05.17.08

ВЛИЯНИЕ РАБОЧИХ ПАРАМЕТРОВ И ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ АППАРАТА ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

М. Кадер Джубари, Н.В.Алексеева

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

Использование процесса обратного электродиализадля получения электрической энергии из потенциала солености воды можно рассматривать как один из вариантов альтернативных источников энергии. Как и в классическом процессе электродиализа, в обратном электродиализе используются ионообменные мембраны и растворы с разной концентрацией солей. Рабочие параметры процесса и характеристики ионообменных мембран существенно влияют на производительность аппарата обратного электродиализа. Наиболее эффективными факторами являются скорость потока, температура, состав и pHисходных растворов и характеристики ионообменных мембран.Для более точного понимания того, как все эти факторы влияют на производительность, электро- имассопереносчерез мембраны, были изучены имеющиеся на данный момент исследования обратного электродиализа, в которыхиспользовалисьаппаратыразличных конструкций, рассмотрены различные технологические режимы, варианты организации движения потоков, одно- и многокомпонентные растворы различных солей. В данной работе обсуждаются результаты разрозненных исследований с цельюих обобщения и согласования выводов. Все изученные результаты собраны в группы по типам исследуемых параметров. Такой обзор может помочь исследователям оптимизировать системы обратного электродиализа.

Ключевые слова:обратный электродиализ (ОЭД), ионообменная мембрана, электроэнергия, высокая концентрация, низкая концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс ОЭД зависит оттаких контролируемых факторов, какнапряжение, скорость потока, температура, pH и характеристики мембран. Каждый из этих факторов последовательно рассматривается в данной работе. Электродиализ (ЭД) – это процесс опреснения на мембранах, в котором ионы переносятся через ионообменные мембраныпод действием электрического поля [1]. ОЭДявляется перспективной технологией получения возобновляемой энергии контролируемым смешением речной и морской воды. Концентрированные (морская вода) и разбавленные (речная вода) растворыконтактируют через чередующиеся анионообменные и катионообменные мембраны. Анионы переносятся в направлении анода через анионообменные мембраны (МА), а катионы транспортируются к катоду через катионообменные мембраны (МК). Это разделение заряда в ионном токе преобразуется в электрический ток с помощью (обратимой) окислительно-восстановительной реакции на электродах [2].

Для процесса ОЭД ключевыми характеристиками являются ионообменная емкостьмембран, степень набуханиямембран, плотность статического заряда, электрическое сопротивление мембран и селективная проницаемость мембран [3]. Негативными явлениями в процессе обратного электродиализа являются концентрационная поляризация, температура окружающей среды, примеси и явления электролиза [4].В настоящее время усилия по созданию более эффективных технологийОЭДнаправлены на совершенствование компонентов электродиализатора, таких как новые типы мембран и наиболее оптимальныегидродинамическиетурбулизаторы [5].Рассмотрим результаты предыдущих исследований по отдельным параметрам.

ПОТЕНЦИАЛ

Генерируемый потенциал на каждой мембране определяется уравнением Нернста. Напряжение Нернста φ зависит от времени и определяется уравнением (1):

$$\varphi(t) = \alpha \frac{RT}{zF} ln \left[\frac{a_S(t)}{a_R(t)}\right]$$

$$\approx \frac{RT}{F} ln \left[\frac{C_S(t)}{C_R(t)}\right], \qquad (1)$$

где, F- постоянная Фарадея (F = 96485 Кл / моль), a_S и a_R - средняя активность ионов. Предполагается, что проницаемость α = 1 для мембран. Морская вода с начальной концентрацией соли C_S и речной концентрацией воды C_R (моль / м^3) [6].

В работахVeeman (2010) была определена максимальная выходная мощность аппарата обратного электродиализа. Для этого было измерена зависимость напряжениянакетаот плотности тока. Это напряжение является суммой разности потенциалов Нернста по всем мембранам электродиализного пакета. Если вход морской и речной воды в ОЭД пакете поменять местами, полярность генерируемого напряжения поменяется на противоположную. ОЭД пакет с тысячами ячеек генерирует напряжение в несколько сотен вольт [6].

Авторы Veerma (2011) предлагают рассчитывать напряжение разомкнутой цепи (НЦР) системы, то есть разность потенциалов, создаваемую в обеих ионообменных мембранах, по уравнению, формально сходному с уравнением Нернста:

$$E_{cell}(x) = \alpha_{CEM}\frac{RT}{F}ln\frac{\gamma_b^{Na}(x)C_b(x)}{\gamma_s^{Na}(x)C_s(x)} + \alpha_{AEM}\frac{RT}{F}ln\frac{\gamma_b^{Cl}(x)C_b(x)}{\gamma_s^{Cl}(x)C_s(x)}, \quad (2)$$

где R - газовая постоянная, T - температура, F - число Фарадея, α_{AEM} и α_{CEM}- проницаемость ионообменных мембран. Концентрации соли (моль/м^3) обозначаются через C, а коэффициенты активности через γ. Индексы b и s указывают рассол и речную воду соответственно, x - направление потока (м)[7]. В модель был добавлен параметр βдля корреляции номинального значения проницаемости ионообменной мембраны, чтобы учесть влияние высоких концентраций раствора, таким образом, оценивая «скорректированный» НЦР из уравнения (2):

$$E_{cell}(x) = \beta\ .(\alpha_{CEM} + \alpha_{AEM})\frac{RT}{F}ln\frac{\gamma_b(x)C_b(x)}{\gamma_s(x)C_s(x)}, \quad (3)$$

Pretz и Staude использовали систему ОЭД с биполярными мембранами и наблюдали предельное значение напряжения разомкнутой цепи (НЦР) с увеличением количества мембран [8].

В работе Castaco (2017) были проведены эксперименты по получению электрической энергии в аппараты обратного электродиализа [9]. Были использованы водные растворы хлористого натрия с концентрациями 1 г/л и 30 г/л и ОЭД аппарат с мембранным пакетом, состоящим из большого количества ячеек. При расчете для идеальных мембран электродвижущая сила составила 175 мВ. Фактически полученное напряжение элементов в условиях максимальной выработки электроэнергии составило около 60 мВ [6].

Виртуальное ОЭД напряжение (напряжение без потерь на электродах) получается из пары электродов сравнения в электродных отсеках рядом с внешними мембранами. Электродные камеры вносят потери напряжения в ОЭД систему из-за перенапряжения, концентрационной поляризации, омического потенциала и потенциала Нернста в каждой электродной камере [6].

ИОННЫЙ ПОТОК

В работе Ortiz-Imedio (2019) рассмотрен процесс обратного электродиализа применительно к двухкомпонентной системе (вода - хлорид натрия). Полный поток генерируется катионами Na^+, пересекающими катионообменные мембраны, и анионами Cl^-, проходящими через анионообменные мембраны, как из концентрированных, так и в разбавленные растворы. Это может быть выражено в соответствии с уравнениями (4a) и (4b):

$$J_{Na^-}(x) = \frac{j(x)}{F} + \frac{D_{NaCl}}{\delta_m}\left(C_{HC}^{Na^+}(x) - C_{LC}^{Na^+}(x)\right), \quad (4a)$$

$$J_{Cl^-}(x) = \frac{j(x)}{F} + \frac{D_{NaCl}}{\delta_m}\left(C_{HC}^{Cl^-}(x) - C_{LC}^{Cl^-}(x)\right), \quad (4b)$$

где J_{Cl^-}это потокCl$^-$ - ионов (моль. м$^{-2}$. с$^{-1}$), J_{Na+} - поток Na^+ - ионов (моль. м$^{-2}$. с$^{-1}$), D_{NaCl}- коэффициент диффузии соли (м^2. с$^{-1}$),δ_m- толщина мембраны (м), HC - высококонцентрированный раствор; LC– низкоконцентрированный раствор [10].

Транспорт воды через ионообменные мембраны обусловлен осмотическим потоком [11]. Поток воды движется от низко- к высококонцентрированному раствору и описывается следующим уравнением:

$$J_{H_2O}(x) = \frac{2D_{H_2O}}{\delta_m}\left((C_{HC}^{Na^+}(x) + C_{HC}^{Cl^-}(x)) - (C_{LC}^{Na^+}(x) + C_{LC}^{Cl^-}(x))\right), \quad (5)$$

где J_{H2O} - осмотический поток (моль·м$^{-2}$·с$^{-1}$), D_{H2O} - коэффициент диффузии воды (м^2·с$^{-1}$) [10].

Потоки воды и ионов вызывают изменение концентрации соли в растворах вдоль отсеков, описываемое уравнениями материального баланса:

$$\frac{dC_{HC}^{Na^+}(x)}{dx} = -\frac{b}{Q_{HC}(x)}.J_{Na^+}(x) - C_{HC}^{Na^+}(x).\frac{b.J_{H_2o}(x)}{Q_{HC}}.V_{H_2O}, \quad (6a)$$

$$\frac{dC_{HC}^{Cl^-}(x)}{dx} = -\frac{b}{Q_{HC}(x)}.J_{Cl^-}(x) - C_{HC}^{Cl^-}(x).\frac{b.J_{H_2o}(x)}{Q_{HC}}.V_{H_2O}, \quad (6b)$$

$$\frac{dC_{LC}^{Na^+}(x)}{dx} = \frac{b}{Q_{LC}(x)}.J_{Na^+}(x) + C_{LC}^{Na^+}(x).\frac{b.J_{H_2o}(x)}{Q_{LC}}.V_{H_2O}, \quad (6c)$$

$$\frac{dC_{LC}^{Cl^-}(x)}{dx} = \frac{b}{Q_{LC}(x)}.J_{Cl^-}(x) + C_{LC}^{Cl^-}(x).\frac{b.J_{H_2o}(x)}{Q_{LC}}.V_{H_2O}, \quad (6d)$$

где V_{H2O} - молярный объем воды ($м^3 \cdot моль^{-1}$), b - ширина ячейки (м) [9]. Как видно из уравнений (6a) и (6b), в ячейке с высокой концентрацией (HC) концентрация уменьшается, поскольку ионы перемещаются в отсек с низкой концентрацией (LC), и происходит приток воды из разбавленной в концентрированный отсек из-за осмоса. В растворе LC (уравнения (6c) и (6d)) имеет место противоположный эффект [10].

СКОРОСТЬ ПОТОКА

Исследователи Tedesco (2015) определяли скорость потока растворов (v) как среднюю скорость жидкости внутри одной заполненнойячейки канала ОЭД:

$$v = \frac{Q}{\delta\ b\ \varepsilon_{sp}}, \qquad (7)$$

где Q - объемный расход ($м^3$ / с) в одном канале, δ - толщина турбулизатора (270×10^{-6} м), b - ширина отсека (0,1 м для небольшого пакета), а ε_{sp} - пористость турбулизатора. (82,5% для тканой прокладки, использованной в этом исследовании) [12].

Предыдущие исследования показали, что увеличение скорости потока может немного увеличить общую выходную мощность. Однако, значения выше критической скорости (2-3 см / с для исследуемых единиц и условий) приводят к недопустимым гидравлическим потерям, даже приводя к отрицательной полезную мощность.Tedesco (2015) показал, что низкие скорости жидкости также выгодны с точки зрения эффективности процесса [12]. Более того, во многих исследованиях отмечаются потери энергии из-за падения давления в ОЭД ячейке [13]. Дополнительная причина увеличения плотности мощности при более высоких скоростях потока связана с временем пребывания растворов в пакете 20 раз [14].

Следует также отметить, что высокие скорости потока приводят к быстрому снижению полезной удельной мощности и эффективности процесса [12]. Фактически, удвоение скорости потока приводит к увеличению гидравлических потерь в 4-8 раз (в зависимости от ламинарного / переходного / турбулентного режима, характеризующего поток в трубопроводе, коллекторах и ОЭД канале) [15]. Кроме того, повышенная скорость потока может уменьшить время пребывания ионов в ОЭД сумме, что отрицательно влияет на скорость движения ионов [16]. Каналы должны быть как можно короче и не превышать длину зоны действия входа в поток [17].

ТЕМПЕРАТУРА

По мере увеличения температуры потока разделение ионов усиливается из-за увеличения подвижности ионов и уменьшения электрического сопротивления растворов. Уравнение Нернста-Эйнштейна (уравнение 8) показывает, что подвижность ионов – и, следовательно, разделение ионов – увеличивается с повышением температуры в результате увеличения коэффициента диффузии ионов.

$$u_i = \frac{|z_i| F D_i}{RT}, \qquad (8)$$

где u_i - подвижность ионов, z_i - электрический заряд ионов, F - постоянная Фарадея, D_i - коэффициент диффузии ионов, R - молярная газовая постоянная и T - температура [18].Повышение температуры предполагаетувеличение проводимости солевых растворов, коэффициента диффузии и уменьшение сопротивления мембран [19]. Кроме того, значения энергии активации показали, что повышение температуры оказывает более сильное положительное влияние на перемещение одновалентных ионов в присутствии двухвалентных ионов [20].Омическое сопротивление мембранного пакета уменьшается с ростом температуры [19]. В целом, посколькуповышение температурыувеличивает скорость переносаионов и уменьшает электрическое сопротивлениеЭД, использованиенагретойподаваемой водыможет уменьшить стоимость и повыситьпроизводительность процесса. Однако, во избежание дополнительных расходов,подаваемую воду следует подогревать,применяя производное(вторичное) тепло [21].

pH

В зависимости от условий pH может влиять на производительность ЭД,воздействуя натакие важные параметры как выход по току, концентрационная поляризация, и электрическое сопротивление.Влияние pH на разделение ионов Pb^{2+} и NO_3^- было исследовано Abou-Shady (2012), изучивший, какpH влияет на выход по току, концентрационную поляризацию и потребление энергии [22].

Неорганические соли переносилисьиз разбавленного потока в поток концентрата в процессе ОЭД. Это приводило к изменению проводимости как концентрированного, так и разбавленного потоков в ходе 8-часовогопроцесса ОЭД.Проводимость разбавленного потока уменьшилась на 50% с 10,5 до 5,2 мкСм/см при увеличении pH от 0 до 8. Одновременно с 85%-ным восстановлением воды проводимость в потоке концентрата увеличилась до 28,2 мкСм/смот исходного значения 10,5 мкСм/см при увеличении pH от 0 до 8 [23].

ТИП ИОНОВ

Заряд иона влияет процесс массо- и электропереноса при обратном электродиализе. Двухвалентные ионы, такие как Ca^{2+} и Mg^{2+}, имеют более высокую скорость перемещения, чем одновалентные ионы, такие как Na^+ [21]. Ионный состав также играет важную роль из-за электростатических взаимодействий между ионами с различными зарядами. Перемещение ионов в растворесодержащем однородно заряженные частицы отличается от перемещения ионов в растворах с частицами различных зарядов [24]. При невысо-

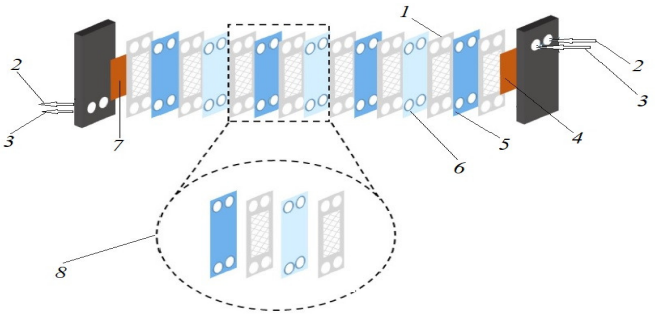
ких рабочих плотностях тока (ниже предельного) доминируетперемещение многовалентных ионов [25].

Karimia (2018) установил, что увеличение скорости оказывает более негативное влияние на перемещение одновалентных ионов в присутствии двухвалентных ионов и меньшее отрицательное влияние на количество удаленных двухвалентных ионов в присутствии одновалентных ионов. Этот результат можно связатьс более сильным электрическим взаимодействием мембраны и двухвалентных ионов [20]. В работе Sirivedhin (2004) сообщается, что скорость перемещения ионов (Ca^{2+}, Na^{+}, Mg^{2+}и K^{+}) связана с различной концентрацией разных видов ионов в растворе и плотностью заряда ионов[26].

ХАРАКТЕРИСТИКИ ИОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНЫ

Ионообменные мембраныиспользуются в экологических и энергетических технологиях, таких как опреснение, топливные элементы и выработка энергии градиента солености [27]. Ионообменные мембраны – этополимерные пленки, которые позволяют селективно переносить противоположно заряженные частицы (противоионы), не пропуская при этом одноименно заряженные ионы (коионы) [2]. Balsteryустановил, что ионообменные мембраны с более низкими плотностями заряда имеют большую тенденцию избирательно перемещать одновалентные ионы [28]. В целом диффузия коионовв мембранах значительно меньше, чем диффузия противоионовблагодаря исключению-Доннана[29].Кроме того, более высокая пермселективность для ионов может быть достигнута на ионообменных мембранах с более низким содержанием воды [30].Поли2,6-диметил-1,4-фениленоксид можно использовать в качествематериаладля ионообменной мембраны, поскольку он обладает отличными мембранообразующими свойствами, полезными механическими и химическими свойствами, высокой термостойкостью и низким влагопоглощением при низкой стоимости [31].

Стандартная пара в электродиализаторе является важной составной частью, котораяможет дублироваться и состоит из катионообменной мембраны (МК), прокладки, анионообменной мембраны (МА) и другой прокладки для отделения концентрированного раствора. МКпредназначены для транспорта катионов, в то время как МА проницаемы для анионов. Прокладки представляют собойсетчатые структуры, которые обычно размещаются между мембранами для их пространственного разграничения, они создаюткамеры для переноса водных потоков и активизации турбулентности[12]. На рис. 1 показана схема ячеек электродиализатора [19].



1– прокладка; 2 – сонцентрат; 3 – дилюат; 4 – катод; 5 – катионообменная мембрана (МК); 6 – Ионообменная мембрана (МА);7– анод; 8 – парный ячейка блок

Рис. 1.Ячейкаэлектродиализатора

Химический состав ИОМ вполне обеспечивает свойства, необходимыедля процесса обратного электродиализа [32]. Тем не менее, нанокомпозитные мембраны завоевывают все большее внимание благодаря своим замечательным свойствам: повышенной ионообменной емкости, проводимости и пермселективности [33].

СОСТАВ РАСТВОРА

Banasiak (2007), исследовавший влияниеначальной концентрации NaCl на производительность, отметили, что скорость перемещения ионов увеличивается при более высоких начальных концентрациях NaCl[34]. Как начальная концентрация ионов в растворе, так и егоионный состав влияют на качество массопереноса. По мере увеличения начальной концентрации ионов в исходной пресной воде скорость перемещения ионов и общийперенос ионов уменьшается, так как уменьшается разность концентраций контактирующих растворов, а, следовательно, уменьшается движущая сила [34, 35]. Ali (2010) показали, что процент перемещенных ионов уменьшается по мере увеличения начальной концентрации ионов в интервале от 500 до 3000 ‰. Однако авторы отмечают, что при тех же гидродинамических и электрических условиях перемещение ионов незначительно увеличивалось за счет увеличения начальной концентрации [36]. Кроме того, Mohammadi (2004) сообщает, что увеличение начальной концентрации Pb^{2+} со 100 ‰ до 500 ‰ положительно влияет на перемещение Pb^{2+}, в то время как увеличение его начальной концентрации до больших значений не приводит к значительному перемещению Pb^{2+}[37].

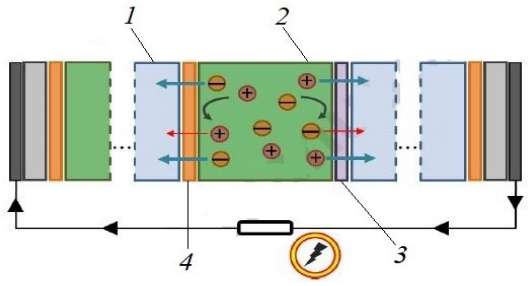
Многочисленные исследования показывают, что одновалентные катионы перемещаются более эффективно в присутствии только одновалентных анионов, чем в присутствии как одновалентных, так и двухвалентных ионов, поскольку одновалентные катионы более сильно притягиваются двухвалентными анионами, влияя на скорость их перемещения [38]. Однако этот эффект наиболее заметен при низких значениях напряжения и исчезает, когда напряжениерастет

[39].Известно, что органические вещества с большими молекулярными массами имеют более высокую тенденцию к накоплению на поверхности мембран, что приводит к загрязнению последних [40].

РЕЖИМ РАБОТЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗАТОРА

Обратный электродиализ преобразует потенциальную химическую энергию, связанную с градиентом солености, в полезную электрическую работу путем направленного переноса ионов через зарядселективные мембраны [41]. В непрерывном режимеОЭД все потоки однонаправленные, и они разряжаются или отправляются в другуюкамеру для дальнейшей обработки. Однако в некоторых непрерывных процессах ОЭД сливается только часть потока концентрата, тогда как большая его часть используется повторно [42].

В ОЭД относительно концентрированный раствор соли и разбавленный раствор подаются в соответствующие отсеки и контактируют с камерой МА/МК, что создает градиент электрохимического потенциала [43].С другой стороны, ОЭД генерирует электрическую энергию, контролируя смешивание двух потоков различной солености, позволяя ионам перемещаться из концентрированного раствора в разбавленный через мембраны [44]. Как в ОЭД, так и в ЭД областях, плотность тока противоионов показывает четкую линейнуюсвязь с внешней разностью потенциалов мембраны (ΔV_m). В отличие от противоионов, плотность тока коионов явно нелинейная [45]. ОЭД производит полезную работу при градиенте концентрации, тогда как при электродиализномразделении идет противоположный процесс [41]. Вместо потребления внешней электрической энергииОЭД производит энергию контролируемым смешиваниемрастворов высокой и низкой концентраций.Селективный перенос анионов и катионов извысококонцентрированного раствора через МА и МК, соответственно, в соседние камеры с разбавленным раствором создает суммарный поток заряженных ионов, как показано на рис. 2. Обратимая редокс-пара циркулирует между двумя крайними электродными камерами, преобразуя ионный ток в электродиализаторе в электрический ток, который питает нагрузку во внешней цепи [46].



1– разбавленный раствор; 2 – концентрированный раствор; 3 – Катионообменная мембрана (МК); 4 – Ионообменная мембрана(МА)

Рис.2. Схема обратного электродиализа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Океаническая вода является сырьем для получения электрической энергии из градиента солености растворов при контакте с пресной водой в аппарате обратного электродиализа (ОЭД). С помощью процесса обратного электродиализа можно получить значительное количество энергии, особенно в районах с большим количеством пресной (реки и озера) и морской воды. Качество и количество получаемой электрической энергии по данной технологии зависит от технологических характеристик и условий эксплуатации. Факторами, существенно влияющими на производительность и стоимость ОЭД, являются характеристики ионообменных мембран и состав исходной воды. К технологическим параметрам, влияющим на характер протекания процесса, а, следовательно, и характеристику получаемой электроэнергии, относятся: скорость потока, температура, состав и pH исходной воды. Увеличение скорости потоков приводит к увеличению количества вырабатываемой электроэнергии. Использование различных скоростей потока для пресной и морской воды позволяет уменьшить затраты электроэнергии на проведение процесса и улучшить рекуперацию энергии. Уменьшение межмембранного расстояния приводит к увеличению величины получаемого электрического напряжения. При сравнении прямоточного и противоточного режима организации процесса, наибольшая выработка электроэнергии наблюдается при прямоточном режиме. Количество мембран в электродиализном пакете незначительно влияет на производительность аппарата обратного электродиализа.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Mulder, J. Basic Principles of Membrane Technology [Текст] / J. Mulder; 2nd Ed. Dordrecht: Springer, 1996.
2. Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodialysis / D. A. Vermaas and et al // Energy Procedia. – 2012. – vol. 20. – P. 170–184.
3. Towards implementation of reverse electrodialysis for power generation from Salinity gradients/ J. W. Post and et al // Desalination and Water Treatment. – 2010. – vol. 16. – P. 183–193.
4. Strathmann, H. Ion-exchange Membrane Separation Processes [Текст] / H. Strathmann; 1st Ed., Amsterdam; Boston: Elsevier, 2004.
5. Spacer, cell and device for an ion-exchanging process and method therefore[Текст] / Dlugolecki P.E.; WO Patent No. 104381 A2, September 16, 2010.
6. Veerman, J. Reverse Electrodialysis design and optimization by modeling and experimentation [Текст]: дис. канд.Mathematics and Applied Sciences / Veerman Joost., University of Groningen, January, 2010.
7. Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization / J. Veerman and et al // Chem. Eng. J. – 2011. – vol. 166. – P.256–268.
8. Pretz, J. Reverse electrodialysis (RED) with bipolar membranes, an energy storage system [Текст] / J. Pretz, E. Staude // Ber. Bunsen-Ges. Chem. – 1988. – vol. 102. – P.676–685.
9. Castaco, S.V. Design and optimization of a reverse electrodialysis stack for energy generation through salinity gradientsТекст] / S.V. Castaco, Sбnchez-Sбenz C. I. // Revista DYNA. – 2017. – vol. 84. – P.84–91.

10. Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions / R. Ortiz-Imedio and et al // Desalination. – 2019. – vol. 457. – P.8–21.

11. A simulation tool for analysis and design of reverse electrodialysis using concentrated brines / M. Tedesco and et al // Chem. Eng. Res. Des. – 2015. – vol. 93. – P.441–456.

12. Reverse Electrodialysis with saline waters and concentrated brines: a laboratory investigation towards technology scale-up / M. Tedesco and et al // J. Memb. Sci. – 2015. – vol. 492. – P.9–20.

13. Vermaas, D.A. Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis/ D.A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer // J. Membr. Sci. – 2014. – vol. 453. – P.312–319.

14. Reverse Electrodialysis for energy production from natural River Water and Seawater / A.H. Avci and et al // Energy. – 2018. – vol. 165. – P.512–521.

15. Performance of the first Reverse Electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines / M. Tedesco and et al // Journal of Membrane Science. – 2016. – vol. 500. – P.33–45.

16. Dlugolecki, P.E. Mass transport in reverse electrodialysis for sustainable energy generation. [Текст]: дис. канд. Membrane Science & Technology / Długołęcki Piotr Edward, University of Twente, Enschede, November, 2009.

17. Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis, Renew / A. Daniilidis and et al // Energy. – 2014. – vol. 64. – P.123–131.

18. Tanaka, Y. Concentration polarization in ion-exchange membrane electrodialysis: the events arising in a flowing solution in a desalting cell [Текст] / Y. Tanaka // J. Memb. Sci. – 2004. – vol. 244. – P. 1–16.

19. Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions / R.O.Imedio and et al // Desalination. – 2019. – vol. 457. – P. 8–21.

20. Karimia, L. Quantitative studies of electrodialysis performance / L. Karimia, A. Ghassemia, H.Z. Sabzid // Desalination. – 2018. – vol. 445. – P. 159–169.

21. Walker, W. S. Improving Recovery in Reverse Osmosis Desalination of Inland Brackish Ground waters via Electrodialysis [Текст]: дис. канд. Environmental and Water Resources Eng / William Shane Walker, University of Texas at Austin, Austin, August, 2010.

22. Effect of pH on separation of Pb (II) and NO3 − from aqueous solutions using electrodialysis / A. Abou-Shady and et al // Desalination. – 2012. – vol. 285. – P. 46–53.

23. Electrodialysis Reversal for Industrial Reverse Osmosis Brine Treatment / D. Zhao and et al // Separation and Purification Technology. – 2019. – vol. 213. – P. 339–347.

24. Separation of monovalent and divalent Ions from ternary mixtures by electrodiaysis / N. Kabay and et al // Desalination. – 2006. – vol. 198. – P. 74–83.

25. Turek, M. Brackish water desalination in RO–single pass EDR system / M. Turek, J. Was, P. Dydo // Desalin. Water Treat. – 2009. – vol. 7. – P. 263–266.

26. Sirivedhin, T. Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electrodialysis / T. Sirivedhin, J. McCue, L. Dallbauman // J. Membr. Sci. – 2004. – vol. 243. – P. 335–343.

27. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications [Текст] / H. Strathmann // Desalination. – 2010. – vol. 264. – P. 268–288.

28. Preparation and characterization of monovalent ion selective cation exchange membranes based on sulphonatedpoly(ether ether ketone) / J. Balster and et al // J. Memb. Sci. – 2005. – vol. 263. – P. 137–145.

29. Determination of the diffusion coefficients of ions in cation-exchange membranes, supposed to be homogeneous, from the electrical membrane conductivity and the equilibrium quantity of absorbed electrolyte / L. Dammak and et al // Electrochimica Acta. – 2001. – vol. 47. – P. 451–457.

30. Electrodialysis heterogeneous anion exchange membranes filled with TiO2 nanoparticles: membranes' fabrication and characterization / M. Nemati and et al // J. Membr. Sci. Res. – 2015. – vol. 1. – P. 135–140.

31. Klaysom, C. Preparation of new composite membranes for water desalination using electrodialysis / C. Klaysom and et al // Proc. SPIE 7267, Smart Materials V, 72670C, December 2008.

32. Hong, J. G. Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation [Текст] / J. G. Hong, Y. Chen, // J. Membr. Sci. – 2014. – vol. 460. – P. 139–147.

33. The Influence of inorganic filler particle size on compositeion-exchange membranes for desalination / C. Klaysom and et al // J. Phys. Chem. – 2011. – vol. 115. – P. 15124–15132.

34. Banasiak, L.J. Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration / L.J. Banasiak, T.W. Kruttschnitt, A.I. Schäfer // Desalination. – 2007. – vol. 205. – P. 38–46.

35. Karimi, L. Theoretical, Experimental, and Predictive Model for Ion Removal in Electrodialysis and Electrodialysis Reversal / L. Karimi // New Mexico State University, Las Cruces, 2015.

36. Electrodialytic desalination of brackish water: effect of process parameters and water characteristics / M.B.S. Ali and et al //Ionics. – 2010. – vol. 16. – P. 621–629.

37. Mohammadi, T. Effect of operating parameters on Pb2+ separation from wastewater using electrodialysis / T. Mohammadi, A. Razmi, M. Sadrzadeh // Desalination. – 2004. – vol. 167. – P. 379–385.

38. Effect of salt combination on separation of monovalent and divalent salts by electrodialysis / N. Kabay and et al / Desalination. – 2006. – vol. 198. – P. 84–91.

39. Production of a cation-exchange membrane having excellent specific permselectivity between cations / K. Mihara and et al; JP Patent S47-3081, 1972.

40. Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control[Текст] / S. Mikhaylin, L. Bazinet // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – vol. 229. – P. 34–56.

41. Salinity Gradients for Sustainable Energy: Primer, Progress, and Prospects / N.Y. Yip and et al // Environ Sci Technol. – 2016. – vol. 50. – P. 12072–12094.

42. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation / Y. Zhang and et al // J. Memb. Sci. – 2011. – vol. 378. – P. 101–110.

43. Hong, J. G. Evaluation of electrochemical properties and reverse electrodialysis performance for porous cation exchange membranes with sulfate-functionalized iron oxide [Текст] / J. G. Hong, Y. Chen, //Journal of Membrane Science. – 2015. – vol. 473. – P. 210–217.

44. Vermaas, D.A. Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance / D.A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer // Environ. Sci. Technol. – 2011. – vol. 45. – P. 7089–7095.

45. Ion exchange membranes: New developments and applications / J. Ran and et al // J. Membrane Sci. – 2017. – vol. 522. – P. 267–291.

46. Bard, A. J. Electrochemical methods: fundamentals and applications [Текст] / A. J. Bard, L.R. Faulkner. – New York: wiley, 1980.

EFFECT OF OPERATIONAL PARAMETERS AND CHARACTERISTICS OF MEMBRANE ON THE PRODUCTIVITY OF REVERSE ELECTRODIALYSIS

M. Qader Gubari, N.V. Alekseeva
Tambov State Technical University (Russia, Tambov)

Abstract - The use of reverse electrodialysis process for the generation of electrical energy from the potential of the salinity of water can be considered as one of the alternative energy sources. As in the classical electrodialysis process, ion-exchange membranes and solutions with different salt concentrations are used in reverse electrodialysis. The operating parameters of the process and the characteristics of ion-exchange membranes significantly affect the performance of the reverse electrodialysis apparatus. The most effective factors are the flow rate, temperature, composition and pH of the initial solutions and characteristics of ion-exchange membranes.For a more accurate understanding of how all these factors affect performance, electrical and mass transfer through membranes, currently available studies of reverse electrodialysis have been studied, in which devices of various designs were used, various technological modes, and options for organizing movement were considered flow of one component and multicomponent solutions of various salts.This paper discusses the results of disparate studies with a view to their generalization and agreement of conclusions. All studied results were collected in groups according to the types of parameters under study. Such a review can help researchers optimize reverse dialysis systems.

Index terms:reverse electrodialysis, ion exchange membrane, power generation, high concentration, low concentration.

REFERENCES

1. Mulder, J., Basic Principles of Membrane Technology, 2nd Ed. Dordrecht: Springer, 1996.
2. Vermaas, D. A., et al, “Theoretical power density from salinity gradients using reverse electrodialysis,” *Energy Procedia*, vol. 20, pp. 170–184. December, 2012.
3. Post, J. W., et al, “Towards implementation of reverse electrodialysis for power generation from Salinity gradients,” *Desalination and Water Treatment,* vol.16, pp182–193. April, 2010.
4. Strathmann, H., Ion-exchange Membrane Separation Processes, 1st Ed., Amsterdam; Boston: Elsevier, 2004.
5. Dlugolecki, P.E. “Spacer, cell and device for an ion-exchanging process and method therefore,” WO Patent No. 104381 A2, September 16, 2010.
6. Veerman, J. “Reverse Electrodialysis design and optimization by modeling and experimentation,” Ph.D. dissertation, Dep. Mathematics and Applied Sciences, University of Groningen, January, 2010.
7. Veerman, J., et al, “Reverse electrodialysis: A validated process model for design and optimization,” *Chem. Eng. J.*, vol. 166, pp. 256–268. January, 2011.
8. Pretz, J. and E. Staude “Reverse electrodialysis (RED) with bipolar membranes, an energy storage system,” *Ber. Bunsen-Ges. Chem.*, vol. 102, pp. 676–685. April, 1988.
9. Castaco, S.V. and C. I. Sбnchez-Sбenz, “Design and optimization of a reverse electrodialysis stack for energy generation through salinity gradients,” *Revista DYNA.*, vol. 84., pp. 84–91. September, 2017.
10. Ortiz-Imedio, R., et al, “Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions,” *Desalination*, vol. 457, pp. 8–21. May, 2019.
11. Tedesco, M., et al, “A simulation tool for analysis and design of reverse electrodialysis using concentrated brines,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 93, pp. 441–456. January, 2015.
12. Tedesco, M., et al, “Reverse Electrodialysis with saline waters and concentrated brines: a laboratory investigation towards technology scale-up,” *J. Memb. Sci.*– vol. 492, pp. 9–20. October, 2015.
13. Vermaas, D.A., M. Saakes, and K. Nijmeijer, “Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis,” *J. Membr. Sci.*, vol. 453, pp. 312–319. March, 2014.
14. Avci, A.H., et al, “Reverse Electrodialysis for energy production from natural River Water and Seawater,” *Energy,* vol. 165, pp. 512–521. December, 2018.
15. Tedesco, M., et al, “Performance of the first Reverse Electrodialysis pilot plant for power production from saline waters and concentrated brines,” *Journal of Membrane Science*, vol. 500, pp. 33–45. February, 2016.
16. Dlugolecki, P.E., “Mass transport in reverse electrodialysis for sustainable energy generation,” Ph.D. dissertation, Dep. Membrane Science & Technology, University of Twente, Enschede, November, 2009.
17. Daniilidis, A., et al, “Experimentally obtainable energy from mixing river water, seawater or brines with reverse electrodialysis,” *Renewable Energy*, vol. 64, pp. 123–131. April, 2014.
18. Tanaka, Y. “Concentration polarization in ion-exchange membrane electrodialysis–the events arising in a flowing solution in a desalting cell,” *J. Memb. Sci.*, vol. 244, pp. 1–16. January, 2004.
19. Imedio, R.O., et al, “Comparative performance of Salinity Gradient Power-Reverse Electrodialysis under different operating conditions,” *Desalination*, vol. 457, pp. 8–21. May, 2019.
20. Karimia, L., A. Ghassemia, and H. Z. Sabzid, “Quantitative studies of electrodialysis performance,” *Desalination*, vol. 445, pp. 159–169. November, 2018.
21. Walker, W. S., “Improving Recovery in Reverse Osmosis Desalination of Inland Brackish Ground waters via Electrodialysis,” Ph.D. dissertation, Dep. Environmental and Water Resources Eng., University of Texas at Austin, Austin, 2010.
22. Abou-Shady, A., et al, “Effect of pH on separation of Pb (II) and NO3 − from aqueous solutions using electrodialysis,” *Desalination,* vol. 285, pp. 46–53. January, 2012.

23. Zhao, D., et al, “Electrodialysis Reversal for Industrial Reverse Osmosis Brine Treatment,” *Separation and Purification Technology*, vol. 213, pp. 339-347. April 2019.
24. Kabay, N., et al, “Separation of monovalent and divalent Ions from ternary mixtures by electrodiaysis,” *Desalination*, vol. 198, pp. 74–83. October, 2006.
25. Turek, M., J. Was, and P. Dydo, “Brackish water desalination in RO–single pass EDR system,” *Desalin. Water Treat.,* vol. 7, pp. 263-266. January, 2009.
26. Sirivedhin, T., J. McCue, and L. Dallbauman, “Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electrodialysis,” *J. Membr. Sci.*, vol. 243, pp. 335-343. November, 2004.
27. Strathmann, H., “Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications,” *Desalination,* vol. 264, pp. 268-288. November, 2010.
28. Balster, J., et al, “Preparation and characterization of monovalent ion selective cation exchange membranes based on sulphonatedpoly(ether ether ketone),” *J. Memb. Sci.*, vol. 263, pp.137–145. October, 2005.
29. Dammak, L., et al, “Determination of the diffusion coefficients of ions in cation-exchange membranes, supposed to be homogeneous, from the electrical membrane conductivity and the equilibrium quantity of absorbed electrolyte,” *Electrochimica Acta*, vol. 47, pp. 451–457. October, 2001.
30. Nemati, M., et al, “Electrodialysis heterogeneous anion exchange membranes filled with TiO2 nanoparticles: membranes’ fabrication and characterization,” *J. Membr. Sci. Res.*, vol. 1, pp. 135–140. Autumn, 2015.
31. Klaysom, C., et al, “Preparation of new composite membranes for water desalination using electrodialysis,” Proc. SPIE 7267, Smart Materials V, 72670C, December 2008.
32. Hong, J. G., and Y. Chen, “Nanocomposite reverse electrodialysis (RED) ion-exchange membranes for salinity gradient power generation,” *J. Membr. Sc*i., vol. 460, pp. 139–147. June, 2014.
33. Klaysom, C., et al, “The Influence of inorganic filler particle size on compositeion-exchange membranes for desalination,” *J. Phys. Chem.*, vol. 115,pp 15124–15132. June, 2011.
34. Banasiak, L. J., T. W. Kruttschnitt, and A. I. Schäfer, “Desalination using electrodialysis as a function of voltage and salt concentration,” *Desalination*, vol. 205, pp. 38–46. February, 2007.
35. Karimi, L., “Theoretical, Experimental, and Predictive Model for Ion Removal in Electrodialysis and Electrodialysis Reversal,” New Mexico State University, Las Cruces, 2015.
36. Ali, M. B. S., et al, “Electrodialytic desalination of brackish water: effect of process parameters and water characteristics,” *Ionics,* vol. 16, pp. 621–629. September, 2010.
37. Mohammadi, T., A. Razmi, and M. Sadrzadeh, “Effect of operating parameters on Pb^{2+} separation from wastewater using electrodialysis” *Desalination*, vol. 167 pp. 379–385. August, 2004.
38. Kabay, N., et al, “Effect of salt combination on separation of monovalent and divalent salts by electrodialysis,” *Desalination*, vol. 198, pp. 84–91. October, 2006.
39. Mihara, K., et al, “Production of a cation-exchange membrane having excellent specific permselectivity between cations,” JP Patent S47-3081, 1972.
40. Mikhaylin, S., and L. Bazinet, “Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 229, pp. 34-56. March, 2016.
41. Yip, N. Y., et al, “Salinity Gradients for Sustainable Energy: Primer, Progress, and Prospects,” *Environ Sci Technol.*, vol. 50, pp. 12072-12094. October, 2016.
42. Zhang, Y., et al, “Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation,” *J. Memb. Sci.*, vol. 378, pp. 101–110. August, 2011.
43. Hong, J. G., and Y. Chen, “Evaluation of electrochemical properties and reverse electrodialysis performance for porous cation exchange membranes with sulfate-functionalized iron oxide,” *Journal of Membrane Science,* vol. 473, pp. 210–217. January, 2015.
44. Vermaas, D. A., M. Saakes, and K. Nijmeijer, “Doubled power density from salinity gradients at reduced intermembrane distance,” *Environ. Sci. Technol*., vol. 45, pp. 7089–7095. July, 2011.
45. Ran, J., et al, “Ion exchange membranes: New developments and applications,” *J. Membrane Sci.,* vol. 522, pp. 267-291. January, 2017.
46. Bard, A. J., and L.R. Faulkner, Electrochemical methods: fundamentals and applications, New York: wiley, 1980.