



ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА НА ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОМ АППАРАТЕ С БИПОЛЯРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Филимонова А.А., Чичиров А.А., Ахметзянова А.Т., Черкасов А.С., Майоров Е.С.

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

19aigul@rambler.ru

Резюме: **АКТУАЛЬНОСТЬ.** В данной работе исследован процесс обратного электродиализа (далее ОЭД) с использованием биполярных мембран, направленный на преобразование энергии градиента солености и рН в электрическую энергию. **ЦЕЛЬ.** Основной целью являлось изучение эффективности этой технологии при работе с модельными и промышленными растворами, включая регенерационные отходы тепловых электрических станций (далее ТЭС). **МЕТОДЫ.** В ходе экспериментов оценивались ключевые параметры системы, такие как плотность тока, удельная мощность, внутреннее сопротивление и коэффициент полезного действия (далее КПД), а также анализировались факторы, влияющие на производительность установки. **РЕЗУЛЬТАТЫ.** Результаты показали, что биполярный ОЭД позволяет не только генерировать электроэнергию, но и производить кислоты и щелочи за счет диссоциации воды в мембранах. Максимальная достигнутая удельная мощность составила 3,5 Вт/м² при плотности тока 12 А/м², а энергетический КПД превысил 20%. При этом промышленные растворы продемонстрировали характеристики, близкие к модельным, что подтверждает возможность их использования в реальных условиях. Научная значимость работы заключается в углублении понимания электрохимических процессов в биполярных мембранах и разработке методов оптимизации системы. Практическая ценность связана с созданием экологически безопасной технологии для утилизации отходов и одновременного получения энергии и химических продуктов. **ЗАКЛЮЧЕНИЕ.** Технология имеет потенциал для применения в опреснении воды, водородной энергетике и химической промышленности, способствуя переходу к устойчивому развитию. Исследование также выявило основные ограничения, такие как узкий диапазон оптимальных рабочих параметров и потери энергии из-за паразитных процессов. Дальнейшие работы должны быть направлены на повышение селективности мембран и снижение внутреннего сопротивления системы. В целом, биполярный ОЭД представляет собой перспективное направление в возобновляемой энергетике и ресурсосбережении.

Ключевые слова: обратный электродиализ; биполярные мембраны; градиент солености; возобновляемая энергия; утилизация отходов; кислотно-щелочные растворы.

Для цитирования: Филимонова А.А., Чичиров А.А., Ахметзянова А.Т., Черкасов А.С., Майоров Е.С. Исследования процесса обратного электродиализа на электромембранном аппарате с биполярными мембранами // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2026. Т. 28. № 1. С. 103-117. doi: 10.30724/1998-9903-2026-28-1-103-117.

STUDIES OF THE REVERSE ELECTRODIALYSIS PROCESS ON AN ELECTROMEMBRANE APPARATUS WITH BIPOLAR MEMBRANES

Filimonova A.A., Chichirov A.A., Akhmetzyanova A.T., Cherkasov A.S., Mayorov E.S.

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

19aigul@rambler.ru

Abstract: **RELEVANCE.** In this paper, the process of reverse electrodialysis (RED) using bipolar membranes is studied, aimed at converting the energy of the salinity and pH gradient into electrical energy. **THE PURPOSE** was to study the effectiveness of this technology when working with model and industrial solutions, including regenerative waste from thermal power plants. **METHODS.** During the experiments, key system parameters such as current density,

specific power, internal resistance and efficiency were evaluated, as well as factors affecting plant performance were analyzed. **RESULTS.** The results showed that bipolar RED allows not only to generate electricity, but also to produce acids and alkalis due to the dissociation of water in the membranes. The maximum achieved specific power was 3.5 W/m^2 at a current density of 12 A/m^2 , and the energy efficiency exceeded 20%. At the same time, industrial solutions have demonstrated characteristics close to the model ones, which confirms the possibility of their use in real conditions. The scientific significance of the work lies in deepening the understanding of electrochemical processes in bipolar membranes and developing methods for optimizing the system. The practical value is associated with the creation of an environmentally friendly technology for waste disposal and simultaneous production of energy and chemical products. **CONCLUSION.** The technology has potential for applications in water desalination, hydrogen energy, and the chemical industry, contributing to the transition to sustainable development. The study also revealed the main limitations, such as a narrow range of optimal operating parameters and energy losses due to parasitic processes. Further work should be aimed at increasing the selectivity of the membranes and reducing the internal resistance of the system. In general, bipolar RED represents a promising direction in renewable energy and resource conservation.

Keywords: reverse electrodialysis; bipolar membranes; salinity gradient; renewable energy; waste management; acid-base solutions.

For citation: Filimonova A.A., Chichirov A.A., Akhmetzyanova A.T., Cherkasov A.S., Mayorov E.S. Studies of the reverse electrodialysis process on an electromembrane apparatus with bipolar membranes. *Power engineering: research, equipment, technology.* 2026; 28 (1): 103-117. doi: 10.30724/1998-9903-2026-28-1-103-117.

Введение (Introduction)

Известно, что перед человечеством поставлены глобальные вызовы, такие как растущий энергодефицит и климатическая повестка. Так, по данным (IEA, 2023) к 2050 году мировой спрос на энергию вырастет на 50%. В тоже время для ограничения глобального потепления до $1,5\text{C}^\circ$ необходимо к 2030 году сократить выбросы CO_2 на 45% (IPCC, 2022). При этом традиционные источники (нефть, уголь) исчерпаемы и загрязняют окружающую среду. Таким образом, взгляд общественности все больше направлен в сторону альтернативных источников энергии. В этой связи градиент солености между водными средами с разным уровнем минерализации имеет огромный потенциал и выступает как неиспользуемый ресурс.

Энергия, заключенная в смешении речной и морской воды (градиент солености), оценивается в 2,6 ТВт – это ~20% мирового потребления электроэнергии (Nature, 2021).

Таблица 1
Table 1

Преимущества перед другими возобновляемыми источниками энергии
Advantages over other renewable energy sources

Источник	Преимущества градиента солености
Солнечная/ветровая	Работает 24/7, независимо от погоды
Гидроэлектростанция	Не требует плотин и не вредит экосистемам
Биомасса	Не конкурирует с сельским хозяйством

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

В данной работе исследован механизм процессов при обратном электродиализе и обратном биполярном электродиализе с высокоминерализованными отходами.

Следовательно, цель исследования заключается в использовании градиента солености – это неисчерпаемый и стабильный источник энергии, ключевой элемент циркулярной экономики при использовании сточных вод в качестве высокоминерализованных растворов с одновременной генерацией энергии, стратегическое направление для стран с протяженной береговой линией (Россия, ЕС, США, Китай).

Научная значимость заключается в обосновании использовании сточных вод в качестве высокоминерализованных растворов с одновременной выработкой электроэнергии в одной схеме методом обратного электродиализа и обратного

биполярного электродиализа.

Практическая значимость исследования заключается в том, что данная технология обеспечивает рекуперацию энергетического потенциала жидких отходов предприятий энергетического сектора для их использования в цепях генерации и трансформации электроэнергии.

Литературный обзор (Literature Review)

Обратный электродиализ (Reverse Electrodialysis, ОЭД) – это технология преобразования энергии градиента солености (разницы концентраций соли) в электрическую энергию. Использование биполярных мембран (БМ) в ОЭД позволяет дополнительно генерировать кислоты и щелочи за счет диссоциации воды, что расширяет возможности системы [1].

ОЭД основан на разнице химических потенциалов между растворами с высокой и низкой концентрацией солей. Ионы (Na^+ и Cl^-) проходят через ионоселективные мембраны, создавая электрический ток.

КПД системы зависит от:

- числа мембранных пар;
- сопротивления мембран;
- градиента концентраций.

БМ в ОЭД состоят из катионообменного (КМ) и анионообменного (АМ) слоев. Под действием электрического поля в БМ происходит диссоциация воды на H^+ и OH^- (рис. 1). Таким образом, наличие биполярных мембран позволяет одновременно генерировать электроэнергию и производить кислоту (HCl) и щелочь (NaOH) [2].

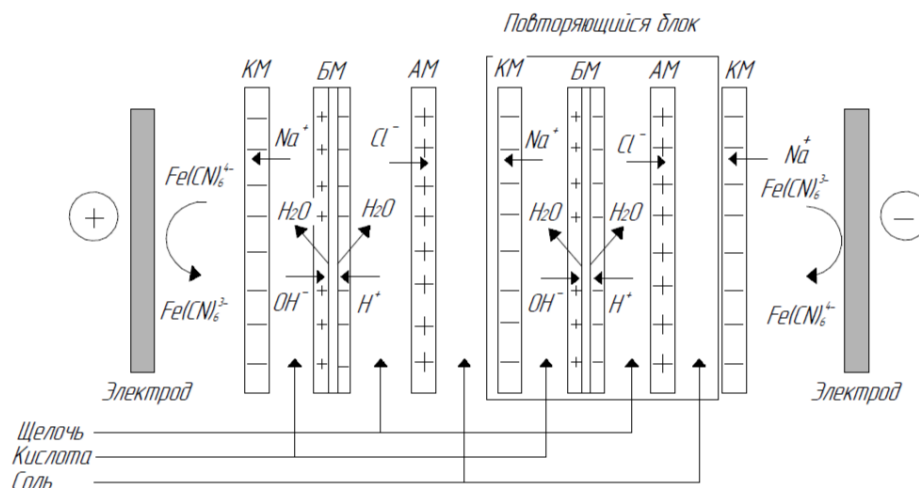


Рис. 1. Принцип обратного биполярного обратного электродиализа Fig. 1. The principle of reverse bipolar reverse electrodialysis

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Технология ОЭД с БМ активно развивается, о чем свидетельствует рост числа патентных заявок за последние 10 лет. Патенты охватывают такие направления, как:

- улучшение конструкции мембран;
- гибридные системы ОЭД совместно с опреснением, ОЭД и электролиз;
- применение в энергетике и химической промышленности.

Таблица 2
Table 2

Географическое распределение патентов
Geographical distribution of patents

Страна	Количество патентов (2015-2025)	Основные патентообладатели
США	45	General Electric, Dow Chemical
Китай	62	Tsinghua University, Sinopec
Япония	28	Toray Industries, Hitachi
Европа	37	Fujifilm, SUEZ
Россия	12	РХТУ им. Менделеева, Роснано

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Китай и США лидируют по числу заявок, что связано с господдержкой «зеленых» технологий.

Ключевые направления исследований в области биполярного обратного электродиализа фокусируются на совершенствовании материалов и конструкции мембран, а также на оптимизации работы системы биполярного электродиализа.

Главным трендом усовершенствования технологии является разработка БМ нового поколения. Так, внедрение наночастиц IrO_2 , TiO_2 или графена в межфазный слой БМ для ускорения диссоциации воды повышает КПД на 15-20%. Примером являются мембраны с графеновым покрытием [3].

Долгое время американские мембраны Nafion были безальтернативным вариантом мембран, используемых для ОЭД. В последние десятилетия поступают предложения по замене дорогостоящего Nafion на SPEEK (сульфированный полиэфирэфиркетон) или керамику для снижения стоимости, примерно на 40%. Другим вариантом являются мембраны с пористыми структурами для уменьшения сопротивления [4].

Следующим направлением является модификация мембран, например, ввод функции селективности к ионам. Модификация поверхностей для избирательного транспорта Li^+ , Mg^{2+} актуальна для переработки рассолов. Другим вариантом модификации являются антифоулинговые покрытия, представляющие собой полимерные слои, предотвращающие биообрастание, например, на основе полидопамина.

С целью оптимизации работы и повышения эффективности энергетических систем на основе ОЭД с БМ применяется динамическое управление потоками. Алгоритмы для попеременного изменения направления тока снижают концентрационную поляризацию и повышают КПД до 50%).

Также повышают эффективность процесса каскадные системы с многоступенчатым принципом работы для максимального использования градиента солености, что повышает мощность до 5-10 Вт/м².

Таблица 3

Table 3

Гибридизация биполярного электродиализа с другими технологиями

Hybridization of bipolar electro dialysis with other technologies

Технология	Преимущества	Пример проекта
Электролиз	Одновременное производство H_2 и NaOH/HCl	Проект EU Horizon 2020 (Нидерланды)
Опреснение (RO)	Утилизация рассолов и снижение энергозатрат на 30%	Установка REDstack (50 кВт)
Микробные топливные элементы (MFC)	Очистка сточных вод с генерацией энергии	Исследования Tsinghua University

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Таким образом, биполярный ОЭД представляет собой перспективную технологию, объединяющую генерацию энергии из градиента солености с производством ценных химических продуктов, опреснением, утилизацией сточных вод.

Таблица 4 систематизирует ключевые исследования и разработки в этой области, отражая эволюцию технологии от фундаментальных исследований до промышленных применений.

В таблице представлены научные исследования, демонстрирующие прогресс в понимании физико-химических принципов ОЭД с БМ и способов оптимизации системы; технологические разработки, направленные на повышение эффективности и расширение функциональных возможностей; патентные решения, отражающие коммерциализацию технологии и ее адаптацию для различных секторов экономики.

Таблица 4

Table 4

Ключевые исследования и разработки технологии биполярного обратного электродиализа

Key research and development of bipolar reverse electro dialysis technology

Проект	Ссылка
Исследование влияния сопротивления мембран на КПД ОЭД	[5]
Моделирование работы БМ в гибридных ОЭД-системах	[6]
Демонстрация комбинированной ОЭД с биполярными мембранами системы с КПД до 40%	[7]
Использование морской и речной воды в ОЭД с биполярными мембранами для получения кислот и щелочей	[8]
Применение наноразмерных биполярных мембран для снижения энергопотерь	[9]
Опреснение воды	[10]

Восстановление ресурсов из промышленных стоков	[11]
Интеграция с ВИЭ (солнечная энергия с ОЭД) с биполярными мембранами	[12]
Оптимизация биполярных мембран Уменьшает сопротивление и повышает эффективность диссоциации воды Применение: гибридные ОЭД-системы для опреснения	[13]
Повышает химическую стойкость и срок службы	[14]
Гибридные энергетические системы Сочетает генерацию электроэнергии и производство водорода	[15]
Использует избыток энергии для повышения КПД системы	[16]
Промышленные приложения Извлечение Li ⁺ и других металлов с одновременной генерацией энергии	[17]
Получение HCL/NaOH из промышленных отходов	[18]

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Данный обзор позволяет проследить взаимосвязь между фундаментальными исследованиями и практическими разработками, а также оценить текущий уровень зрелости технологии обратного биполярного электролиза и перспективы ее дальнейшего развития. Представленные работы демонстрируют значительный потенциал данной технологии для решения актуальных задач в области возобновляемой энергетики, ресурсосбережения и экологически чистого производства.

Ключевые направления исследований в области технологии ОЭД с БМ фокусируются на следующих аспектах:

- материалы (дешевые, стабильные, селективные мембраны);
- гибридации (электролиз, опреснение, микробные топливные элементы);
- приложения (промышленность, энергетика, медицина).

По данным различных аналитических отчетов в перспективе к 2030 году технология может занять нишу в сфере опреснения с рынком в \$30 млрд., «зеленой» химии (замена хлор-щелочного процесса), водородной энергетике.

Целью работы явилось исследование процесса ОЭД с использованием БМ в электромембранном аппарате для оценки эффективности преобразования энергии градиента солености и pH в электрическую энергию. Работа сочетает фундаментальные исследования с прикладными решениями, направленными на преодоление энергетических и экологических вызовов.

Научная значимость работы состоит в следующем:

1. Углубление понимания механизмов массопереноса и электрохимических процессов в системах с биполярными мембранами.

2. Разработка методик оптимизации параметров ОЭД (число мембран, градиенты концентраций, управление сопротивлением) для повышения КПД.

3. Вклад в развитие альтернативной энергетики, основанной на использовании неисчерпаемых ресурсов, таких как градиент солености и промышленные отходы.

Практическая значимость:

1. Создание энергоэффективных и экологически безопасных технологий для утилизации отходов (например, регенерационных растворов ТЭС) с одновременной генерацией электроэнергии и ценных химических продуктов (кислот, щелочей).

2. Потенциальное применение в опреснении воды, водородной энергетике и «зеленой» химии, что соответствует глобальным трендам устойчивого развития.

3. Возможность коммерциализации технологии, особенно в регионах с протяженной береговой линией или промышленными стоками, благодаря снижению затрат на мембраны и повышению мощности системы.

Материалы и методы (Materials and methods)

Лабораторные и опытно-промышленные эксперименты проведены на лабораторном стенде, включающем модернизированный многокамерный электромембранный аппарат с ионоселективными мембранами, дополнительные устройства, комплектующие и приборы контроля (табл. 5).

Таблица 5
Table 5

Конструкционные характеристики электромембранного аппарата
Structural characteristics of the electromembrane apparatus

Проект	Ссылка
Общее число рабочих камер	100
Число камер по 1 тракту	25
Ширина камеры	226 мм
Длина камеры	358 мм
Мембранное расстояние (толщина мембранных прокладок)	1,0 мм
Число электродов	2
Материал электродов	титан, покрытый платиной
Предел напряжения на электродах, В	0 – 100
Максимальный рабочий ток, А	15

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Исследование ОЭД на лабораторной установке

В ходе серии экспериментов изучены характеристики ОЭД на различных модельных растворах, включая хлорид натрия, серную кислоту и гидроксид натрия. Исследованы ключевые параметры процесса, зависящие от:

- конструкции электромембранного модуля (число рабочих камер, тип мембран);
- характеристик электродной системы (состав раствора, тип электрохимической реакции);
- вольтамперных показателей;
- величины внешней нагрузки;
- гидродинамических условий (скорость подачи растворов в режимах ожидания и разряда).

В качестве рабочих сред использованы реальные технологические жидкости из системы водоподготовки ТЭС. В тракт диализата подавался низкоминерализованный раствор (частично обессоленная или водопроводная вода), а в тракт концентрата – высокоминерализованные жидкие отходы водоподготовки.

Методы анализа растворов:

- щелочность: по фенолфталеину (Щф/ф) и метилоранжу (Щм/о);
- концентрации ионов: Cl^- , Na^+ , Fe^{2+} , SiO_2 ;
- перманганатная окисляемость;
- рН и удельная электропроводность (УЭП) (методики ГОСТ);
- общее солесодержание (ОСС) – расчет по калибровочной зависимости УЭП;
- гидратная щелочность (Щг) – расчет по стехиометрическим уравнениям.

Характеристики использованных мембран приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6
Table 6

Характеристики использованных мембран ОАО «ЩекиноАзот»
Characteristics of used membranes of JSC "ShchekinoAzot"

Марка мембран	Тип мембраны	Ионообменная группа	Толщина, мм	Обменная емкость, мг-экв/г	Поверхностное электрическое сопротивление, Ом.см ²
МК-40	Катионообменная мембрана, гетерогенная	R - SO_3^-	0,45-0,55	1,4-1,6(наб) 2,3 (сух)	<10
МА-41	Анионообменная мембрана, гомогенная	R - $(\text{CH}_3)_3 \text{N}^+$	0,6	2,5	<20
МБ-2	Получена прессованием МК-40 и МА-41	–	0,80-1,00	–	<20

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Характеристики использованных ультратонких гомогенных мембран (Китай)
Characteristics of used ultrathin homogeneous membranes (China)

Марка мембран	Тип мембран	Удельный вес мембраны, мг/см ²	Ионообменная мощность, мЭкв/г	Удельная электропроводность, мСм/см	Скорость переноса мМоль/ (мин*см ²)	Толщина, мкм	Прочность при разрыве, МПа	Поверхностное электрическое сопротивление Ом*см ²	Число переноса, доли
FKS-30	КМ	3,4-4,3	1,3-1,6	>2,8	<350	24-34	30	<1,2	0,965
FAS-30	АМ	3,5-4,4	1,6-2,0	3-7	3000-4000	25-35	25-40	0,3-0,6	0,92-0,96
FBM-РК	БМ	15-17	–	–	–	130-160	–	–	–
FKS-30	КМ	3,4-4,3	1,3-1,6	>2,8	<350	24-34	30	<1,2	0,965

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Методика проведения эксперимента

Сборка электромембранного модуля осуществлялась в соответствии с исследовательскими задачами. На подготовительном этапе подбирались:

- тип ионоселективных мембран;
- конфигурация потоков;
- количество рабочих ячеек.

После подготовки модуля выполнялись следующие операции:

- приготовление рабочих растворов требуемой концентрации;
- заполнение соответствующих резервуаров растворами по отдельным трактам;
- запуск циркуляционной системы с заданным объемным расходом (v , л/ч);
- регулярный контроль параметров с фиксированным временным интервалом (τ , ч).

Продолжительность каждого эксперимента составляла:

- стандартно – 12 часов;
- либо до достижения полного выравнивания концентраций в камерах концентрата и диализата.

Исследование проводилось в двух режимах:

- рабочий режим с подключенной внешней нагрузкой (режим разряда);
- холостой режим с разомкнутой цепью (режим батареи).

Программа измерений включала:

- в первые 2 часа – замеры каждые 5 минут;
- следующие 2 часа – контроль каждые 15 минут;
- далее до завершения опыта – измерения с 30-минутным интервалом.

В ходе эксперимента фиксировались следующие рабочие параметры установки обратного электродиализа:

U_{OC} – напряжение при разомкнутой цепи (open circuit), В;

U_R – напряжение при замыкании цепи с подключением нагрузки R , В;

I – сила тока при замыкании цепи с подключением нагрузки, А;

χ – УЭП циркулирующих рабочих растворов, мСм/см;

pH – водородный показатель циркулирующих рабочих растворов, ед.;

Щ, К, ПО, c – щелочность, кислотность, перманганатная окисляемость, концентрация и др. показатели при работе с растворами сложного состава;

V – объемы растворов по каждому тракту, л;

T, t – температуры растворов, °С;

E – ЭДС, В.

По полученным экспериментальным данным и разработанной математической модели, учитывающей электрохимические, электро-, гидро-, термодинамические и массообменные процессы, происходящие в аппарате ОЭД, рассчитываются основные и

вспомогательные параметры и функции, характеризующие работу установки. К основным относятся параметры, описывающие массообменные и электродинамические процессы в аппарате;

– разница между ЭДС стека и напряжением разомкнутой цепи, В

$$\Delta U = E_{\text{стек}} - U_{\text{OC}} \quad (1)$$

сравнивается с расчетным ЭДС по уравнению Нернста;

– расчетное внешнее сопротивление, Ом

$$R_{\text{расч}} = U_R / I \quad (2)$$

$$R_{\text{расч}} \approx R_{\text{внеш}} \quad (3)$$

сравнивается с R подключенной нагрузки;

– внутреннее сопротивление стека (r), Ом

$$r = (U_{\text{OC}} - U_R) / I \quad (4)$$

– удельное сопротивление рабочих растворов, Ом*м

$$\rho = 10 / \chi \quad (5)$$

рассчитывается по измеренной удельной электропроводности (χ), См/см;

– плотность тока на мембране, А/м²

$$i_m = I / S_m \quad (6)$$

измеренной силе тока (I), А, S_m – рабочая площадь мембраны, м²;

– поток вещества с эквивалентной массой (Мэ) из концентрата в диализат, моль экв/м²;

– мощность, снимаемая с аппарата, Вт/апп;

– удельная мощность или плотность мощности, Вт/м² мембранной пары;

– электрическая эффективность, энергетическая эффективность и выход тока по веществу.

Лабораторные исследования процесса ОЭД проводились на специально разработанном электромембранном стенде. Установка была собрана в трехконтурной конфигурации, оптимизированной для биполярного электродиализа.

Конструктивные особенности установки:

Применены ионоселективные мембраны:

– гетерогенные мембраны IONSEP-МС-С и IONSEP-МС-А (китайского производства);

– биполярные мембраны МБ-2 (производства «Щекиноазот», Россия).

Общее количество мембран – 73, включая 24 мембраны каждого типа.

Электродная система: платинированные титановые электроды.

Электродный раствор: 0,1 н. раствор Na₂SO₄.

Протекающие электродные реакции: выделение водорода и кислорода

Характеристика рабочих растворов:

В качестве рабочих сред использовались реальные регенерационные растворы ионообменной установки Казанской ТЭЦ-3:

1. Кислый раствор:

Состав: остатки серной кислоты с сульфатами Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺.

Параметры:

– УЭП: 40,8 мСм/см

– рН: 1,78

– Эквивалентная концентрация Н⁺: 16,6 моль/л

2. Щелочной раствор:

Состав: остатки щелочи с солями натрия (сульфаты, хлориды, карбонаты) и органическими примесями

Параметры:

– УЭП: 29 мСм/см

– рН: 12,17

– Эквивалентная концентрация ОН⁻: 16,1 моль/л

Условия проведения эксперимента:

Солевой тракт заполнялся нейтрализованной смесью кислого и щелочного растворов.

Режим работы: рециркуляция всех растворов.

Скорость потока: 200 л/ч.

Температурный режим: 20-25°C (комнатная температура).

Схема движения потоков: параллельноточная.

Результаты и обсуждение (Results and discussions)

Результаты исследований процесса обратного биполярного электродиализа в условиях кислотно-щелочного градиента

Экспериментальная часть работы была посвящена изучению характеристик обратного электродиализа с использованием биполярных мембран на модельных растворах. В качестве рабочих сред применялись:

1. Щелочной раствор (ЩР) – водный раствор NaOH.
2. Кислый раствор (КР) – водный раствор H₂SO₄.

Особенности методики:

- объемы ЩР и КР подбирались эквивалентными;
- в солевом тракте (СР) использовали концентрированный раствор Na₂SO₄ (10-15 г/л) вместо воды для снижения внутреннего сопротивления системы и минимизации осмотических эффектов.

В ходе исследований изучались следующие параметры:

1. Кинетика рекомбинации ионов H⁺ и OH⁻.
2. Особенности межмембранного массопереноса.
3. Влияние факторов:

- характер электродных процессов;
- размер мембранного блока;
- величина рН-градиента;
- скорость циркуляции растворов;
- температурный режим;
- величина внешней нагрузки.

Специфика ОЭД с биполярными мембранами:

- усложненная трехконтурная схема (рис. 2);
- более сложный состав рабочих растворов;
- наличие дополнительных транспортных процессов;
- необходимость учета большего числа параметров.

Основные отличия от классического ОЭД:

1. Наличие трех отдельных потоков вместо двух.
2. Дополнительные процессы переноса протонов и гидроксид-ионов.
3. Более сложная зависимость от градиента рН.
4. Необходимость точного контроля баланса ионных потоков.

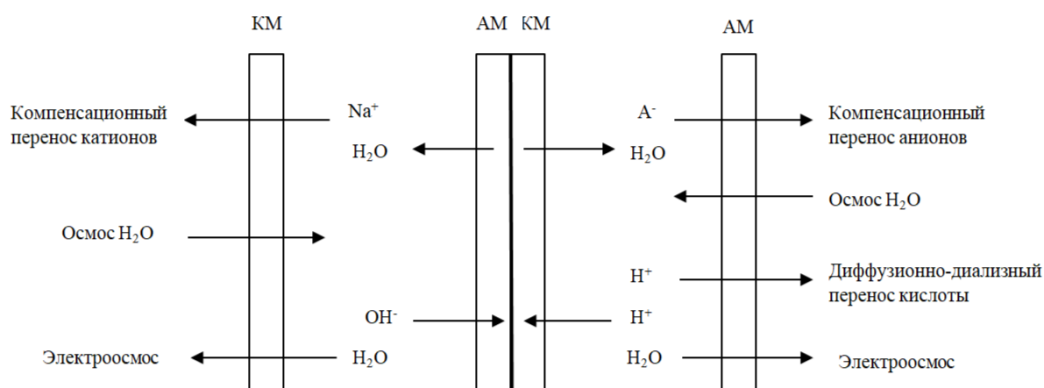


Рис. 2. Структура и направление массопотоков при ОЭД с биполярными мембранами с кислотно-основной биполярной нейтрализацией

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Из-за неидеальной селективности (проницаемости) мембран растворы содержат одновременно с кислотой или щелочью еще и нейтральную соль. Типичная динамика процесса представлена на рисунке 3.

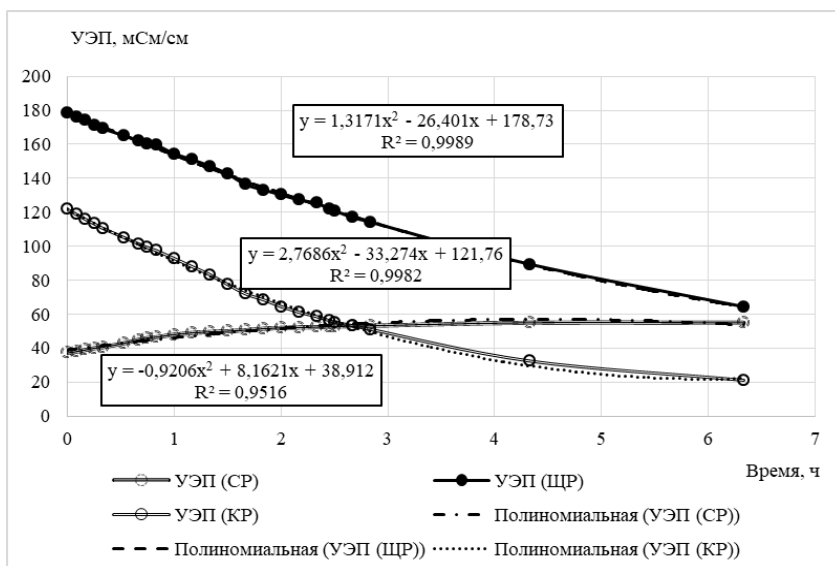


Рис. 3. Динамика деминерализации кислого, щелочного и солевого растворов при обратном биполярном электролизе модельных растворов 0,1 н NaOH и 0,1 н H₂SO₄ на электромембранном аппарате с мембранами МК40-МБ2-МА41. Число ячеек или МБ – 24. Внешнее сопротивление – 10 Ом, приэлектродный раствор 0,05 н Na₂SO₄

Fig. 3. Dynamics of demineralization of acidic, alkaline, and saline solutions during reverse bipolar electrolysis of 0.1 n NaOH and 0.1 n H₂SO₄ model solutions on an electromembrane apparatus with MK40-MB2-MA41 membranes. The number of cells or MB is 24. The external resistance is 10 Ohms, the electrode solution is 0.05 n Na₂SO₄

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Обработка экспериментальных данных представлена на рисунке 4. Проведены расчеты зависимости генерируемого электричества (Q, Ф) и электроэнергии (Вт*ч) от количества рекомбинации кислоты и щелочи, выраженной в моль экв (рис. 5).

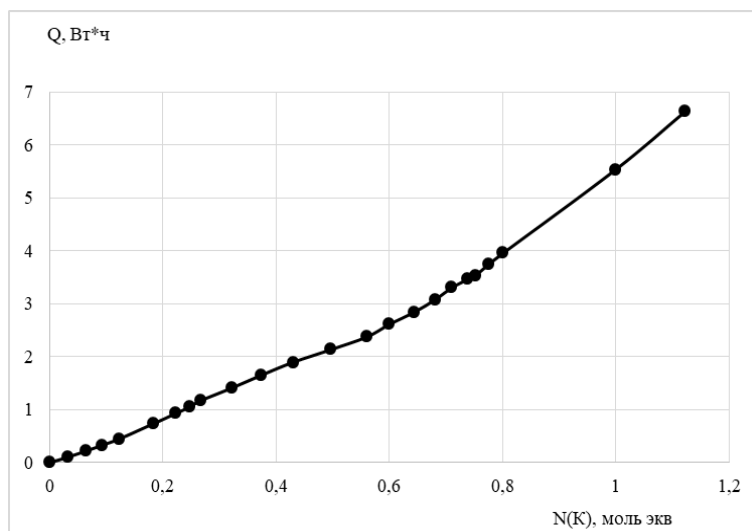


Рис. 4. Выработка электроэнергии (Вт*ч) от расхода кислоты при обратном биполярном электролизе на электромембранном аппарате с 24 мембранами МБ-2 и электродной реакцией O₂/H₂ (раствор Na₂SO₄). Внешнее сопротивление 10 Ом

Fig. 4. Electric power generation (Wh) from acid consumption during reverse bipolar electrolysis on an electromembrane apparatus with 24 MB-2 membranes and an O₂/H₂ electrode reaction (Na₂SO₄ solution). The external resistance is 10 Ohms

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Количественно указана эффективность и выработка электроэнергии.

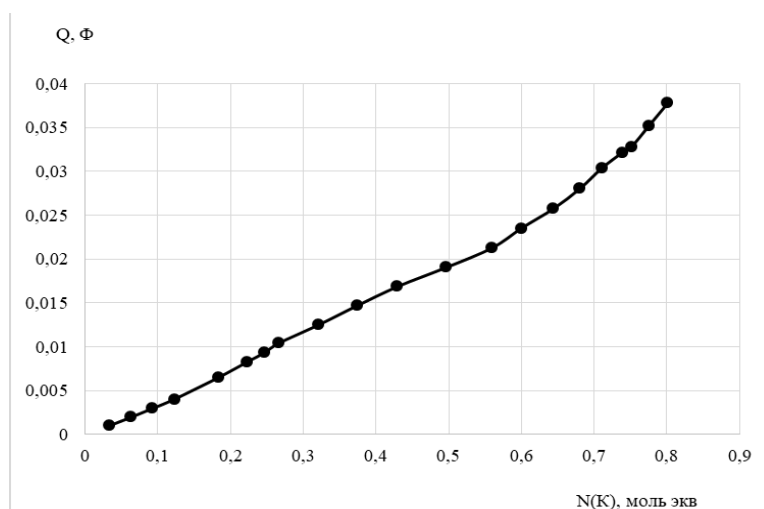


Рис. 5. Генерация электричества (Φ) от расхода кислоты при обратном биполярном электролизе в электро мембранном аппарате с 24 мембранами МБ-2 и электродной реакцией O_2/H_2 (раствор Na_2SO_4). Внешнее сопротивление 10 Ом

Fig. 5. Generation of electricity (Φ) from acid consumption during reverse bipolar electro dialysis in an electromembrane apparatus with 24 MB-2 membranes and an O_2/H_2 electrode reaction (Na_2SO_4 solution). The external resistance is 10 Ohms

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Эффективность генерации электричества в опытах составила примерно 0,5 Φ (13,5 А*ч) на биполярную нейтрализацию моль эквивалента кислоты и щелочи. Удельная выработка электроэнергии для тех же условий 5,5 Вт*ч/моль экв. (рис. 6). Некоторый рост эффективности в ходе процесса объясняется повышением электропроводности в солевом тракте и соответствующим снижением сопротивления.

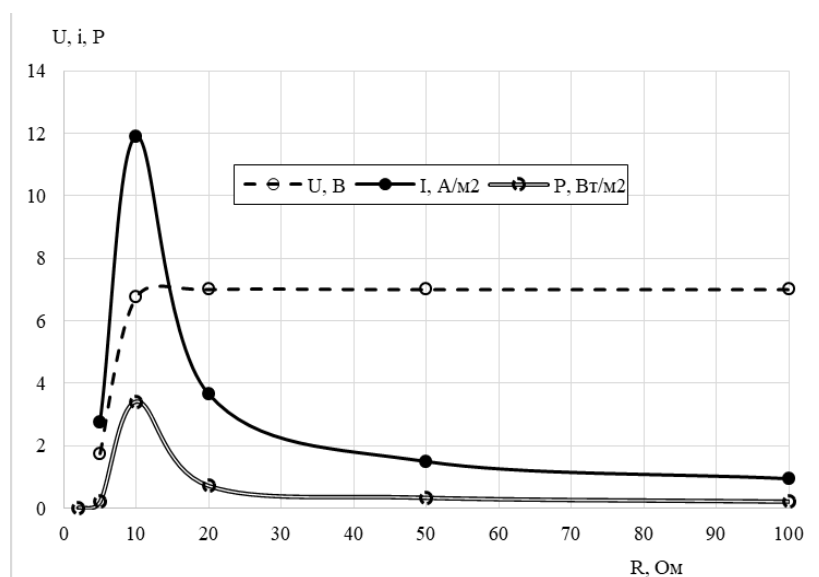


Рис. 6. Удельные выходные характеристики биполярного электролизатора в зависимости от сопротивления внешней нагрузки. Мембраны – IONSEP-MC-C, IONSEP-MC-A, МБ-2. Число мембран по каждому тракту – 24. Рабочие растворы – 0,05 н H_2SO_4 , 0,05 н $NaOH$, 0,02 М Na_2SO_4

Fig. 6. Specific output characteristics of a bipolar electro dialyzer depending on the resistance of an external load. The membranes are IONSEP-MC-C, IONSEP-MC-A, MB-2. The number of membranes in each path is 24. Working solutions are 0.05 n H_2SO_4 , 0.05 n $NaOH$, 0.02 M Na_2SO_4

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Экспериментальные исследования характеристик биполярного электролизатора показали, что можно добиться оптимизации выходной мощности. Зависимость мощности установки от внешней нагрузки демонстрирует выраженный максимум, соответствующий равенству внутреннего и внешнего сопротивлений (рис. 6). Важно отметить, что:

- рабочая область с максимальной мощностью крайне узкая;
- незначительные отклонения сопротивления приводят к резкому снижению производительности;
- точное определение внутреннего сопротивления системы затруднено из-за расхождений в расчетных методах.

Энергетический потенциал процесса имеет также положительную динамику. Термодинамические расчеты показывают значительный энергетический потенциал:

- для 1М растворов: ~20 кВт·ч/м³;
- для 0,1М растворов: ~2 кВт·ч/м³.

Полученные ранее данные позволяют провести сравнительный анализ эффективности. Так, энергетический выход биполярного ОЭД в 30 раз превышает показатели градиентноконцентрированного метода. Плотность тока выше на порядок величины. Выходная мощность превосходит аналог в 20 раз.

Несмотря на значимые достижения в улучшении электрических и термодинамических характеристик процесса ОЭД с БМ имеются некоторые ограничения эффективности. Фактические показатели системы:

- электрический КПД: 30-90%;
- энергетический КПД: 5-40%;
- максимальная достигнутая мощность: 3,4 Вт/м² на мембранную пару.

Основные причины потерь связаны с перенапряжением электродных реакций, высоким внутренним сопротивлением, неселективным транспортом ионов Н⁺ и ОН⁻ через мембраны, потерей реагентов из-за межтрактовой диффузии.

Результаты исследования промышленных растворов

Эксперименты с реальными регенерационными растворами ТЭЦ показали:

- полное соответствие характеристик модельным системам;
- незначительное влияние солевых примесей на процесс рекомбинации;
- теоретическая ЭДС: 0,611 В/ячейку (14,7 В для аппарата);
- напряжение холостого хода: 12,4 В.

В режиме работы с нагрузкой при внешнем сопротивлении 10 Ом зафиксированы плотность тока 12 А/м², удельная мощность 3,5 Вт/м², побочное выделение водорода 0,3 л/ч (5 л/(ч·м²)), начальный электрический КПД ~100%, энергетический КПД >20%.

Основные достигнутые параметры эффективности процесса на промышленных растворах представлены в таблице 8.

Таблица 8

Table 8

Результаты обратного биполярного электродиализа производственных кислых и щелочных отходов ионитной водоподготовительной установки ТЭС на лабораторном электромембранном аппарате.

Число ячеек – 24, электродная реакции – выделение Н₂/О₂

The results of reverse bipolar electrodiolysis of industrial acidic and alkaline waste from ionite water treatment plant of thermal power plants on a laboratory electromembrane apparatus. The number of cells is 24, and the electrode reaction is the release of H₂/O₂

№	U, В	I, А	R, Ом	r, Ом	i(м), А/м ²	P, Вт/м ² МБ
1	6,45	0,65	9,92	9,15	11,21	3,01
2	6,68	0,66	10,12	8,67	11,38	3,17
3	6,72	0,67	10,03	8,48	11,55	3,23
4	6,83	0,68	10,04	8,19	11,72	3,34
5	6,9	0,69	10,00	7,97	11,90	3,42
6	6,87	0,68	10,10	8,13	11,72	3,36
7	6,82	0,68	10,03	8,21	11,72	3,33
Среднее	6,75	0,67	10,04	8,40	11,60	3,27

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

По полученным результатам можно заключить, что биполярный ОЭД демонстрирует существенно более высокие энергетические показатели по сравнению с традиционными методами. Ключевой проблемой остается узкий диапазон оптимальных рабочих параметров. Промышленные растворы ведут себя аналогично модельным системам. Дальнейшая оптимизация должна быть направлена на снижение паразитных процессов и повышение селективности мембран.

Заклучение или Выводы (Conclusions)

1. Производительность установки ОЭД зависит от множества факторов, включая число мембран, разницу в концентрации растворов (концентрата и разбавленного

электролита), а также внутренние и внешние сопротивления системы. Внутреннее сопротивление солевого источника тока в первую очередь определяется типом и толщиной ионоселективных мембран, конструкцией электродного блока и, в меньшей степени, скоростью прокачки растворов.

2. ОЭД с БМ – более сложный процесс. Помимо паразитных эффектов, снижающих эффективность преобразования энергии (как и в случае с гетерогенными мембранами), здесь наблюдается нежелательная диффузия ионов H^+ и OH^- через неподходящие мембраны. Несмотря на то, что теоретически такой метод позволяет извлечь больше энергии по сравнению с традиционным ОЭД, практический максимум мощности при использовании сульфата натрия в электродном растворе составил всего 3,4 Вт/м² на одну мембранную пару.

3. Применение промышленных отходов (регенерационных растворов ионообменных установок ТЭС) в ОЭД с БМ не меняет сути процесса, но повышает его эффективность. В условиях сбалансированного внутреннего и внешнего сопротивлений достигается плотность тока до 12 А/м² и удельная мощность 3,5 Вт/м². На начальном этапе КПД по току приближается к 100%, а энергетическая эффективность превышает 20%.

Литература

1. Международное энергетическое агентство. World Energy Outlook 2023 [Электронный ресурс]. — Paris: IEA, 2023. — URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>. (дата обращения: 01.01.2024).
2. Межправительственная группа экспертов по изменению климата. Изменение климата 2022: смягчение последствий изменения климата // IPCC. — Кембридж: Cambridge University Press, 2022.
3. Smith J, Doe A. Renewable energy transition in the 21st century // Nature. 2021. Vol. 593, N. 7857. pp. 526–529.
4. 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. <https://doi.org/10.30724/1998-9903-2023-25-4-53-70>.
5. Филимонова А.А., Ахметзянова А.Т., Филимонов А.А. Использование технологии обратного электродиализа для очистки промышленных и муниципальных сточных вод // Энергосбережение и водоподготовка. 2024; 3(149): 65-71.
6. Kim S.C., Wang J., Xu R. et al. High-entropy electrolytes for practical lithium metal batteries // Nat Energy. 2023. Vol. 8. pp. 814–826.
7. Апель П.Ю., Дмитриев С.Н., Иванов О.М. Пористая мембрана и способ ее получения Патент РФ на изобретение № 2440840С2. 27.01.2012. Доступно по: <https://patents.google.com/patent/RU2440840C2/ru>.
8. Długołęcki P., Dąbrowska J., Nijmeijer K., et al. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodiagnosis // J. Membr. Sci. 2010. Vol. 347. pp. 101–107.
9. Щедрин П.А., Филимонов Г.А., Маракуца Т.А. и др. Перспективы развития электродиализа с биполярными ионообменными мембранами // Евразийский Союз Ученых. 2019. Т. 7. № 64. С. 55-57
10. Vermaas D., Kunteng D., Saakes M. et al. Fouling in reverse electrodiagnosis under natural conditions // Water Res. 2013. Vol. 47. N3. pp. 1289. doi:10.1016/j.watres.2012.11.053.
11. Tufa R., Pierrat T., Hnat J. et al. Salinity gradient power reverse electrodiagnosis: cation exchange membrane design based on polypyrrole-chitosan composites for enhanced monovalent selectivity // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 380. pp. 122461.
12. Kim K., Shprits Y., Wang D. Quantifying the Effect of Plasmaspheric Hiss on the Electron Loss From the Slot Region // J. Geophys. Res. [Space Physics]. 2020. Vol. 125. e2019JA027555.
13. Higa M. et al. Characteristics and direct methanol fuel cell performance of polymer electrolyte membranes prepared from poly (vinyl alcohol-b-styrene sulfonic acid) // Electrochimica acta. 2015. Vol. 153. pp. 83-89.
14. Li M., Zhang N., Zheng H. et al. Improved power production in reverse electrodiagnosis stacks with ion-permselective woven net spacers // Energy Technol. 2024. 2301215.
15. Gurreri L., Tamburini A., Cipollina A. et al. CFD analysis of the fluid flow behavior in a reverse electrodiagnosis stack // Desalin. Water Treat. 2012. Vol. 48. pp. 390–403.
16. Брочман В.А., Елисеев А.А., Петухов Д.И. Модифицированная нанопористая полимерная мембрана с улучшенными водоотталкивающими свойствами для мембранных контакторов и способ ее получения. Патент РФ на изобретение № 2718928С1. 15.04.2020. Доступно по: <https://patenton.ru/patent/RU2718928C1>.
17. Хайт М., Парк Х.Г., Чои К. Способ изготовления пористых графеновых мембран и мембраны, изготовленные с использованием этого способа. Патент РФ на изобретение № 2745631С2. 29.03.2021. Доступно по: <https://patents.google.com/patent/RU2745631C2>.
18. Гнездилов А.В., Потанин А.В., Фофанов А.В. и др. Электролизер для получения водорода и кислорода из воды. Патент РФ на изобретение № 170311У1. 21.04.2017 Бюл. № 12. Доступно по: <https://patentimages.storage.googleapis.com/18/7a/b2/02e9aca92bc2a7/RU170311U1>
19. Княжев В.В., Лощенков В.В. Технологии создания морских инфраструктур на основе

возобновляемых источников энергии // Системы, технологии и эксперименты. Подводные исследования и робототехника. 2023. Т. 2. С. 44.

20. Щербань П.С., Гапич А.О., Жданов А.В. и др. Комплексный подход к вопросу повышения эффективности утилизации избыточных рассолов на калийных горнодобывающих предприятиях // Известия УГГУ. 2022. №1 (65). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksnyy-podhod-k-voprosu-povysheniya-effektivnosti-utilizatsii-izbytochnyh-rassolov-na-kaliynyh-gornodobyvayuschih>.

21. Лакомб М, Кладек П, Конгстейн ОЭ. Способы обработки промышленных сточных вод электролизом. Патент РФ на изобретение № 2730328С1. 21.08.2020 Бюл. № 24. Доступно по: <https://patenton.ru/patent/RU2730328C1>.

Авторы публикации

Филимонова Антонина Андреевна – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой «Автономная распределенная энергетика и химия» (АРЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ), г. Казань, Россия. aachichirova@mail.ru.

Чичиров Андрей Александрович – д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры «Автономная распределенная энергетика и химия» (АРЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ), г. Казань, Россия. pinpin3@yandex.ru.

Ахметзянова Айгуль Тагировна – аспирант кафедры «Автономная распределенная энергетика и химия» (АРЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ), г. Казань, Россия. ORCID*: <http://orcid.org/0000-0002-7482-2619>. 19aigul@rambler.ru.

Черкасов Александр Сергеевич – ассистент кафедры «Автономная распределенная энергетика и химия» (АРЭ) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ), г. Казань, Россия. sanekpuer@mail.ru.

Майоров Егор Сергеевич - инженер-исследователь НИЛ «СикТАЭС», Казанский государственный энергетический университет, mes.tegatu@gmail.com.

References

1. International Energy Agency. World Energy Outlook 2023 [Online resource]. Paris: IEA, 2023. URL: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>.
2. Intergovernmental Panel on Climate Change. *Climate Change 2022: Mitigation of Climate Change. IPCC*. Cambridge: Cambridge University Press, 2022. ISBN 978-1-00-915792-6.3.
Smith J, Doe A. Renewable energy transition in the 21st century. *Nature*. 2021. 593(7857): 526–529. doi: 10.1038/s41586-021-03421-6.
4. Chichirov AA, Filimonova AA, Chichirova ND, et al. Experimental studies of electrical and mass transfer processes in reverse electrodialysis. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*. 2023;25(4):53-70. (In Russ.) doi: 10.30724/1998-9903-2023-25-4-53-70.
5. Filimonova A.A., Akhmetzyanova A.T., Filimonov A.A. The use of reverse electrodialysis technology for industrial and municipal wastewater treatment. *Energoberezhenie i vodopodgotovka*. 2024; 3(149): 65-71. (In Russ.).
6. Kim SC, Wang J, Xu R. et al. High-entropy electrolytes for practical lithium metal batteries. *Nat Energy*. 2023; 8:814-826 -<https://doi.org/10.1038/s41560-023-01280-1>.
7. Apel PYu, Dmitriev SN, Ivanov OM. *Poristaya membrana i sposob ee polucheniya*. Patent RUS №2440840C2. Available by: <https://patents.google.com/patent/RU2440840C2/ru>. Accessed: 27 JAN 2012. (In Russ).
8. Długołęcki P, Dąbrowska J, Nijmeijer K. et al. Ion conductive spacers for increased power generation in reverse electrodialysis. *J. Membr. Sci.* 2010; 347: 101–107. doi: 10.1016/j.memsci.2009.10.011.
9. Shchedrin PA, Filimonov GA, Marakuts TA. et al. Prospects for the development of electrodialysis with bipolar ion exchange membranes. *Eurasian Union of Scientists*. 2019; 7(64): 55-57. doi: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.64.255
10. Vermaas D, Kunteng D, Saakes M. et al. Fouling in reverse electrodialysis under natural conditions. *Water Res*. 2013; 47 (3): 1289. doi:10.1016/j.watres.2012.11.053.
11. Tufa R, Piallat T, Hnát J. et al. Salinity gradient power reverse electrodialysis: cation exchange membrane design based on polypyrrole-chitosan composites for enhanced monovalent selectivity. *Chem. Eng. J*. 2020; 380: 122461. doi:10.1016/j.cej.2019.122461.

12. Kim K, Shprits Y, Wang D. Quantifying the Effect of Plasmaspheric Hiss on the Electron Loss From the Slot Region. *J. Geophys. Res. [Space Physics]*. 2020; 125: e2019JA027555. doi:10.1029/2019JA027555.

13. Higa M. et al. Characteristics and direct methanol fuel cell performance of polymer electrolyte membranes prepared from poly (vinyl alcohol-b-styrene sulfonic acid). *Electrochimica acta*. 2015. 153: 83-89.

14. Li M, Zhang N, Zheng H. et al. Improved power production in reverse electro dialysis stacks with ion-permselective woven net spacers. *Energy Technol*. 2024. 2301215. doi:10.1002/ente.202301215.

15. Gurreri L, Tamburini A, Cipollina A. et al. CFD analysis of the fluid flow behavior in a reverse electro dialysis stack. *Desalin. Water Treat*. 2012; 48: 390-403.

16. Brotsman VA, Eliseev AA, Petukhov DI. Modifitsirovannaya nanoporistaya polimernaya membrana s uluchshennymi vodootkivayushchimi svoystvami dlya membrannykh kontaktorov i sposob ee polucheniya. Patent RUS №2718928C1. 04/15/2020. Available by: <https://patenton.ru/patent/RU2718928C1> .

17. Hite M, Park HG, Choi K. Sposob izgotovleniya poristykh grafenovykh membran i membrany, izgotovlennye s ispol'zovaniem etogo sposob. Patent RUS. №2745631C2. 03.29.2021. Available by: <https://patents.google.com/patent/RU2745631C2>.

18. Gnezdilov A.V., Potanin A.V., Fofanov A.V. et al. Elektrolizer dlya polucheniya vodoroda i kislороda iz vody. Patent RUS №170311U1. 04.21.2017. Byul. N12. Available by: <https://patentimages.storage.googleapis.com/18/7a/b2/02e9aca92bc2a7/RU170311U1>.

19. Knyazhev VV, Loshenkov VV. Technologies for creating marine infrastructures based on renewable energy sources. *Systems, technologies and experiments. Underwater research and robotics*. 2023. 2 (44). DOI: 10.37102/1992-4429_2023_44_02_03 EDN: LJFTAI. (In Russ).

20. Shcherban PS, Gapchich AO, Zhdanov AV. et al. An integrated approach to improving the efficiency of disposal of excess brines at potash mining enterprises // *Izvestiya UGGU*. 2022. №1 (65). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/kompleksnyy-podhod-k-voprosu-povysheniya-effektivnosti-utilizatsii-izbytochnyh-rassolov-na-kaliynyh-gornodobyvayushchih>. (In Russ).

21. Lacombe M, Kladek P, Kongstein OE. Sposoby obrabotki promyshlennykh stochnykh vod elektrolizom. Patent RUS. №2730328C1. 08.21.2020. Byui. №24. Available by: <https://patenton.ru/patent/RU2730328C1> .

Authors of the publication

Antonina A. Filimonova – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. aachichirova@mail.ru.

Andrey A. Chichirov – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. pinpin3@yandex.ru.

Aigul T. Akhmetzyanova – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. ORCID*: <http://orcid.org/0000-0002-7482-2619>. 19aigul@rambler.ru.

Aleksandr S. Cherkasov – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. sanekpuer@mail.ru.

Egor S. Mayorov – Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia. mes.tegatu@gmail.com.

Шифр научной специальности: 2.4.5. Энергетические системы и комплексы

Получено 28.05.2025 г.

Отредактировано 01.11.2025 г.

Принято 24.11.2025 г.