падает после определенной точки из-за больших гидродинамических потерь, которые также зависят от толщины отсека. Для RED на морской воде и рассоле мембранной дистилляции (MD), Tufa и др. [12] сообщили об увеличении до 35% напряжения (с 1,7 до 2,3 В) и до 47% плотности мощности (от 0,75 до 1,1 Вт/м²) при увеличении скорости подачи с 0,7 до 1,1 см/с.

В целом, изменения сопротивлений мембраны и поверхности раздела, т.е. электрического сопротивления двойного электрического слоя и диффузионного сопротивления пограничного слоя (неомического), наряду с сопротивлениями отсека, т.е. сопротивлениями высококонцентрированного и низкоконцентрированного растворов (омического), непосредственно влияют на внутреннее сопротивление стека, на площадь внутреннего сопротивления. Более высокие скорости потока требуют дополнительной энергии на насосы, что приводит к снижению удельной мощности.

Кроме того, высокие скорости потока также приводят к более короткому времени пребывания растворов в стеке, что снижает энергоэффективность. Исследование Вейнер и др. [13] показывает, что оптимальная конструкция стека с низкой скоростью потока снижает стоимость электроэнергии, производимой RED.

Повышение температуры растворов оказывает положительное влияние на производительность системы RED. Высокая температура обычно увеличивает электропроводность, способствует ионной подвижности, уменьшает омические потери и, в конечном счете, увеличивает выходную мощность. Кроме того, высокая температура снижает вязкость питательных вод, что приводит к более низким гидродинамическим потерям. Температура лишь незначительно влияет на напряжение. Было показано, что при нагревании исходных растворов с 10 до 50 °С происходит увеличение плотности мощности на 44% и

снижение сопротивления внутри стека на 47 % при работе RED с рассолом и морской водой [12].

Исследования спектроскопии электрохимического импеданса доказывают, что температура также влияет на сопротивления системы. Уменьшение сопротивления внутри и на поверхности мембраны с повышением температуры наблюдалось Фонтанова и соавт. [14] в 0,5 М растворах NaCl. Температура увеличивает ионную подвижность как через мембрану, так и на границе.

Однако высокая температура может увеличивать ионные короткие токи, которые снижают проницаемость и энергоэффективность RED [15]. Кроме того, дополнительная энергия, необходимая для разогрева исходных растворов, не является экономически выгодной. Преимущество может быть получено за счет наличия промышленных источников тепла.

Работа с низкоконцентрированными растворами (например, речной водой) связана с высокими омическими потерями, которые ограничивают выходную мощность. В частности, концентрация растворов ниже 0,3 М NaCl значительно влияет на проводимость мембраны [16]. Проводимость речной воды (1 г/л NaCl, ~ 2 мС/см) примерно в 25 раз ниже, чем проводимость морской воды (30 г/л NaCl, ~ 49 мС/см) и примерно в 100 раз ниже, чем у высококонцентрированного рассола (200 г/л NaCl, ~ 226 мС/см). Низкая концентрация раствора приводит к высокому сопротивлению стека и, следовательно, к низкой плотности мощности. Но, с другой стороны, низкая концентрация раствора приводит к высокому напряжению Нернста и, следовательно, к высокой плотности мощности. Следовательно, существует оптимальное значение для концентрации растворов, которое также зависит от других условий эксплуатации стека, таких как линейная скорость потока, температура, длина и толщина каналов. Смешивание речной воды с морской было признано выгодным с точки зрения плотности мощности. Веерман и соавт. [6] сообщили об оптимальной концентрации раствора диализата 0,005 М в NaCl для плотности мощности $\sim 0,83$ Вт/м². Для установки RED, работающей со скоростью подачи 0,5 см/с, Вайнер и др. [13] сообщили об оптимальной концентрации раствора диализата 0,01 М в NaCl для плотности мощности 1,72 Вт/м². При увеличении концентрации рабочих растворов происходит снижение омических потерь и увеличивается выходная мощность пропорционально градиенту концентрации.

Состав раствора оказывает огромное влияние на производительность RED и должен учитываться для практического применения в промышленных условиях. Относительно небольшое число литературных исследований посвящено воздействию многовалентных ионов преимущественно Mg^{2+} и SO_4^{2-} , которые являются наиболее распространенными ионами в природных водах после Na^+ и Cl^- [17].

Снижение напряжения в присутствии многовалентных ионов предсказывается уравнением Нернста. Кроме того, перенос ионов против градиента концентрации также упоминался как причина негативного влияния многовалентных ионов на производительность RED [18].

Когда Mg^{2+} транспортируется из разбавленного раствора в концентрированный раствор, на каждое количество транспортируемых ионов Mg^{2+} в противоположном направлении транспортируется удвоенное количество Na^+ , чтобы соблюдать электронейтральность с обеих сторон мембраны. Перенос Mg^{2+} происходит в противоположном градиенту концентрации направлении Na^+ без какого-либо переноса чистого заряда. Следовательно, присутствие многовалентных ионов вызывает необратимую потерю доступной энергии одновалентных ионов и, следовательно, потерю производительности работы RED.

В целом, разработка подходящих схем предварительной обработки для RED - тема, пока недостаточно изученная и все еще требующая интенсивного изучения.

Один из наиболее часто рассматриваемых вариантов повышения выработки электроэнергии в RED был сосредоточен на улучшении гидродинамических условий внутри стека RED. Динамика жидкости напрямую влияет на перенос массы (ионов) и затраты энергии, связанные с перекачкой. Чтобы увеличить массоперенос, необходимо уменьшить концентрационную поляризацию (и толщину диффузионного пограничного слоя) вблизи границ раздела мембран. Это обычно достигается за счет увеличения перемешивания жидкости. Таким образом, напряжение увеличивается из-за более высокой разницы концентраций на мембранах. Однако, увеличивая поток, который одновременно приводит к более высоким давлениям и расходам электроэнергии на насосы.

Некоторые параметры, например, линейную скорость потока, можно напрямую регулировать для получения наивысшей плотности мощности в данном стеке. Другие, например, геометрия/толщина каналов и/или тип прокладок (действующих как ускорители перемешивания), оптимизируются, хотя они давно используются для других мембранных процессов (например, электродиализ и фильтрация под давлением) [19].

Падение давления в системе распределения жидкости также вносит свой вклад в общее падение давления. С увеличением числа пар ячеек падение давления в коллекторах/ответвлениях в конечном итоге становится доминирующим; следовательно, скорость потока на входе является параметром, подлежащим оптимизации. В зависимости от конструкции стека распределение потока жидкости по различным каналам может стать сильно неравномерным в случае большого количества пар ячеек.

Использование различных направлений потока потенциально может повысить производительность RED [20]. Система RED имеет три основных конфигурации: противоток, совместный поток и поперечный поток. В большинстве процессов работа с противоточным потоком существенно более эффективна, поскольку она способствует более равномерному движению силы вдоль устройства. Альтернативно авторы предлагают использование радиально-осевых потоков [7] и конструкцию с сегментированными электродами [6].

Геометрия прокладок существенно влияет на концентрацию и распределение потока по каналам и, следовательно, на производительность RED. Сетчатый разделительный материал может также влиять на динамику жидкости в канале [21].

Непроводящие прокладки частично покрывают поверхность мембраны и создают более длинные пути для переноса ионов в растворах. Этот так называемый “эффект спейсерной тени” может быть ответственен за почти удвоение омического сопротивления. Хотя эффект тени от прокладки можно уменьшить, увеличив открытую площадь прокладки или используя разделительную сетку, более тонкую, чем окружающая прокладка. Предпочтительнее ее полное удаление.

Прокладки, изготовленные из ионопроводящих материалов, могут значительно уменьшить эффект тени [21].

Профилированные мембраны, также называемые гофрированными, микроструктурированными или узорчатыми мембранами, обладают потенциалом кардинально изменить архитектуру проточного канала. Они являются жизнеспособной альтернативой прокладкам RED [22]. Профилированная мембрана имеет рельефы, сформированные на ее поверхности, которые разделяют две смежные мембраны, в то же время образуя канал для потока жидкости. Таким образом, сетки-сепараторы больше не нужны.

Мощность, вырабатываемая в RED с использованием профилированных мембран, выше, чем у эквивалентных устройств RED, оснащенных непроводящими прокладками. Снижение омического сопротивления из-за устранения эффекта тени от прокладки является основной причиной наблюдаемого улучшения производительности.

Электродные системы, используемые для RED, включают инертные электроды, активные электроды, емкостные электроды.

Материалы электродов и электролитов (табл. 2) играют важную роль в устройствах накопления энергии и преобразования. Для RED были проведены систематические исследования по конструкции и выбору подходящего электрода [23, 24]. Электродные системы с равновесными электродными реакциями и промывкой рециркулирующих электродов не сопровождаются чистой химической реакцией и имеют нулевое равновесное напряжение. Типичные примеры таких электродов включают медные сетчатые электроды в CuSO_4 , Zn электроды в ZnSO_4 , NaCl в электродах Ag/AgCl. В таких окислительно-восстановительных системах один электрод растет, в то время как другой растворяется. Следовательно, питающие растворы необходимо периодически менять местами, чтобы инвертировать направление электрического потока, таким образом ограничивая конструкцию стека идентичными высококонцентрированными и низкоконцентрированными растворами. Реверсирование потока можно предотвратить, используя однородную окислительно-восстановительную пару с инертными электродами, такими как платинированный титан и титановая сетка с покрытием. В настоящее время сетчатый электрод из титана, покрытый Ru-Ir, в растворах $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, NaCl широко используется в качестве системы RED. Окислительно-восстановительная пара $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ достаточно стабильна при pH 7, хотя существует риск токсичности в сильно кислых условиях или в присутствии света [25].

Таблица 2

Table 2

Электроды системы, используемые для RED

Electrodes of the system used for RED

Электроды	Раствор электролита	Электрод реакция
Cu Металлические	CuSO_4	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}$

Zn фольга	0,015 M ZnCl ₂	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$
Ag-AgCl тарелки	NaCl	$\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$ $\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl} + \text{e}$
Ti-Pt Металлические	0,035 M NaCl	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Углеродные тарелки	~0,5 M NaCl	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Ti-Pt / Ir сетка	0,05 M FeCl ₂ , 0,05 M FeCl ₃ в 0,5 M NaCl	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} \rightarrow \text{Fe}$ $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}$
Ti-Pt / Ir сетка	0,05-0,3 K ₄ Fe(CN) ₆ , 0,3 M K ₃ Fe(CN) ₆ в 0,25-2,5 M NaCl	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}$
Ti-Pt / Ir сетка	0,26 M NaCl	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$
Ti-Pt с углеродным слоем	0,25 M NaCl	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

Суммируя литературные данные о достигнутом к настоящему времени техническом уровне разработок технологии обратного электролиза, можно подчеркнуть, что RED имеет большие перспективы по получению альтернативной электроэнергии. Технология достаточно проработана и изучена, приложено много усилий к ее коммерческому применению. Научная значимость состоит в решении проблем, мешающих полноценной реализации имеющегося потенциала RED, а именно в повышении плотности мощности получаемой электроэнергии и снижении стоимости процесса. Практическая значимость применения RED состоит в расширении потенциала использования данной технологии, поскольку высококонцентрированные, пригодные в качестве рабочих, растворы могут быть получены в ряде промышленных видов деятельности. Также появляется несколько других применений, таких как очистка сточных вод с одновременной выработкой электроэнергии [26]. В целом, это является многообещающей перспективой для RED в качестве надежного источника энергии, как только будут решены технологические проблемы.

Целью данной работы явились экспериментальные исследования по оптимизации выходных электрических и массообменных характеристик при проведении процесса обратного электролиза.

Материалы и методы (Materials and Methods)

Конструкционные характеристики электромембранного аппарата:

Тип аппарата – фильтр-прессный, многокамерный, однопакетный, двухтрактный с отдельной промывкой электродных камер (ячеек)

Общее число рабочих камер (ячеек) (n_c) – 60

Число камер (ячеек, cell) по 1 тракту (n_t) – 30

Площадь (рабочая) камеры (S_c) (square of area) – 0,057 - 0,058 м²

Ширина (width) камеры (W_c) – 190 мм

Длина (length) камеры (L_c) – 300 мм

Длина пути в активной зоне камеры (L_a) – 320 мм

Мембранное расстояние (толщина мембранных прокладок) (d_c) – 1,0 мм

Степень заполнения камеры (ячейки) сеткой сепаратором-турбулизатором (β_f) – 0,3

Толщина приэлектродных камер (d_{ecf}) – 10 мм

Характеристики мембран:

Использовались мембраны китайского производителя IONSEP

Соотношение катион- (CM) и анионообменных (AM) мембран – 1:1

Толщина мембраны в набухшем состоянии (l_m , l_{AM} , l_c) – 0,6 мм

Удельное поверхностное сопротивление мембран (ρ_{CM}^* , ρ_{AM}^*) – 12 Ом*см²

Удельное поверхностное электрическое сопротивление мембран (ρ_{CM} , ρ_{AM}) – 6-10 Ом/см²

Красность замедления диффузии ионов в мембране по сравнению с водой (K_D) – 7

Характеристики растворов:

Исходные объемы раствором по линиям (трактам) концентрата (c) и диализата (d) при работе в периодическом режиме с рециркуляцией растворов ($V_{c,i}$ $V_{d,i}$) – 6,0 л (дм³) (i - incial)

Q_c, Q_d, Q_e – расход растворов через электродиализатор по трактам концентрата (с), диализата (d), и приэлектродных камер (е) – 240, 240, 230 л/ч

Движение потоков встречное

Начальный состав и концентрации растворов

Рабочие растворы в ячейках: концентрат - 50 г/л NaCl, диализат – водопроводная вода 0,3 г/л.

Растворы в электродных камерах варьировались в разных опытах: Na_2SO_4 , $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$, $NaNO_3/NaNO_2$, NaOH.

Электрические характеристики:

Фактически задается только одна характеристика – напряжение на аппарате (U_s) – В (или напряжение на 1 камеру (U_c))

Порядок расчёта RED

Использовали два режима работы RED: режим с задаваемой подключенной внешней нагрузкой (режим разряда) и без внешней нагрузки с разрывом цепи (режим батареи).

При замыкании на нагрузку:

$$r = \frac{E - U_R}{I}, \text{ Ом} \quad (1)$$

E – ЭДС с разрывом цепи, В

U_R – Напряжение с подключенной нагрузкой, В

I – Ток при подключении нагрузки, А

r , Ом - внутреннее сопротивление аппарата

R , Ом – задаваемое сопротивление внешней нагрузки, Ом

Теоретическая ЭДС аппарата

$$E_{\text{теор}}^{\text{апп}} = n_m \cdot 2,3 \cdot \frac{RT}{F} \cdot \lg \left(\frac{\chi_c}{\chi_d} \right) = n_m \cdot 0,06 \cdot \lg \left(\frac{\chi_c}{\chi_d} \right) \quad (2)$$

χ – УЭП, в мСм/см

Теоретическая сила тока

$$I_{\text{расчетн.}} = \frac{E_{\text{анн}}}{(r_{\text{анн}} + R_{\text{анн}})} \quad (3)$$

Мощность аппарата

$$P_{\text{анн}} = \frac{E_{\text{анн}}^2 \cdot R_{\text{анн}}}{(r_{\text{анн}} + R_{\text{анн}})^2}, \text{ Вт/апп} \quad (4)$$

a – наклон, Ом⁻¹

$$a = \frac{P_{R, \text{анн}}}{E_{\text{анн}}^2} = \frac{R_{\text{анн}}}{(r_{\text{анн}} + R_{\text{анн}})^2}, \frac{1}{\text{Ом}} \quad (5)$$

$$\frac{R}{a} = (r + R)^2; \quad \sqrt{\frac{R}{a}} = r + R; \quad r = \sqrt{\frac{R}{a}} - R; \quad r = \sqrt{\frac{R \cdot E_{\text{расчет}}^2}{P}} - R \quad (6)$$

Термодинамика процесса

Расчет ΔG_{mix} – работа, которая может быть выполнена

$$\Delta G_{\text{mix}} = RT ((V_k \cdot C_k \cdot \ln a_k + V_d \cdot C_d \cdot \ln a_d - (V_k + V_d) \cdot C_{\text{mix}} \cdot \ln a_{\text{mix}})) \quad (7)$$

Расчет баланса сопротивлений и падения напряжений, потенциалов

Считаем, что $r_{\text{апп}}$ складывается из R_m (мембран), $R_{\text{к и д}}$ (сопротивление растворов), R_e (электродов), $R_{\text{кон}}$ (контактов):

$$r_{\text{апп}} = n_m R_m + \frac{n_m}{2} (R_k + R_d) + R_e \quad (8)$$

R_m рассчитаем из ρ_m^* (удельного поверхностного сопротивления мембран, Ом*см²)

$R_{\text{растворов}}$ рассчитаем из ρ_c, ρ_d

$$\rho = \frac{10}{\chi \text{ (мСм/см)}}, \quad (9)$$

$S = 0,058 \text{ м}^2, d = 0,001 \text{ м}$

Сопротивление раствора в мембранах определяем из соотношения

$$\rho = \frac{RS}{d}, \text{ Ом*м} \quad (10)$$

Расчет диффузии

Поток соли в диализат из концентрата

$$j_s = \frac{N_2 - N_1}{58,5 * S_M * n_{\text{пар}} * (\tau_2 - \tau_1) * 3600} \quad (11)$$

$$j_s = \frac{N_2 - N_1}{S_{\text{пар}} * (\tau_2 - \tau_1) * 3600} \quad (12)$$

S_M - площадь мембраны

$S_{\text{пар}}$ - площадь пар

$n_{\text{пар}}$ - число пар

$\tau_2 - \tau_1$ - часы

N - число моль-эквивалентов вещества

Диффузия соли D_s , $\text{м}^2/\text{с}$

$$D_s = j_s * \frac{l}{\Delta c} * \frac{1}{360000} \quad (13)$$

l - толщина мембраны, м

Расчет осмоса, эл/осмоса

$$\frac{j_w}{\Delta c_s} = \frac{j_s}{\Delta c_s} - \bar{P}_w \quad (14)$$

j_w, j_s - поток воды и соли, через мембранную пару из К в Д, $\frac{\text{моль}}{\text{м}^2 * \text{с}}$

$\bar{P}_w$ - Осмотическая проницаемость мембранной пары, $\text{м}^2 * \text{с}^{-1}$

$$\bar{D}_w = \bar{P}_w * l_m, \text{м}^2/\text{с} \quad (15)$$

$\bar{D}_w$ - перенос воды

$$j_w = \frac{(V_2 - V_1) * 1000 \Gamma / \text{л}}{18 \Gamma / \text{моль} * 3600 \text{с} / \text{ч} * S_{\text{м}^2} * (\tau_2 - \tau_1, \text{ч})}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 * \text{с}} \quad (16)$$

Потоки осмоса и электроосмоса разнонаправлены:



Рис. 1. Направление движения потоков воды при осмосе и электроосмосе

Fig. 1. Direction of water flow during osmosis and electroosmosis

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

Электрическая эффективность процесса (КПД)

$$\eta = \frac{\left(\frac{j_s}{\Delta c}\right)}{\left(\frac{i}{\Delta c}\right)} \quad (17)$$

Результаты (Results)

По результатам проведенных экспериментальных исследований была составлена сводная таблица с рассчитанными электрическими и массообменными характеристиками процесса обратного электродиализа с разными задаваемыми условиями. В опытах варьировались составы растворов в приэлектродных камерах, скорости потоков растворов, режимы работы (разряд, батарея), подаваемая внешняя нагрузка, число камер по тракту (табл.

Таблица 3

Table 3

Результаты экспериментальных исследований технологии RED в различных условиях

№ опыта	Число камер по тракту	V, л/ч	R внешн., Ом	Электродный раствор	Режим	г аппарат	г теор., Ом	$D_s \cdot 10^{11}$, $\text{м}^2/\text{с}$	э/э	P, Вт/м ²	a (P/E ²)	A, кВт*ч
1/22	29	350(к)/340(д)	100 330 50	Na ₂ SO ₄	разряд	75	170	3,2	0,1 0,04 0,13	0,025 0,014 0,026	0,008	0,13
2/22	29	350/340	50	Na ₂ SO ₄	батарея	23	51→170	4,06	0,14	0,182	0,0034	0,16
3/22	29	250	50	Na ₂ SO ₄	разряд	20	26	5,06	0,33-0,41	0,187	0,0059	1,5
4/22	29	100	50	Na ₂ SO ₄	разряд	14,5	15	4,8	0,28-0,45	0,176	0,0062	0,85
5/22	29	100/250	50	Na ₂ SO ₄	разряд	20,2	26	2,8	0,43	0,17	0,0056	1,0
6/22	29	250	50	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	разряд	19,8	32	2,86	0,39	0,12	0,0044	0,72
7/22	29	250	25	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	разряд	25	27	5,1	0,29 0,32	0,16	0,0043	0,65
8/22	29	250	25	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	батарея	28,5	50→185	4,6	0,24	0,17↓	0,0026	0,25
9/22	29	250	25	[Fe(CN) ₆]	разряд	20,5	30	2,74	0,56 0,51	0,34	0,0038	1,05

10/22	29	250	25	[Fe(CN) ₆]	батарея	18,8	30↓	4,23	0,33	0,17	0,0045	>0,6
11/22	29	150	25	[Fe(CN) ₆]	батарея	20,4	35↓	4,3	0,34	0,18	0,0018	0,8
12/22	29	100	25	Na ₂ SO ₄	батарея	29,8	51→1500	4,7	0,19	0,23	0,001	0,12
13/22	29	250	25	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	батарея	20	35→240	2,88	0,25	0,23	0,0025	0,225
14/22	29	150	25	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	батарея	18,5	31 540	4,18	0,23	0,15	0,0036	0,212
15/22	4	130/150	10	Na ₂ SO ₄	разряд	13,1	12,9	4,14	0,11	0,3	0,05	0,16
16/22	4	150/120	0	Na ₂ SO ₄	разряд	12,4	6,2	4,8	0,26	0,22-0,33	0,1914	>0,5
17/22	4	150/200	10	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	разряд	13	10,4	3,9	0,14	0,2	0,1	>0,22
18/22	4	150/200	10	NO ₃ ⁻ /NO ₂ ⁻	батарея	12,8	1,7 585	4,4	0,3	0,34	0,19	>0,007
19/22	29	330/350	100	NaOH	разряд	40	55 31	2,9	0,23	0,12	0,0023	>0,8
20/22	29	330/350	100	NaOH	разряд	33	56 250	2,5-2,9	0,11	0,11	0,06	0,72

По рассчитанным основным параметрам эффективности процесса (плотность мощности, внутреннее сопротивление, перенос вещества, количество вырабатываемой электроэнергии, электрический КПД) лучшие результаты наблюдались в опыте 9/22 (табл. 3).

На рисунках 1-6 показаны изменения основных характеристик процесса обратного электродиализа опыта 9/22 в зависимости от времени проведения.

Измеренная ЭДС в режиме батареи, напряжение в режиме разряда и рассчитанное напряжение снижаются с течением эксперимента (рис. 2).

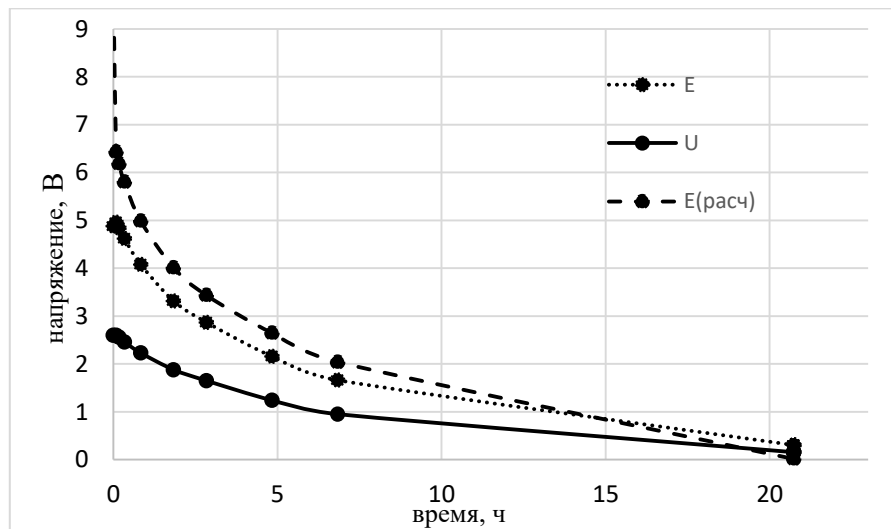


Рис. 2. Зависимость измеренного ЭДС, напряжения и расчетного напряжения от времени протекания процесса обратного электродиализа

Fig. 2. Dependence of the measured EMF, voltage and calculated voltage on the time of the reverse electro dialysis process flowing

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

Фиксированная сила тока также снижается, причем вид кривой аналогичен кривым напряжения (рис. 3).

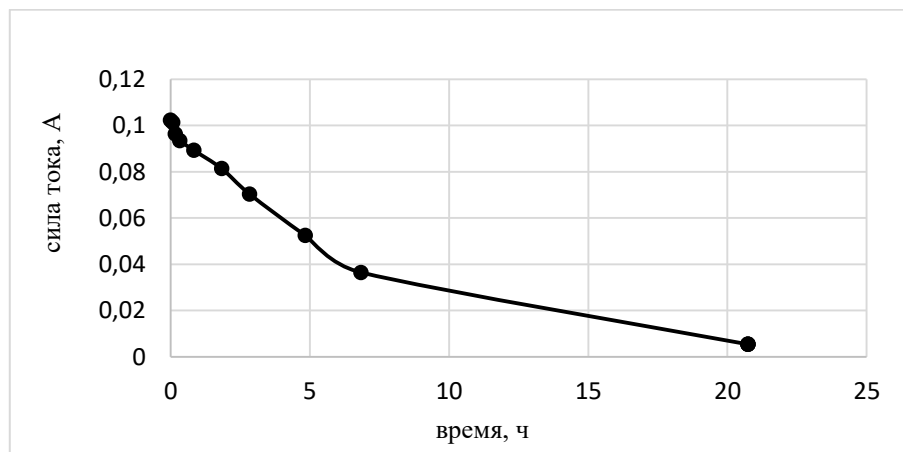


Рис. 3. Зависимость силы тока от времени протекания процесса обратного электродиализа

Fig. 3. Dependence of current strength on the time of the reverse electro dialysis process running

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

Солесодержание за время эксперимента симметрично увеличивается в диализате и снижается в концентрате, пока не достигнет равновесия (рис. 4).

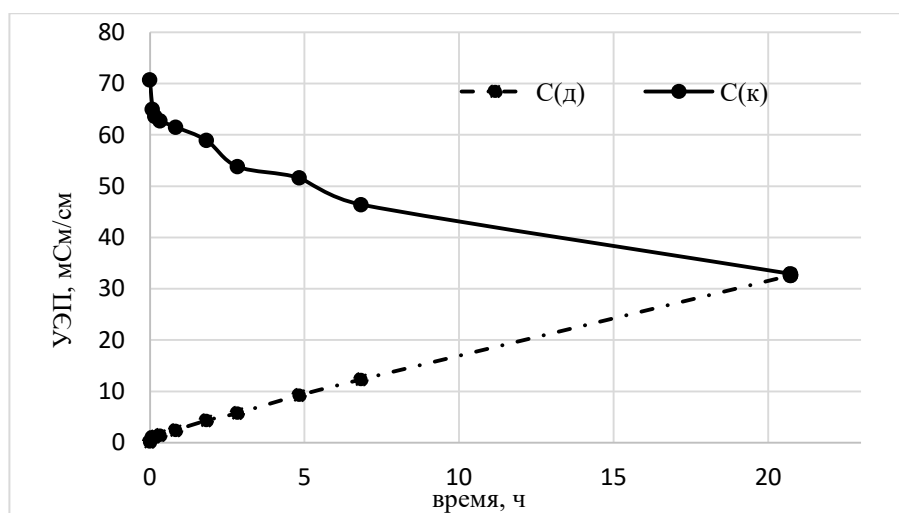


Рис. 4. Зависимость изменения удельной электропроводности в концентрате и диализате от времени протекания процесса обратного электродиализа
 Fig. 4. Dependence of change of specific conductivity in concentrate and dialysate on time of reverse electro dialysis process running

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

Перенос соли сопровождается процессами осмоса и электроосмоса, а, следовательно, переносом воды и изменениями объемов концентрата и диализата (рис. 5).

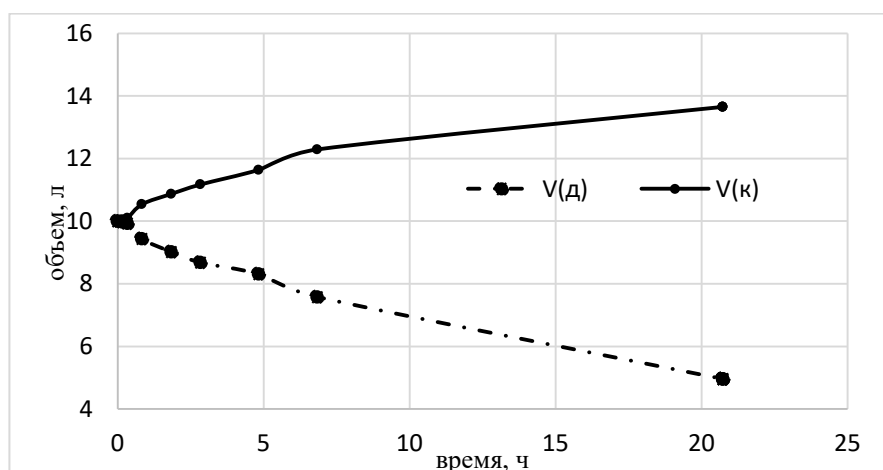


Рис. 5. Зависимость изменения объемов концентрата и диализата от времени протекания процесса обратного электродиализа
 Fig. 5. Dependence of concentrate and dialysate volume change on the time of the reverse electro dialysis process runtime

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

По полученным результатам электрических характеристик можно заключить, что максимальная эффективность процесса обратного электродиализа достигается в первые два часа эксперимента. Далее с выравниванием концентраций растворов электрическая эффективность плавно снижается (рис. 6).

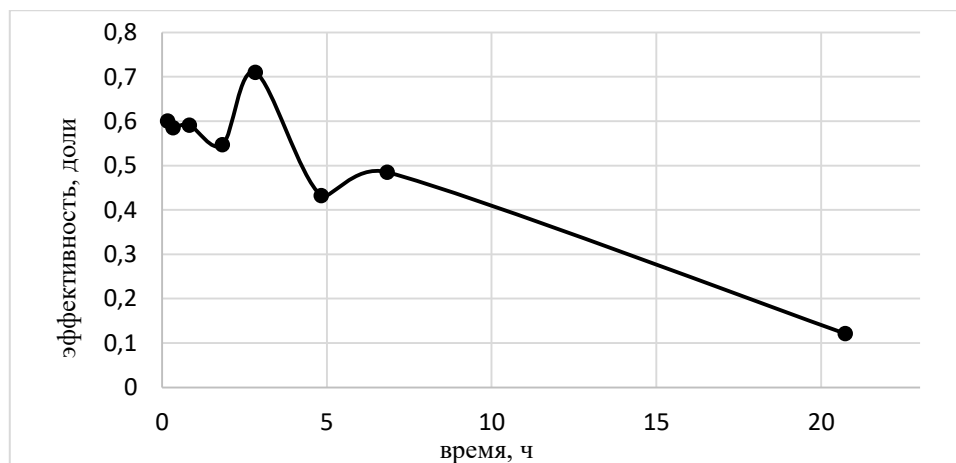


Рис. 6. Зависимость изменения электрической эффективности от времени протекания процесса обратного электродиализа

Fig. 6. Dependence of change in electrical efficiency on the time of the reverse electro dialysis process flowing

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

В целом, количество выработанной электроэнергии с аппарата экспоненциально увеличивается во времени (рис. 7).

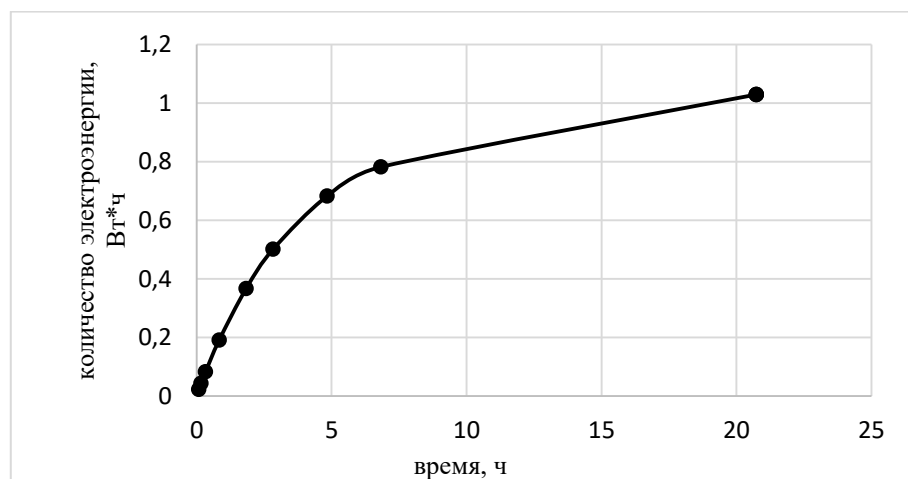


Рис. 7. Зависимость выработанной электроэнергии от времени протекания процесса обратного электродиализа

Fig. 7. Dependence of the generated electricity on the time of the reverse electro dialysis process runtime

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

При анализе влияющих параметров для всех проведенных опытов (скорости потоков диализата и концентрата, внешнего и внутреннего сопротивления, концентрации растворов, состава растворов в приэлектродных камерах) были получены следующие результаты:

- Скорость потока 200 л/ч или 330 л/ч влияет на электрические характеристики только в первые полчаса работы аппарата. При высокой скорости потоков происходит быстрое снижение электрических характеристик, а затем они выравниваются.

- При повышении концентрации растворов массоперенос соли увеличивается, а, следовательно, растут параметры электрической эффективности процесса.

- Более концентрированные растворы дают большее напряжение и силу тока в начале процесса (первые полчаса), но затем более резкое снижение по ходу эксперимента в сравнении с менее концентрированными, т.е. со временем все выравнивается.

Чем больше внешняя нагрузка (внешнее задаваемое сопротивление), тем ниже электрические характеристики. Повышение внутреннего сопротивления за счет процессов в аппарате также значительно снижает выходную мощность процесса (рис. 8).

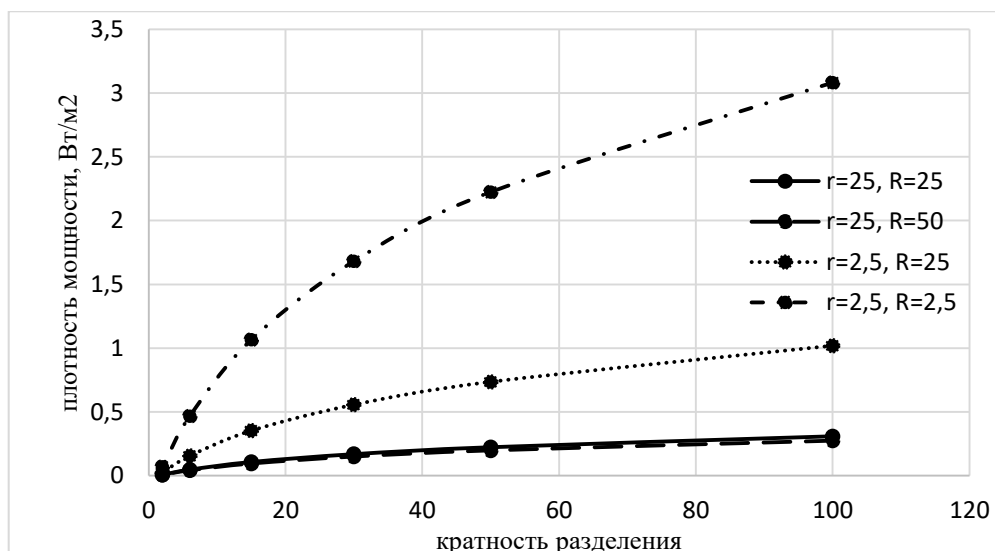


Рис. 8. Зависимость получаемой плотности мощности при различных внутреннем и внешнем сопротивлении от кратности разделения концентрата и диализата

Fig. 8. Dependence of the obtained power density at different internal and external resistances on the multiplicity of separation of concentrate and dialysate

*Источник: составлено автором.

Source: compiled by the author.

Если говорить о растворах в приэлектродных камерах, то большую мощность можно получить при использовании системы $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$. Нет чистой химической реакции и, следовательно, нет потерь напряжения при электролизе. Однако, на практике данный раствор крайне коррозионно-активен, что привело к выходу из строя одного из насосов в электромембранном аппарате.

Растворы Na_2SO_4 и доступны $NaCl$, но при их использовании отмечается потеря напряжения 2-3В в результате прохождения реакций на электродах и образование опасных газов (H_2 , Cl_2).

В опытах использовали новую окислительно-восстановительную систему NO_3^-/NO_2^- , которая показала лучшие результаты по выдаваемой мощности аппарата в сравнении с сульфатом натрия и схожие с гексоцианоферратной системой. При этом нитрит-нитратная система не обладает коррозионной активностью.

Выводы (Conclusions)

Существует ряд важных вопросов/вызовов, которые заслуживают особого внимания, чтобы превратить обратный электродиализ в конкурентоспособную технологию для производства электроэнергии. Такие области исследований связаны со свойствами мембран (электрическое сопротивление и проницаемость) и стоимостью, динамикой жидкости (геометрия стека) и устойчивостью к загрязнению, связанному с использованием природных или промышленных растворов, составом и концентрацией рабочих растворов, скоростью движения потоков и температурой.

Несмотря на большие достижения, представленные в литературе и большое количество проведенных исследований, промышленное воплощение RED пока недоступно. Для вывода RED на промышленный уровень воплощения необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

На лабораторном стенде проведены масштабные эксперименты по обратному электродиализу на различных модельных системах. Модельных системы представлены солевыми растворами (растворы хлорида натрия) и сощелочными растворами. Исследованы зависимости показателей обратного электродиализа от конструктивных характеристик электромембранного аппарата – количество рабочих камер; от характеристики электродной системы; от типа электродной реакции; от состава приэлектродных растворов; вольтамперных характеристик; от вида и характеристик ионоселективных мембран; от изменения внешней нагрузки; режимных характеристик процесса – линейной скорости потоков по трактам высокоминерализованного и низкоминерализованного растворов в режимах ожидания и разряда.

Лимитирующая стадия процесса – чисто диффузионный перенос ионизированных частиц через ионоселективные мембраны. Энергетический потенциал системы, т.е. максимально возможная работа определяется концентрационным градиентом высокоминерализованного и низкоминерализованного растворов. Степень извлечения энергии (коэффициент полезного действия) испытывает влияние от наличия негативных процессов и установленных режимных характеристик. Наиболее сильное влияние оказывает осмотический перенос воды из диализата в концентрат. При этом отмечается разбавление высокоминерализованного раствора и концентрирование низкоминерализованного, что приводит к снижению энергетического потенциала системы, то есть возможной работы.

Выходная мощность установки обратного электродиализа имеет сложную зависимость от многих параметров: количества мембран, градиента концентраций питательных растворов, внутренних и внешних сопротивлений. Существенное отрицательное влияние оказывает наличие перенапряжения электродных реакций в случае обычного не безбарьерного разряда. Из круга использованных электродных систем безбарьерная система $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ на платине имела сопротивление менее 2 Ом, нитрит/нитратная 10-10,5 Ом, система с раствором $Na_2SO_4 - 11,2$ Ом.

Внутреннее сопротивление установки обратного электродиализа (солевого источника тока) в свою очередь определяется в первую очередь типом (видом) ионоселективных мембран и их толщиной, выбором электродной системы и, в меньшей степени скоростью циркуляции растворов. Максимальная достигнутая электрическая мощность при использовании обычных гетерогенных мембран толщиной 0,6 мм составила 0,34 Вт/м² с мембранной пары.

Литература

1. 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 // *Environ Sci Technol.* 2008;42:5785–5790.
2. Wick G.L. Power from salinity gradients // *Energy.* 1978;3:95–100.
3. Mei Y., Tang C.Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: a review // *Desalination.* 2018;425:156–174.
4. Lee W., Krantz W.B., Cornelissen E., Post J.W., Verliefde A.R.D., Tang S. New Hybrid Process Reverse Electrodialysis and Reverse Osmosis for Low Energy Sea Water Desalination and Brine Guide. *Applied Energy.* 2013;104:592-602.
5. Weinstein Y.N., Leitz F.B. Electric Power From Salinity Difference: In Dialysis Accumulator. *The science.* 1976;191:557-9.
6. Wirman J., de Jong R.M., Saakes M., Metz S.J., Harmsen G.J. Reverse electrodialysis: Comparison of six commercial membrane pairs for thermodynamic efficiency and power density. *Journal of Membrane Science.* 2009;343:7-15.
7. Vermaas D.A., Saakes M., Nijmeyer K. Doubled power density over salinity gradients with decreasing Intermembrane Distance. *Environment Science & TECHNOLOGY.* 2011;45:7089-7095.
8. Tedesco M., Cipollina A., Tamburini A., van Baak V., Micale G. Simulation of reverse electrodialysis process with sea water and concentrated brines. *Desalination and Water Treatment.* 2012;49:404-424.
9. Tedesco M., Brauns E., Cipollina A., Micale G., Modica P., Russo G., et al. Reverse electrodialysis with saline water and concentrated brines: a laboratory study towards technology scaling up. *Diary from Membrane Science.* 2015;492:9-20.
10. Daniilidis A., Vermaas D.A., Herber R., Nijmeijer K. Experimentally achievable energy from mixing river water, sea water, or brines with reverse electrodialysis. *Renewable Energy.* 2014;64:123-131.
11. Vermaas D.A., Guler E., Saakes M., Nijmeijer K. Theoretical force density versus salinity gradients using reverse run electrodialysis. *Energy Procedure.* 2012;20:170-184.
12. Tufa R.A., Pawlowski S., Veerman J., Bouzek K., Fontananova E., di Profio G. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage // *Appl. Energy.* 2018;225:290–331.
13. Weiner A.M., McGovern R.K., Lienhard V.J. A new electrodialysis flyback A STRATEGY design that significantly reduces the cost of electricity. *Diary from Membrane Science.* 2015;493:605-14.
14. Fontanova E., Zhang W., Nicotera I., Simari S., van Baak W., Di Profio G., et al. Probing membrane and interface properties in concentrated electrolyte solutions. *Diary from Membrane Science.* 2014;459:177-89.
15. Moreno J., Díez V., Saakes M., Nijmeijer K. Mitigation of the effects of multivalued ion transport in reverse electrodialysis. *Diary from Membrane Science.* 2018;550:155-62.

16. Galama A., Vermaas D.A., Wirman J., Saakes M., Reinaarts H.M., Post J.W. Membrane resistance: the effect of salinity gradients on a cation-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*. 2014;467:279-91.
17. Avchi A., Sarkar P., Tufa R.A., Messana D., Argurio P., Fontanova E. et al. Influence of Mg^{2+} ions on energy generation Author: Electrodialysis reversal. *Diary from Membrane Science*. 2016;520:499-506.
18. Кадер Д.М., Алексеева Н.В. Влияние рабочих параметров и характеристик мембран на производительность аппарата обратного электродиализа // Южно-Сибирский научный вестник. 2019;2:161–168.
19. Tian H., Wang Y., Pei Y., Crittenden J.C. Unique applications and improvements of reverse electrodialysis: A review and outlook // *Applied Energy*. 2020;262:114482.
20. Вафин Т.Ф., Чичирова Н.Д., Чичиров А.А., Закиров И.А. Технологические схемы утилизации стоков водоподготовительных испарительных установок с использованием электромембранных аппаратов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2012;1-2:182-186.
21. Azadeh N., Hamed K., Ehsan S., Seyed M.M., Hideto M. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review / *Journal of Water Process Engineering*. 2022;47:102706.
22. Muhammad N.Z.A., Mohamed M.N., Joost V. Towards the development of new generation of ion exchange membranes for reverse electrodialysis: A review, *Desalination*. 2022;537:115854.
23. Чичиров А.А., Филимонова А.А., Чичирова Н.Д., Минибаев А.И. Приемы системного анализа и ресурсосберегающие электромембранные технологии при создании малосточной системы водопользования объектов энергетики республики Татарстан // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2022;24:3:66-82.
24. Syed A.S., Zeeshan H., Majid S., Daejoong K. Development of an Efficient System for Blue Energy Production Based on Reverse Electrodialysis (RED) by Optimizing Electrolyte Composition: Experimental and Theoretical Simulations *Energy Fuels*. 2022;12:6353–6361.
25. Susanto H., Fitrianingtyas M., Widiasa N., Istirokhatun T., Fahni Y., Abdurahman A.U. The Role of Membrane, Feed Characteristic and Process Parameters on RED Power generation *International Journal of Renewable Energy Development*. 2023;12:203-208.
26. Филимонова А.А., Чичиров А.А., Чичирова Н.Д. Утилизация жидких высокоминерализованных отходов химобессоливающей водоподготовительной установки ТЭС с генерацией электроэнергии методом обратного электродиализа Мембраны и мембранные технологии. 2021;11:5:382–390.

Авторы публикации

Чичиров Андрей Александрович - д-р хим. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия и водородная энергетика» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

ORCID: 0000-0002-9116-0370 email: khimiya_kgeu@mail.ru

Филимонова Антонина Андреевна - д-р техн. наук, доцент кафедры «Химия и водородная энергетика» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

ORCID: 0000-0001-6238-188X email aachichirova@mail.ru

Чичирова Наталия Дмитриевна - д-р хим. наук, профессор, заведующая кафедрой «Атомные и тепловые электрические станции» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

ORCID: 0000-0001-8635-9177 email: ndchichirova@mail.ru

Майоров Егор Сергеевич - студент кафедры «Атомные и тепловые электрические станции» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ), лаборант-исследователь НИЛ «ТЭГАТУ»

Email: mes.tegatu@gmail.com

References

1. 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 // *Environ Sci Technol*. 2008;42:5785–5790.

2. Wick G.L. Power from salinity gradients // *Energy*. 1978;3:95–100.
3. Mei Y., Tang C.Y. Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: a review // *Desalination*. 2018;425:156–174.
4. Lee W., Krantz W.B., Cornelissen E., Post J.W., Verliefde A.R.D., Tang S. New Hybrid Process Reverse Electrodialysis and Reverse Osmosis for Low Energy Sea Water Desalination and Brine Guide. *Applied Energy*. 2013;104:592-602.
5. Weinstein Y.N., Leitz F.B. Electric Power From Salinity Difference: In *Dialysis Accumulator*. The science. 1976;191:557-9.
6. Wirman J., de Jong R.M., Saakes M., Metz S.J., Harmsen G.J. Reverse electrodialysis: Comparison of six commercial membrane pairs for thermodynamic efficiency and power density. *Journal of Membrane Science*. 2009;343:7-15.
7. Vermaas D.A., Saakes M., Nijmeyer K. Doubled power density over salinity gradients with decreasing Intermembrane Distance. *Environment Science & TECHNOLOGY*. 2011;45:7089-7095.
8. Tedesco M., Cipollina A., Tamburini A., van Baak V., Micale G. Simulation of reverse electrodialysis process with sea water and concentrated brines. *Desalination and Water Treatment*. 2012;49:404-424.
9. Tedesco M., Brauns E., Cipollina A., Micale G., Modica P., Russo G., et al. Reverse electrodialysis with saline water and concentrated brines: a laboratory study towards technology scaling up. *Diary from Membrane Science*. 2015;492:9-20.
10. Daniilidis A., Vermaas D.A., Herber R., Nijmeijer K. Experimentally achievable energy from mixing river water, sea water, or brines with reverse electrodialysis. *Renewable Energy*. 2014;64:123-131.
11. Vermaas D.A., Guler E., Saakes M., Nijmeijer K. Theoretical force density versus salinity gradients using reverse run electrodialysis. *Energy Procedure*. 2012;20:170-184.
12. Tufa R.A., Pawłowski S., Veerman J., Bouzek K., Fontananova E., di Profio G. Progress and prospects in reverse electrodialysis for salinity gradient energy conversion and storage // *Appl. Energy*. 2018;225:290–331
13. Weiner A.M., McGovern R.K., Lienhard V.J. A new electrodialysis flyback A STRATEGY design that significantly reduces the cost of electricity. *Diary from Membrane Science*. 2015;493:605-14.
14. Fontanova E., Zhang W., Nicotera I., Simari S., van Baak W., Di Profio G., et al. Probing membrane and interface properties in concentrated electrolyte solutions. *Diary from Membrane Science*. 2014;459:177-89.
15. Moreno J., Díez V., Saakes M., Nijmeijer K. Mitigation of the effects of multivalued ion transport in reverse electrodialysis. *Diary from Membrane Science*. 2018;550:155-62.
16. Galama A., Vermaas D.A., Wirman J., Saakes M., Reinaarts H.M., Post J.W. Membrane resistance: the effect of salinity gradients on a cation-exchange membrane. *Journal of Membrane Science*. 2014;467:279-91.
17. Avchi A., Sarkar P., Tufa R.A., Messana D., Argurio P., Fontanova E. et al. Influence of Mg²⁺ ions on energy generation Author: Electrodialysis reversal. *Diary from Membrane Science*. 2016;520:499-506.
18. Kader D.M., Alekseeva N.V. Influence of operating parameters and characteristics of membranes on the performance of the reverse electrodialysis apparatus // *South Siberian Scientific Bulletin*. 2019;2:161-168
19. Tian H., Wang Y., Pei Y., Crittenden J.C. Unique applications and improvements of reverse electrodialysis: A review and outlook // *Applied Energy*. 2020;262:114482.
20. Vafin T.F., Chichirova N.D., Chichirov A.A., Zakirov I.A. Technological schemes of the effluent utilization of water treatment evaporator plants using electromembrane devices // *Power engineering: research, equipment, technology*. 2012;1-2:182-186.
21. Azadeh N., Hamed K., Ehsan S., Seyed M.M., Hideto M. Recent progress in membrane development, affecting parameters, and applications of reverse electrodialysis: A review / *Journal of Water Process Engineering*. 2022;47:102706
22. Muhammad N.Z.A., Mohamed M.N., Joost V. Towards the development of new generation of ion exchange membranes for reverse electrodialysis: A review, *Desalination*. 2022;537:115854
23. Chichirov A.A., Filimonova A.A., Chichirova N.D., Minibaev A.I. System analysis techniques and resource-saving electromembrane technologies in the creation of the low-east water use system of the power engineering facilities of the Republic of Tatarstan // *Power engineering: research, equipment, technology*. 2022;24:3:66-82.

24. Syed A.S., Zeeshan H., Majid S., Daejoong K. Development of an Efficient System for Blue Energy Production Based on Reverse Electrodialysis (RED) by Optimizing Electrolyte Composition: Experimental and Theoretical Simulations *Energy Fuels* 2022;12:6353–6361

25. Susanto H., Fitrianingtyas M., Widiasta N., Istirokhatun T., Fahni Y., Abdurahman A.U. The Role of Membrane, Feed Characteristic and Process Parameters on RED Power generation *International Journal of Renewable Energy Development*. 2023;12:203-208.

26. Filimonova A.A., Chichirov A.A., Chichirova N.D. Utilization of Liquid Highly Mineralized Wastes from Chemical Bessalination Water Treatment Plant of TPP with Electricity Generation by Reverse Electrodialysis Method Membranes and Membrane Technologies. 2021;11:5:382-390

Authors of the publication

Andrey A. Chichirov - Kazan State Power Engineering University (KSPEU), Kazan, Russia
ORCID: 0000-0002-9116-0370 email: khimiya_kgeu@mail.ru

Antonina A. Filimonova - Kazan State Power Engineering University (KSPEU), Kazan, Russia
ORCID: 0000-0001-6238-188X email: aachichirova@mail.ru

Natalia D. Chichirova - Kazan State Power Engineering University (KSPEU), Kazan, Russia
ORCID: 0000-0001-8635-9177 email: ndchichirova@mail.ru

Egor S. Mayorov - Kazan State Power Engineering University (KSPEU), Kazan, Russia. Email: mes.tegatu@gmail.com

Получено 26.06.2023г.

Отредактировано 17.07.2023г.

Принято 24.07.2023г.