

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования

«Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Факультет химии и высоких технологий



На правах рукописи

БРИЖАН Ксения Владимировна

**КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС
РЕКУПЕРАЦИИ АММИАЧНОГО АЗОТА И ФОСФАТОВ
ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

Специальность 1.5.15 – Экология (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Письменская Наталия Дмитриевна

Краснодар – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	8
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	14
1.1 Азот и фосфор в биосфере: два элемента, определяющие продовольственную безопасность человечества и устойчивость экосистем.....	14
1.2 Производство минеральных удобрений: масштабы, энергоёмкость и углеродный след.....	15
1.3 Сточные воды производства минеральных удобрений и другие источники биогенного загрязнения.....	17
1.4 Эвтрофикация и токсическое действие: механизмы экологического ущерба	20
1.5 Традиционные технологии удаления биогенных веществ из стоков	22
1.5.1 Биологическая нитрификация–денитрификация	22
1.5.2 Осаждение струвита.....	23
1.5.3 Отдувка (стриппинг) аммиака	23
1.5.4 Общие ограничения традиционных методов	24
1.6 Мембранные процессы и устройства для переработки сточных вод, содержащих биогенные элементы.....	25
1.6.1 Мембранные биореакторы и топливные элементы	25
1.6.2 Диализ.....	25
1.6.3 Ёмкостная деионизация	26
1.6.4 Мембранная дистилляция	27
1.6.5 Жидкостно-жидкостные мембранные контакторы.....	28
1.6.6 Применение электродиализа с биполярными мембранами для безреагентного поддержания pH в контурах мембранного контактора.....	30
1.6.7 Электродиализное извлечение с одновременным концентрированием биогенных компонентов из сточных вод.....	32
1.7 Сравнительная оценка углеродного следа при применении традиционных и некоторых мембранных методов	35
1.8 Обоснование целей и задач исследования	38
ГЛАВА 2. МЕМБРАНЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ	43

2.1 Половолоконные газопроницаемые мембраны для ЖЖМК.....	43
2.2 Ионообменные мембраны для электромембранных модулей	43
2.3 Растворы.....	46
2.4 Методы исследования.....	49
2.4.1 Химический состав и структура	49
2.4.2 Транспортные характеристики	50
2.4.3 Поведение ионообменных мембран в наложенном электрическом поле.....	52
ГЛАВА 3. ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНЫЙ МЕМБРАННЫЙ КОНТАКТОР: МЕТОДИКА ОЦЕНКИ МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЫБОР ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АММИАЧНОГО АЗОТА	57
3.1 Принцип селективного извлечения аммиачного азота жидкостно-жидкостным мембранным контактором и проблемы, которые предстоит решить.....	57
3.2 Химический состав и структурные характеристики полволоконных мембран	58
3.3 Лабораторная установка и методика осуществления ЖЖМК процесса.....	64
3.3.1 Оборудование и условия проведения экспериментов	64
3.3.2 Оценка эмиссии аммиака в атмосферу.....	68
3.3.3 Оценка переноса ионов K^+ и воды через полволоконные газопроницаемые мембраны	69
3.4 Процедура расчета массообменных характеристик ЖЖМК	70
3.4.1 Ограничения общепринятого способа определения коэффициента массопереноса	70
3.4.2 Определение плотности потока NH_3 и общего коэффициента массопереноса	72
3.4.3 Определение количества перенесённого NH_3 по расходу кислоты и щёлочи в режиме рН-статирования	74
3.4.4 Проверка корректности предложенной методики определения коэффициента массопереноса	76
3.5 Влияние структуры полволоконных мембран на массообменные характеристики ЖЖМК	79

3.6 Влияние состава питающего и принимающего растворов на массообменные характеристики ЖЖМК	82
ГЛАВА 4. БЕЗРЕАГЕНТНАЯ КОРРЕКЦИЯ pH В ЩЕЛОЧНОМ КОНТУРЕ ЖЖМК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БМЭД	85
4.1 Принципы безреагентной генерации H^+ , OH^- ионов биполярными мембранами и проблемы, которые предстоит решить для адаптации этого процесса к аммонийсодержащим растворам.....	85
4.2 Выбор катионообменных мембран	88
4.3 Выбор биполярных мембран и конфигураций мембранных пакетов	90
4.3.1 Установка для исследования электрохимических и массообменных характеристик лабораторных электродиализаторов	90
4.3.2 Сравнительный анализ характеристик исследованных биполярных мембран	93
4.4 Результаты сопряжения ЖЖМК с БМЭД и оптимизация токового режима его эксплуатации.....	100
ГЛАВА 5. РЕКУПЕРАЦИЯ ФОСФАТОВ ИЗ РЕТЕНТАТОВ ЖЖМК+БМЭД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЫЧНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА	106
5.1 Принципы электродиализной переработки фосфатсодержащих ретентатов и проблемы, которые предстоит решить	106
5.2 Химический состав и транспортные характеристики исследованных анионообменных мембран.....	108
5.3 Характеристики анионообменных мембран в электрическом поле	113
5.3.1 Растворы NaCl	113
5.3.2 Растворы $Na_xH_{(3-x)}PO_4$	115
5.4 Влияние слабоосновных фиксированных групп на транспортные и электрохимические характеристики АОМ в фосфатсодержащих растворах	119
5.5 Электродиализная переработка фосфатсодержащих ретентатов с разными значениями pH	128
5.5.1 Ретентат питающего раствора ЖЖМК+БМЭД с pH 4,4	131
5.5.2 Ретентат питающего раствора ЖЖМК+БМЭД с pH 9,3	137
5.5.3 Ретентат фосфорсодержащего кислотного контура БМЭД с pH $2,0 \pm 0,1$	140

5.6 Предлагаемый комбинированный мембранный процесс для извлечения биогенных компонентов из сточных вод производства азотно-минеральных удобрений и его экологическая оценка	143
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	155

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АОМ – анионообменная мембрана.

БМЭД – электродиализ с биполярными мембранами.

БПМ – биполярная мембрана.

ВАХ – вольт-амперная характеристика.

ЖЖМК – жидкостно-жидкостный мембранный контактор.

ИК-НПВО – инфракрасная спектроскопия в режиме нарушенного полного внутреннего отражения.

ДК; КДВ – диссоциация кислоты; каталитическая диссоциация воды.

КО; КК – камера обессоливания; камера концентрирования.

КОМ – катионообменная мембрана.

МРР – малоугловое рентгеновское рассеяние.

НДТ – наилучшие доступные технологии.

ПВДФ – поливинилиденфторид.

ПВМ – половолоконная газопроницаемая мембрана.

ПДМС – полидиметилсилоксан.

ПП – полипропилен.

ПСФ (PSF) – полисульфон.

ПТФЭ – политетрафторэтилен.

ПЭ – полиэтилен.

ПЭИ – полиэфиримид.

СЭД – селектродиализ.

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия.

ЭД – электродиализ.

АЕР – предотвращённый потенциал эвтрофикации (англ. Avoided Eutrophication Potential).

CF – углеродный след.

CML – методика оценки воздействия на окружающую среду, используемая для расчёта потенциала эвтрофикации.

EF – коэффициент эмиссии.

FEP – потенциал эвтрофикации пресных вод (англ. Freshwater Eutrophication Potential).

GWP – потенциал глобального потепления (англ. Global Warming Potential).

LCA – оценка жизненного цикла (англ. Life Cycle Assessment).

NP; NPS – обозначения аммофоса и сульфоаммофоса соответственно.

SEC – удельные энергозатраты.

TAN – суммарный аммиачный азот в формах NH_3 и NH_4^+ .

C, c – концентрация компонента; единицы уточняются в соответствующей формуле.

n; m – количество вещества; масса.

i; I – плотность тока; сила тока.

i_{lim} ; i_{Cr} – предельная и критическая плотности тока.

j – плотность потока вещества; в отдельных расчётах главы 5 этим символом также обозначена плотность тока, что определяется единицей измерения.

k – общий коэффициент массопереноса.

S – площадь мембраны; S(P/Cl) – коэффициент изменения отношения остаточных долей фосфора и хлорида в камере обессоливания.

Q – объёмный расход; обменная ёмкость обозначается отдельно в характеристиках мембран.

W; V – в формулах массопереноса объём раствора; в энергетических формулах W – энергия, Вт·ч.

U; $\Delta\phi$; $\Delta\phi'$ – напряжение; измеренный скачок потенциала; приведённый скачок потенциала.

κ ; f_2 – удельная электропроводность; объёмная доля межгелевой фазы.

f; s – индексы питающего и принимающего растворов.

γ_i – степень извлечения компонента i из камеры обессоливания; рассчитывается по изменению количества вещества с учётом текущего объёма раствора.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Обеспечение продовольственной безопасности увеличивающегося населения Земли требует постоянного наращивания производства азотно-фосфорных удобрений. По оценке Международного энергетического агентства, опубликованной в 2021 году, на производство аммиака приходится около 2 % мирового конечного потребления энергии; прямые выбросы этого производства составляют около 450 млн т CO_2 в год. Производство каждой тонны фосфорной кислоты из природных минералов сопровождается выбросами до 1,4 кг CO_2 -экв. В некоторых сточных водах производства минеральных удобрений концентрации аммиачного азота могут достигать 3–6 г/л, а фосфатов – до 1 г/л. Попадая в гидросферу, эти вещества вызывают эвтрофикацию водоёмов, становясь одной из наиболее значимых угроз устойчивому функционированию природных водных экосистем. Вместе с тем, извлечение аммиачного азота и фосфатов в виде чистых солей из сточных вод позволило бы сократить на 15–20 % производство аммиака и фосфорной кислоты, существенно снизив антропогенную нагрузку на окружающую среду. Этот подход является основным принципом экономики замкнутых циклов по ценным веществам, необходимость перехода к которой закреплена в стратегических программах Российской Федерации. Сточные воды и жидкие отходы промышленных производств в них рассматриваются не как объект очистки, а как источник вторичных материальных ресурсов, подлежащих извлечению и повторному вовлечению в производственные циклы с минимальными вторичными выбросами, потреблением реагентов и электроэнергии. Реализация этих принципов на практике является актуальной задачей инженерной защиты водных экосистем.

Степень разработанности темы исследования. Анализ жизненного цикла (LCA) быстро развивающихся процессов нового поколения (Zhang Z., 2026) позволяет выделить жидкостно-жидкостные мембранные контакторы, ЖЖМК с газопроницаемыми полуволоконными мембранами, ПВМ, и электродиализ, ЭД, как наиболее эффективные и экологически целесообразные для извлечения аммиачного азота и фосфатов. Причем, только ЖЖМК обеспечивает селективное одностадийное извлечение аммиачного азота из многокомпонентных жидких сред с получением растворов чистых аммонийных солей (De Silva, 2026). Вместе с тем, в современном

виде реализация ЖЖМК предполагает непрерывное дозирование концентрированной щелочи и кислоты в питающий и принимающий растворы (Zhu, 2024). Результатом существенного потребления реагентов является высокий углеродный след, который достигает 2,3 кг CO₂-экв в расчете на 1 кг извлекаемого NH₄⁺ (Zhang Z., 2026). Эту проблему пытаются решить, используя безреагентную генерацию H⁺, OH⁻ ионов биполярными мембранами, БПМ (Guillen-Burrieza E., 2023). Однако электродиализ с биполярными мембранами, БМЭД, осуществляется при высоких плотностях тока (до 40 мА/см², Wц, 2025) с энергозатратами, которые достигают 4–8 кВт·ч·кг⁻¹, что эквивалентно углеродному следу 2,1–4,2 кг CO₂-экв/кг кислоты и щелочи (Al-Juboogi R.A., 2022). Систематические исследования влияния структурных характеристик ПВМ, БПМ и катионообменных мембран, КОМ, а также условий их эксплуатации на эффективность комбинированного процесса ЖЖМК+БМЭД пока, по-видимому, не проводились.

Традиционный электродиализ (ЭД) причислен к наилучшей доступной технологии (ИТС 2-2022) для переработки сточных вод российских производств азотно-фосфорных удобрений. Однако низкие выходы по току и высокие энергозатраты (Rotta, 2021), равнозначные увеличению углеродного следа, сдерживают его применение. Попытки использовать ЭД для извлечения фосфатов из ретентатов ЖЖМК+БМЭД для снижения потенциала эвтрофикации пресных водоемов получаемой воды нам не известны.

Таким образом, анализ состояния исследований показывает, что разработка комбинированного мембранного процесса ЖЖМК+БМЭД+ЭД может стать действенным элементом совершенствования инженерной защиты экосистем природных водоемов от антропогенных сбросов аммиачного азота и фосфатов. Однако пробелы в знаниях об оптимальных режимах эксплуатации отдельных мембранных модулей и о принципах обоснованного выбора мембран сдерживают практическую реализацию такого подхода, что и определило цель и задачи настоящего исследования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проекты №№ 21-19-00087 и 24-19-00451).

Целью исследования является разработка комбинированного мембранного процесса для предупреждения попадания в природные воды аммиачного азота и

фосфатов из сточных вод производства минеральных удобрений с возможностью последующей утилизации этих ценных веществ в производственных процессах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Проанализировать механизмы и степень воздействия аммиачного азота, фосфатов и их производных на окружающую среду, сравнить содержания этих веществ в различных сточных водах.

2. Оценить экологическую целесообразность и эффективность методов извлечения аммиачного азота и фосфатов для предотвращения антропогенного и техногенного воздействия на окружающую среду и выделить их достоинства и недостатки.

3. Разработать методику определения массообменных характеристик ЖЖМК, функционирующего в режиме непрерывного дозирования кислоты и щёлочи, в контурах питающего и принимающего растворов для поддержания заданных значений pH и обосновать выбор полуволоконных мембран, обеспечивающих высокий коэффициент массопереноса аммиака и селективность его извлечения из многокомпонентных растворов.

4. Обосновать оптимальную конфигурацию мембранного пакета и условия эксплуатации модуля БМЭД для безреагентной генерации гидроксид-ионов в комбинированной установке ЖЖМК+БМЭД с учетом электрохимических и транспортных характеристик ряда биполярных и катионообменных мембран.

5. Выявить механизм взаимодействия фосфатов с фиксированными группами анионообменных мембран и апробировать способы снижения углеродного следа при электродиализном извлечении фосфатов из ретентатов ЖЖМК+БМЭД процесса на финишной стадии переработки имитатов сточных вод, оценить экологическую целесообразность комбинированного мембранного процесса ЖЖМК+БМЭД+ЭД.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования послужили современные теоретические представления о влиянии аммиачного азота и фосфатов на окружающую среду, принципах инженерной защиты гидросферы от этих веществ, закономерностях переноса ионов и аммиака в мембранных и электромембранных системах. Экспериментальная часть работы выполнена с использованием комплекса современных физико-химических методов характеристики мембран: сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), малоуглового

рентгеновского рассеяния (МРР), ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Кроме того, применены апробированные методики и устройства для измерения краевых углов смачивания, электропроводности, диффузионной проницаемости, вольтамперометрии, хронопотенциометрии ионообменных мембран. Конструкции лабораторных модулей ЖЖМК, БМЭД и ЭД и условия их испытаний и сопряжения выбраны на основе анализа современных научно-технических источников. Эмпирическая база работы сформирована на основе экспериментальных данных, полученных на модельных растворах, имитирующих сточные воды производства азотно-фосфорных минеральных удобрений, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета.

Достоверность полученных результатов обеспечена воспроизводимостью экспериментальных данных, их статистической обработкой, а также согласованностью полученных закономерностей с современными теоретическими представлениями о процессах массопереноса в мембранных и электромембранных системах и с экспериментальными данными других авторов.

Научная новизна результатов исследования. Выявлено формирование «связанных частиц» между фосфатами и слабоосновными фиксированными группами анионообменных мембран, ухудшающих массообменных и электрохимических характеристик мембранных пакетов при электродиализном извлечении фосфатов. Показано, что модифицирование АОМ бифункциональным полиэлектролитом с четвертичными аммониевыми группами снижает негативное влияние этого явления при плотностях тока, близких к предельным.

Выявлена взаимосвязь между суммарной толщиной гидравлически непроницаемого скин-слоя и переходного слоя полисульфоновых ПВМ с их массообменными характеристиками. Предложен критерий отбора и продемонстрирована применимость полуволоконных мембран из полисульфона для одностадийного селективного ЖЖМК извлечения аммиачного азота из многокомпонентных растворов.

Обоснована необходимость учета изменяющихся объёмов питающего и принимающего растворов в контурах ЖЖМК, предложен способ корректного определения общего коэффициента массопереноса NH_3 в контурах ЖЖМК, эксплуатируемых при дозировании в них кислоты и щелочи.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении взаимосвязи между структурными параметрами полисульфоновых ПВМ (толщиной скин-слоя и переходного слоя) и общим коэффициентом массопереноса аммиака в ЖЖМК; в выявлении влияния характеристик КОМ на взаимную диффузию катионов калия и аммония и факторов, определяющих эффективность безреагентной коррекции pH в БМЭД; в раскрытии механизма формирования «связанных частиц» между фосфатами и слабоосновными фиксированными группами АОМ, в апробации способов снижения негативного влияния этого явления на электродиализное извлечение фосфатов, а также в обосновании необходимости комбинирования ЖЖМК, БМЭД и ЭД для увеличения экологической целесообразности переработанных сточных вод с применением мембранных процессов.

Практическая значимость работы заключается в разработке и апробации комбинированной экспериментальной установки, включающей ЖЖМК, БМЭД и ЭД модули для малореагентного извлечения аммиачного азота и фосфатов из имитатов предподготовленных сточных вод производства азотно-фосфорных удобрений с получением растворов чистой аммонийной соли и сконцентрированных фосфатов.

Выявлены биполярные и катионообменные мембраны, а также оптимальный токовый режим, применение которых в БМЭД с двухкамерной элементарной ячейкой снижает потери аммиачного азота и обеспечивает непрерывную коррекцию pH питающего раствора ЖЖМК в сопряженном мембранном процессе ЖЖМК+БМЭД.

Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования очистных сооружений производств минеральных удобрений и фармацевтической промышленности, а также при переработке муниципальных и животноводческих сточных вод.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Результаты комплексной оценки влияния аммиачного азота и фосфатов на эвтрофикацию водных систем и анализа традиционных и наилучших доступных технологий рекуперации этих веществ из различных сточных вод.

2. Алгоритм оценки пригодности ПВМ для эффективного селективного извлечения аммиачного азота из многокомпонентных растворов и расчёта массообменных характеристик ЖЖМК с учётом изменяющегося объёма питающего и принимающего растворов.

3. Результаты экспериментального исследования взаимосвязи «структура –

массообменные характеристики» ПВМ из полисульфона и их влияния на параметры эффективности селективного извлечения аммиачного азота с использованием ЖЖМК при различных составах электролитов в питающем и принимающем растворах.

4. Оптимизация мембранного пакета БМЭД и условий его эксплуатации для безреагентной корректировки pH питающего раствора ЖЖМК с учётом результатов исследования структурных, транспортных и электрохимических характеристик биполярных и катионообменных мембран в растворах, содержащих K^+ , NH_4^+ , NH_3 , Cl^- , $H_xPO_4^{(3-x)}$ и OH^- .

5. Приёмы повышения рекуперации фосфатов и снижения углеродного следа при электродиализной переработке ретентатов ЖЖМК+БМЭД или кислотного контура БМЭД, разработанные на основе изучения механизмов взаимодействия фиксированных групп анионообменных мембран с анионами фосфорной кислоты.

Апробация результатов. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Международной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes», ITIM (Сочи, 2023, 2025, 2026); XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Сириус, 2024); Всероссийской научной конференции с международным участием «Мембраны-2025» (Минск, 2025); 8-й Конференции с международным участием «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твёрдого тела», ФПИТТ (Черноголовка, 2026).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе: 4 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных, а также 7 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Азот и фосфор в биосфере: два элемента, определяющие продовольственную безопасность человечества и устойчивость экосистем

Азот и фосфор занимают особое место среди химических элементов, вовлечённых в хозяйственную деятельность человека. С одной стороны, это незаменимые элементы питания растений: без их постоянного привнесения в почву современное сельское хозяйство физически не способно прокормить растущее население планеты. С другой стороны, именно эти два элемента человек вовлёл в глобальный круговорот в масштабах, далеко превосходящих естественные потоки (рисунок 1).

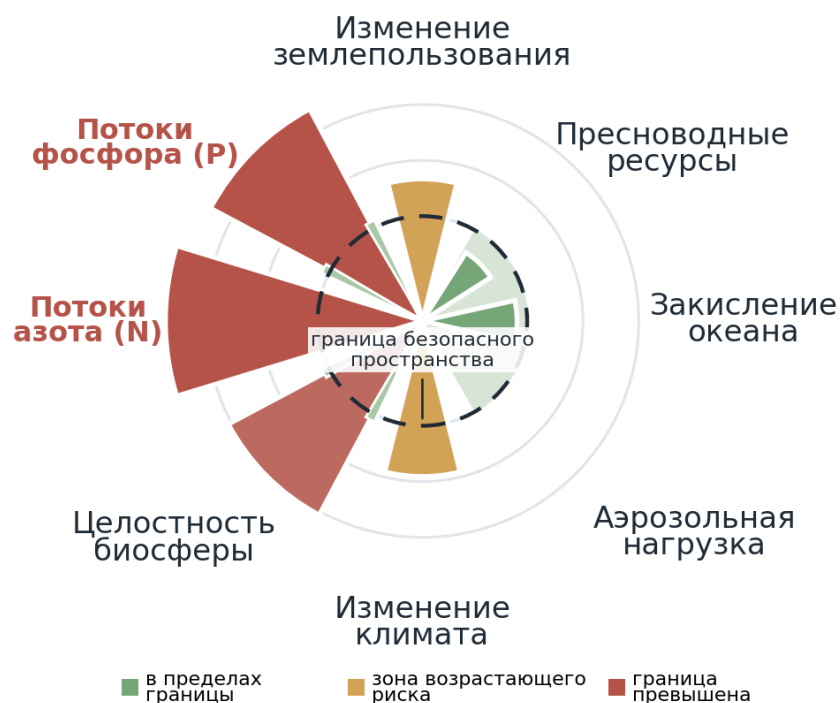


Рисунок 1 – Оценка основных экологических рисков безопасного существования человечества согласно концепции планетарных границ. Адаптирован из [1]

Последствия этого вмешательства проявляются на уровне всей биосферы. Масштаб вмешательства принято оценивать в рамках концепции планетарных границ — совокупности критических порогов антропогенного воздействия, за которыми устойчивость биосферы оказывается под угрозой. Согласно широко цитируемой работе Steffen с соавторами, опубликованной в журнале Science [1], именно нарушение биогеохимических потоков азота и фосфора относится к числу тех немногих планетарных границ, которые человечество уже превысило, — наряду с изменением климата и утратой

биоразнообразия. Это принципиально отличает проблему биогенных элементов от многих других экологических проблем: речь идёт не о локальном загрязнении, а о глобальном нарушении фундаментального биогеохимического цикла [2]. Действительно, природный круговорот азота на протяжении миллиардов лет опирался на биологическую азотфиксацию, скорость которой ограничена и относительно стабильна. Изобретение в начале XX века процесса Габера–Боша – каталитического синтеза аммиака из атмосферного азота и водорода – позволило человеку связывать азот в промышленных масштабах, что стало одной из главных причин демографического роста XX века [3], но одновременно удвоило глобальный поток связанного азота, поступающего в биосферу.

Около 80% производимого аммиака используется для получения минеральных удобрений.

1.2 Производство минеральных удобрений: масштабы, энергоёмкость и углеродный след

Мировое производство минеральных удобрений исчисляется сотнями миллионов тонн в год и продолжает расти вслед за ростом населения и потребностей сельского хозяйства. Россия входит в число мировых лидеров по выпуску и азотных и фосфорных удобрений [4], что делает проблему сточных вод этой отрасли особенно актуальной для отечественной экологии.

Заметим, что процесс Габера–Боша исключительно энергоёмок. Энергоёмкость синтеза аммиака существенно зависит от технологического уклада конкретного производства, поэтому её следует рассматривать дифференцированно, а не единым широким диапазоном. Термодинамический минимум затрат энергии на синтез аммиака составляет около 20–22 ГДж на тонну NH_3 . Наиболее совершенные современные установки, построенные по принципам наилучших доступных технологий (НДТ) и работающие на природном газе, приближаются к этому пределу, расходуя порядка 28 ГДж на тонну аммиака. Среднемировой уровень с учётом установок разного возраста заметно выше и оценивается примерно в 36 ГДж/т, а устаревшие производства, а также заводы, использующие в качестве сырья не природный газ, а уголь (характерные, например, для ряда предприятий Китая), потребляют до 40–46 ГДж/т. Таким образом, для лучших заводов, использующих природный газ, удельные затраты составляют около 8 кВт·ч на килограмм аммиака, тогда как для устаревших и угольных производств они

могут превышать 12 кВт·ч/кг – величину, сопоставимую с суточным потреблением электроэнергии среднего европейского домохозяйства в расчёте на каждый килограмм продукта. На долю производства аммиака приходится порядка 1–2% мирового потребления энергии и около 3–5% мирового потребления природного газа [3] (рисунок 2).

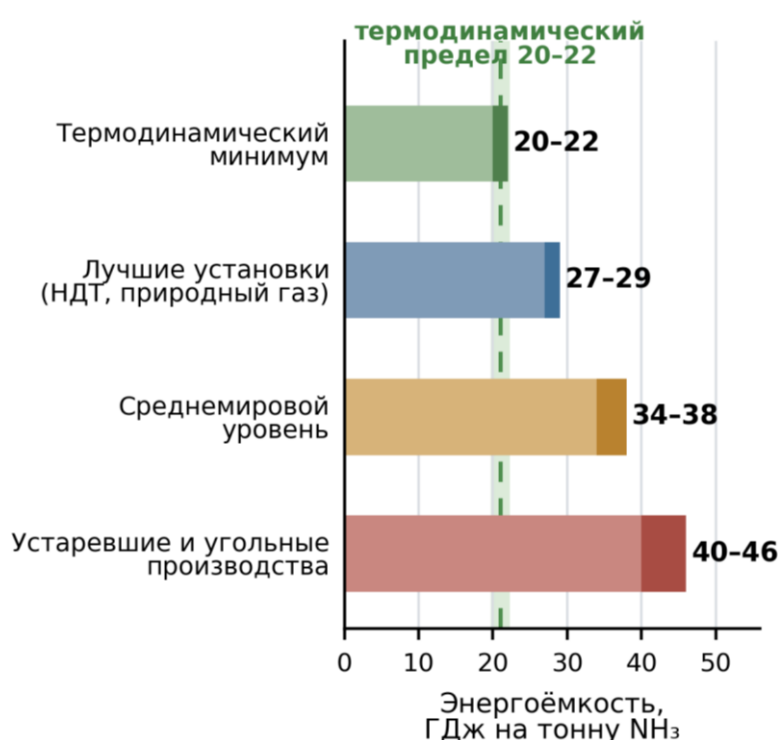


Рисунок 2 – Удельная энергоёмкость синтеза аммиака с использованием процесса Габера–Боша для производств разного технологического уровня. Составлен автором по данным [3]. Пунктиром обозначен термодинамический минимум затрат энергии на синтез аммиака

Не менее значим и углеродный след: производство одной тонны аммиака традиционным способом сопровождается выбросом примерно 1,6–2,2 тонны диоксида углерода, при этом прямые выбросы мирового производства аммиака, по оценке IEA 2021 года, составляют около 450 млн т CO₂ в год [5]. Это означает, что каждый килограмм связанного азота, безвозвратно теряемый со сточными водами, – это не только прямой экологический ущерб для водного объекта-приёмника, но и напрасно израсходованная энергия и напрасно эмитированный в атмосферу углекислый газ, который во многом влияет на изменение климата. Именно двойственный – ресурсный и климатический характер потерь азота служит важнейшим экономическим и экологическим аргументом в пользу технологий, возвращающих биогенные элементы в производственный цикл, а не

разрушающих их.

В случае фосфора, который зачастую содержат наиболее востребованные удобрения, к энергетическому и климатическому аргументам добавляется ресурсный. В отличие от азота, запасы которого в атмосфере практически неисчерпаемы, фосфор добывается из ограниченных месторождений фосфоритов, и его источники не имеют промышленно доступной альтернативы. Поэтому безвозвратная потеря фосфора со сточными водами представляет собой утрату не возобновляемого ресурса, что дополнительно обосновывает необходимость его извлечения и рецикла.

Масштаб потерь биогенных элементов со сточными водами огромен. По обобщённым оценкам, приведённым в обзоре Sniatala с соавторами [6], с жидкими отходами ежегодно теряется порядка 22 млн тонн азота и около 1,3 млн тонн фосфора. При этом, по данным того же и смежных источников, приблизительно 30% всего промышленно связанного азота удобрений в конечном счёте оказывается в хозяйственно-бытовых и промышленных стоках. На повторное удаление этого азота из стоков традиционными методами затрачивается дополнительно 3–4 кВт·ч на килограмм азота. Это энергия, расходуемая уже вторично, поверх затрат на первичную фиксацию азота в процессе Габера–Боша (около 12 кВт·ч на кг азота в пересчёте на $\text{NH}_3\text{--N}$). Возврат хотя бы части этих потоков в производственный цикл способен покрыть заметную долю мировой потребности в удобрениях [7]. По оценкам, сделанным в исследованиях, рекуперация биогенных элементов только из осадков сточных вод могла бы компенсировать порядка 13% мирового спроса на минеральные удобрения.

1.3 Сточные воды производства минеральных удобрений и другие источники биогенного загрязнения

Биогенные элементы поступают в водные объекты из множества источников, которые принято разделять на точечные (сбросы промышленных предприятий, очистных сооружений, животноводческих комплексов) и рассредоточенные (сельскохозяйственный сток с полей) [8]. Концентрации аммиачного азота в стоках разного происхождения различаются на порядки: если городские сточные воды (таблица 1) содержат, как правило, порядка 30 мг аммиачного азота на литр [9], то в отдельных потоках – например, в фильтрате после анаэробного сбраживания навоза [10] (таблица 2) или в человеческой моче – его концентрация достигает нескольких граммов на литр [11].

Таблица 1. Типовой состав неочищенных муниципальных (хозяйственно-бытовых) сточных вод [9]

Показатель	Слабые	Средние	Сильные
pH	6,5–8,4	6,5–8,4	6,5–8,4
ХПК, мг O ₂ /л	250	500	1000
БПК ₅ , мг O ₂ /л	100	200	300
Взвешенные вещества	100	200	350
Общий азот (N), мг/л	20	40	85
Аммиачный азот (NH ₄ ⁺ /NH ₃ -N), мг/л	12	25	50
Органический азот, мг/л	8	15	35
Нитраты (NO ₃ ⁻ -N), мг/л	0	0	0
Общий фосфор (P), мг/л	4	8	15
Минеральный фосфор (PO ₄ -P), мг/л	3	5	10

Таблица 2. Состав жидкой фракции дигестата животноводческих сточных вод после анаэробного сбраживания [10]

Показатель	Диапазон
pH	7,3–9,0
ХПК мг O ₂ /л	10000–80000
Общий азот, мг/л	1500–6500
Аммиачный азот (NH ₄ ⁺ /NH ₃ -N), мг/л	700–5000
Общий фосфор, мг/л	80–3000
Фосфаты (PO ₄ ³⁻), мг/л	0–2100
Калий (K ⁺), мг/л	1100–5500
Взвешенные вещества, мг/л	10000–80000

Сточные воды производства азотных удобрений обогащены аммиачным азотом [12], но практически не содержат фосфатов (таблица 3). Сточные воды фосфорной кислоты и фосфорных удобрений, напротив, обогащены фосфатами [13], но не содержат аммиачного азота (таблица 3). Сточные воды производства азотно-фосфорных минеральных удобрений выделяются на этом фоне особенно высокими концентрациями обоих биогенных элементов одновременно (таблица 4): содержание аммиачного азота в них может достигать нескольких граммов на литр, а фосфатов – до одного-двух граммов на литр в пересчёте на фосфор, что на один-два порядка превышает уровни, характерные для муниципальных стоков. В открытой литературе детальные данные непосредственно для производств аммофоса (NP) и сульфоаммофоса (NPS) представлены ограниченно.

Таблица 3. Основной состав сточных вод производства азотных и фосфорных минеральных удобрений [12–15]

Показатель	Азотные удобрения	Фосфорные удобрения
pH	7–11	0,8–3
ХПК, мг O ₂ /л	50–140000	низкая биоразлагаемость
Аммиачный азот (NH ₄ ⁺ /NH ₃ –N), мг/л	5000–7000	до 3400
Нитраты (NO ₃ [–] –N), мг/л	до 6600	–
Фосфаты / общий P, мг/л	низкое	10000–20000
Фтор (F [–]), мг/л	–	150–1200
Сульфаты (SO ₄ ^{2–}), мг/л	–	до 9000

*Прочерк означает отсутствие типичных данных по показателю.

Таблица 4. Опубликованные данные о составе сточных вод предприятий по производству комплексных и фосфорных минеральных удобрений

Тип сточной воды	pH	NH ₄ ⁺ , мг/л	NO ₃ [–] , мг/л	Фосфаты, мг/л	SO ₄ ^{2–} , мг/л	Ca ²⁺ , мг/л
Сточные воды предприятия по производству минеральных удобрений	8,5 ± 0,2*	2558	н/д	9815 (PO ₄ ^{3–})	н/д	н/д
Оборотная вода гипсового пруда фосфорного производства	1,0–1,8	0–100	0–100	6000–12000 (P ₂ O ₅)	2000–4000	350–1200

* Значение pH 8,5 ± 0,2 поддерживали добавлением NaOH при проведении кристаллизации.

Источники: [14, 16].

Одновременно такие стоки содержат сопутствующие минеральные соли – хлориды и сульфаты калия и натрия [17]. Их присутствие существенно осложняет избирательное извлечение целевых компонентов и предъявляет повышенные требования к селективности применяемых технологий. Именно сочетание высоких концентраций, многокомпонентности и потенциальной товарной ценности извлекаемых веществ делает сточные воды этой отрасли одновременно и опасным источником загрязнения, и привлекательным вторичным сырьём.

Существенная разница в концентрациях аммиачного азота и фосфора во многом определяет выбор технологии извлечения. Из разбавленных муниципальных стоков прямая рекуперация биогенных элементов является нецелесообразной, тогда как потоки дигестата и производства удобрений с их высокими концентрациями становятся технологически привлекательны.

Таким образом, сточные дигестаты, образующиеся после анаэробного сбраживания животноводческих стоков и сточные воды производства азотно-фосфорных удобрений являются наиболее привлекательным объектом для извлечения аммиачного азота и фосфора с целью их возвращения в производство.

1.4 Эвтрофикация и токсическое действие: механизмы экологического ущерба

Поступление избыточных количеств азота и фосфора в поверхностные водные объекты запускает процесс эвтрофикации – прогрессирующего обогащения воды биогенными элементами, нарушающего естественный баланс водной экосистемы [2, 8, 18, 19]. Механизм ущерба хорошо изучен и универсален для водоёмов самого разного масштаба – от небольших прудов до обширных морских акваторий.

Поскольку азот и фосфор чаще всего выступают лимитирующими элементами роста водорослей и цианобактерий, даже относительно небольшое повышение их концентрации снимает это ограничение и вызывает бурное развитие фитопланктона – так называемое «цветение» воды. Разрастание водорослей снижает прозрачность воды, ухудшая условия фотосинтеза для донной растительности. Отмирающая биомасса водорослей опускается на дно, где разлагается аэробными микроорганизмами, потребляющими растворённый кислород. При достаточной интенсивности этого процесса и при стратификации водной толщи (когда более лёгкая тёплая вода сверху препятствует перемешиванию с придонными слоями) в придонных горизонтах формируются зоны кислородного дефицита – гипоксии (при содержании растворённого кислорода ниже 2 мг/л) и в предельном случае аноксии (рисунок 3). Наиболее наглядным примером масштаба этого явления служит ежегодно формирующаяся «мёртвая зона» в северной части Мексиканского залива у устья реки Миссисипи, площадь которой в отдельные годы достигает тысяч квадратных километров и в пределах которой гибнут практически все кислород зависимые морские организмы. Причиной формирования этой зоны служит вынос азота и фосфора со стоком сельскохозяйственных районов бассейна Миссисипи, который вырос в несколько раз за последнее столетие.



Рисунок 3 – Механизм эвтрофикации и формирования зоны кислородного дефицита («мёртвой зоны»). Составлен автором по данным [2, 19]

Классический мета-анализ [19], впервые систематизировавший это явление, насчитывал около 400–500 таких зон; более поздние обобщения существенно повысили их количество. Так, по данным обзоров последних лет, число прибрежных участков с зарегистрированной гипоксией превысило 700 [20], а их суммарная площадь оценивается сотнями тысяч квадратных километров. Причём количество таких зон удваивается примерно каждые десять лет. Одновременно фиксируется снижение общего содержания кислорода в открытом океане на 1–2% за период с середины XX века [21]. Этот рост напрямую связан с увеличением мирового применения азотных и фосфорных удобрений (более чем семикратным по азоту и более чем трёхкратным по фосфору за 1960–1990 годы). Гипоксия ведёт к массовой гибели рыб и донных организмов, утрате биоразнообразия, нарушению пищевых цепей и, как следствие, к экономическому ущербу для рыболовства. Дополнительным следствием разложения биомассы в бескислородных условиях является образование парниковых газов – метана и закиси азота, что связывает проблему эвтрофикации с проблемой изменения климата [22].

Помимо опосредованного (через кислородный дефицит) ущерба, аммиачный азот обладает и прямым токсическим действием. Его неионизированная форма –

молекулярный аммиак NH_3 токсична для гидробионтов даже при относительно невысоких концентрациях, поражая жаберный эпителий рыб и нарушая их азотистый обмен. В соответствии с равновесием протолиза [23] соотношение токсичной (NH_3) и малотоксичной (NH_4^+) форм аммиачного азота (TAN) определяется значением pH и температурой воды. Поэтому при защелачивании принимающего водного объекта токсичность аммонийсодержащего стока возрастает.

1.5 Традиционные технологии удаления биогенных веществ из стоков

Исторически технологии обращения с биогенными веществами в сточных водах развивались в парадигме «удаления» – то есть перевода азота и фосфора в форму, безопасную для сброса, без цели их последующего использования. Рассмотрим основные из этих технологий с точки зрения их возможностей и принципиальных ограничений.

1.5.1 Биологическая нитрификация–денитрификация

Наиболее распространённый в мировой практике способ удаления аммонийного азота из коммунальных и части промышленных сточных вод биологическая нитрификация-денитрификация [24]. На первой стадии автотрофные нитрифицирующие бактерии окисляют аммонийный азот последовательно до нитритов и нитратов. На второй стадии гетеротрофные денитрифицирующие микроорганизмы в бескислородных (анаэробных) условиях восстанавливают нитраты до газообразного молекулярного азота N_2 , удаляемого в атмосферу. Метод хорошо отработан, относительно дешёв [25] и не требует дорогих реагентов, что и обеспечило его широкое распространение.

Применительно к высококонцентрированным стокам производства минеральных удобрений биологический метод обладает рядом принципиальных ограничений. Во-первых, высокие концентрации аммиачного азота (единицы граммов на литр) токсичны для нитрифицирующих микроорганизмов, что делает прямую биологическую очистку таких стоков затруднительной или невозможной без предварительного разбавления. Во-вторых, процесс чувствителен к колебаниям температуры, pH и присутствию сопутствующих солей. Он требует значительных объёмов сооружений и продолжительного времени пребывания в них стока. В-третьих, и это принципиально с точки зрения экономики замкнутых циклов, конечным продуктом процесса является

безвозвратно теряемый в атмосферу газообразный азот, а не товарная форма, пригодная для повторного использования. Поэтому ценность энергии, затраченной на промышленную фиксацию этого азота, полностью утрачивается. Наконец, побочным продуктом неполной денитрификации является закись азота N_2O – мощный парниковый газ, который одновременно разрушает стратосферный озон [26]. Это обстоятельство придаёт рассматриваемому биологическому методу собственный, не всегда учитываемый негативный экологический след.

1.5.2 Осаждение струвита

Среди физико-химических методов, ориентированных именно на извлечение (а не разрушение) биогенных элементов, наиболее известным является метод осаждения струвита [27] труднорастворимого двойного фосфата магния и аммония $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Достоинство метода в том, что он одновременно удаляет из раствора и фосфаты, и часть аммонийного азота. Причём, образующийся осадок представляет собой медленнодействующее удобрение, то есть товарный продукт. По данным систематического обзора, обобщившего результаты нескольких десятков исследований, эффективность осаждения струвита существенно зависит от двух ключевых параметров: значения pH и мольного отношения $Mg:PO_4$. Наилучшие результаты достигаются при pH около 9,5 (зависимость эффективности от pH имеет колоколообразную форму с максимумом в этой области) и при отношении $Mg:PO_4$ не ниже 1:1. Причём увеличение этого отношения вплоть до 4:1 способствует росту полноты осаждения струвита [28].

Вместе с тем, метод обладает существенными ограничениями [29]: он требует точного дозирования солей магния (которого в исходном стоке, как правило, недостаточно), чувствителен к соотношению концентраций $Mg:N:P$; качество образующегося осадка нередко страдает от загрязнения сопутствующими примесями, что снижает его товарную ценность. Кроме того, если целью является именно селективное извлечение аммонийного азота, осаждение струвита оказывается малоэффективным при недостатке в стоке фосфатов или магния.

1.5.3 Отдувка (стриппинг) аммиака

Отдувка аммиака (ammonia stripping) [30] основана на переводе аммиачного азота

в летучую молекулярную форму NH_3 путём подщелачивания и повышения температуры раствора с последующим удалением аммиака током воздуха или пара и его улавливанием в абсорбере кислотой. Метод эффективен для высококонцентрированных стоков и, в отличие от биологической денитрификации, позволяет получить товарный продукт – раствор аммонийной соли. Однако он сопряжён со значительным расходом реагентов на подщелачивание, существенными энергозатратами (особенно при использовании пара) и необходимостью тщательной очистки отходящих газов во избежание вторичного загрязнения атмосферы. Как показывает систематический анализ литературы, эффективность этого метода, как и осаждения струвита, сильно зависит от условий проведения процесса, прежде всего от pH и температуры.

Помимо наиболее популярных методов (разделы 1.5.1 – 1.5.3), для извлечения биогенных веществ применяют адсорбцию на природных и синтетических сорбентах, ионный обмен и реагентную коагуляцию-осаждение фосфатов в форме труднорастворимых фосфатов кальция [6].

1.5.4 Общие ограничения традиционных методов

Анализ обширного массива публикаций (более трёхсот исследований за период с середины 1980-х по начало 2020-х годов), обзор которых дан в [6], приводит к следующему выводу. Ни один из отдельно взятых традиционных методов не способен эффективно и универсально извлекать все целевые макроэлементы из жидких отходов. Каждый метод имеет свою узкую область эффективности, свои ограничения по составу стока и, как правило, генерирует те или иные вторичные отходы.

Обобщая, можно выделить черту, характерную для большинства традиционных методов: они разрабатывались в логике обезвреживания стока перед сбросом, а не в логике извлечения ресурса. Как следствие, традиционные методы либо разрушают ценный биогенный элемент (биологическая денитрификация), либо переводят его в форму умеренной товарной ценности при значительных реагентных и энергетических затратах и с образованием вторичных отходов. Именно ограничения традиционных методов стимулировали развитие принципиально иного класса мембранных технологий, ориентированных на избирательное извлечение и концентрирование биогенных веществ с сохранением их товарной ценности.

1.6 Мембранные процессы и устройства для переработки сточных вод, содержащих биогенные элементы

1.6.1 Мембранные биореакторы и топливные элементы

Круг мембранных процессов, которые пригодны для извлечения аммиачного азота и/или фосфатов чрезвычайно широк. Прежде всего, это мембранные биореакторы [31] и мембранные биохимические топливные элементы [32], в которых биохимическая переработка сточных вод совмещена с удалением целевых продуктов (аммиачного азота и фосфатов) с использованием ионообменных, микро- и ультрафильтрационных или газопроницаемых мембран. Достоинствами этих методов является высокая стабильность процесса и снижение площади очистных сооружений на 40-60% по сравнению с традиционными методами. Недостатком является ограниченный срок мембран из-за их засорения (фаулинга) органическими веществами и высокие затраты на их очистку и замену. Эти методы хорошо зарекомендовали себя применительно к муниципальным сточным водам и стокам животноводческих производств. Однако их использование для переработки высокоминерализованных сточных вод азотно-фосфатных производств, в которых отсутствует органическая компонента, является неприемлемым.

1.6.2 Диализ

Процесс диализа осуществляется под действием градиента концентраций целевого компонента в питающем и принимающем растворе, которые разделяет ионообменная мембрана. Например, в варианте доннановского диализа катион аммония диффундирует из питающего раствора в принимающий через КОМ. При этом встречное движение эквивалентного количества ионов-носителей (Na^+ или H^+) обеспечивает электронейтральность системы, а коионы не проникают в мембранную фазу вследствие эффекта доннановского исключения [33]. Степень извлечения аммиачного азота при доннановском диализе превышает 80 % даже в присутствии значительных количеств конкурирующих катионов [34]. Метод пригоден и для извлечения анионов ортофосфорной кислоты [35]. В этом случае используют анионообменные мембраны.

Диализ является относительно дешёвым, простым в эксплуатации и наименее энергоёмким в сравнении с другими мембранными методами. Однако он не позволяет

разделить близкие по коэффициентам диффузии ионы K^+ и NH_4^+ . Кроме того, для достижения полного извлечения необходим непрерывный отвод целевого иона из принимающего раствора, а относительно низкая скорость массопереноса обуславливает потребность в значительных площадях мембран. Поэтому в последние годы диализ всё чаще используют в качестве первой ступени гибридных процессов. Например, при сочетании доннановского диализа с осмотической дистилляцией, в которой щелочной раствор – отход производства – использован для конверсии NH_4^+ в NH_3 , достигнуты потоки аммонийного азота 16,8 и 169 г $N \cdot m^{-2} \cdot cут^{-1}$ при удельных энергозатратах 8,38 и 2,06 кВт·ч на кг азота соответственно [36]. Комбинирование диализа с жидкостно-жидкостным мембранным контактором при извлечении аммиачного азота позволяет снизить расход щёлочи на 32,7 % и кислоты на 34,9 % по сравнению с контактором без предварительной диализной обработки [37]. При сочетании диализа с электродиализом достигается извлечение 83 % аммиачного азота при энергозатратах 9,7 кВт·ч на кг азота [38]. Вместе с тем многотоннажность сточных вод азотно-фосфорных производств ставит под сомнение целесообразность применения диализа для извлечения из них ценных компонентов.

1.6.3 Ёмкостная деионизация

Ёмкостная деионизация [39] основана на электросорбции ионов в двойном электрическом слое пористых углеродных электродов, обладающих высокой удельной поверхностью, при подаче напряжения 0,2–1,5 В. В фазе разряда электродов происходит десорбция ионов с образованием концентрата. Размещение катионо- и анионообменных мембран перед электродами предотвращает перенос к ним коионов, существенно повышая эффективность использования электрического поля. Для селективного извлечения аммиачного азота используют локальное подщелачивание раствора у катода [40], допированного афинными к аммиачному азоту веществами.

Удельные энергозатраты на извлечение аммиачного азота из сточных вод методом ёмкостной деионизации варьируются от 0,45 до 21,7 кВт·ч на кг азота. Результаты для разных электродных материалов следует рассматривать отдельно: проточные электроды на основе Na-цеолита изучены в работе [41], тогда как для электродов $Ti_3C_2T_x$ MXene сообщается об удалении около 60 % ионов и энергозатратах $0,45 \pm 0,01$ кВт·ч·кг⁻¹ в нормировке авторов [42]. В последние годы проточную ёмкостную деионизацию

используют для предконцентрирования аммиачного азота и фосфатов перед осаждением струвита [43]. Например [43], при использовании электродов состава $Mg(OH)_2$ /биочар достигнуто одновременное извлечение 64,6 % аммиачного азота и 87,3 % фосфатов.

Метод наиболее эффективен применительно к разбавленным сточным водам. Его недостатками являются фаулинг, низкая сорбционная ёмкость и ограниченный ресурс электродов, а также конкуренция ионов натрия и калия, обладающих близким к аммонии радиусом гидратированного иона. Поэтому применение ёмкостной деионизации для переработки высокоминерализованных сточных вод производства минеральных удобрений не является целесообразным.

1.6.4 Мембранная дистилляция

Движущей силой мембранной дистилляции служит разность парциальных давлений пара по обе стороны гидрофобной пористой мембраны (из политетрафторэтилена, полипропилена или поливинилиденфторида), создаваемая температурным градиентом между питающим и принимающим растворами [44]. Мембрана не смачивается жидкостью, поэтому через её поры проходит только пар – вода и летучий аммиак, образующийся при подщелачивании питающего раствора до pH выше 9. Нелетучие компоненты, включая фосфаты и соли, полностью задерживаются и концентрируются в питающем растворе. Этот метод всё шире применяется в настоящее время [44], особенно в тех случаях, если поблизости имеются источники бросового тепла.

Мембранная дистилляция позволяет достичь степени извлечения аммиачного азота 85–98 % и получать концентрат с содержанием азота до 26 г/л. При соответствующем выборе температуры в принимающем растворе можно достичь кристаллизации сульфата аммония. Например [45], при непрерывной трёхмесячной эксплуатации пилотной установки с площадью мембран 14,5 м² достигнуто извлечение 90 % аммиачного азота в виде раствора сульфата аммония. При температуре питающего раствора 38 °С и pH 8,7 удельный расход тепловой энергии составил 13,6 кВт·ч на кг извлеченного азота. При утилизации бросового или солнечного тепла [46] эквивалентные электрические затраты можно снизить до значений ниже 0,5 кВт·ч на кг азота.

Достоинством метода является возможность прямого селективного извлечения аммиачного азота из многокомпонентных растворов. Ограничения метода обусловлены фаулингом мембран органическими веществами и минеральными осадками, а также

температурной поляризацией, снижающей эффективность процесса. Недостатком является необходимость предварительного подщелачивания питающего раствора, что требует высокого расхода химических реагентов. Этот метод является перспективным для переработки сточных вод азотно-фосфорных удобрений, но является экономически целесообразным только в случае наличия источников бросового тепла.

1.6.5 Жидкостно-жидкостные мембранные контакторы

Наибольший интерес научного сообщества вызывает разработка и применение жидкостно-жидкостных мембранных контакторов [44]. Несмотря на то, что принципы функционирования жидкостно-жидкостных контакторов были известны, начиная с 90-х годов XX века, лавинообразный рост посвященных им публикаций начался не более 5 лет назад. Систематический анализ более пятисот публикаций по мембранным технологиям извлечения азота, сделанный в обзоре [47] подтверждает растущий интерес именно к этому направлению как к энергетически привлекательной альтернативе традиционным методам.

Принцип функционирования жидкостно-жидкостного мембранного контактора (ЖЖМК; англ. liquid–liquid membrane contactor) основан на протолитическом равновесии $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$. При подщелачивании питающего раствора равновесие смещается в сторону образования электронейтральной молекулы NH_3 , которая способна диффундировать через поры гидрофобной газопроницаемой мембраны, тогда как гидратированные ионы через неё практически не проходят. Пройдя мембрану, NH_3 поглощается кислым принимающим раствором, где вновь протонируется до NH_4^+ , необратимо фиксируясь в форме соответствующей соли. Тем самым достигается одновременно и извлечение, и концентрирование аммиачного азота в форме товарного продукта высокой чистоты. Движущей силой процесса является давление пара или градиент концентраций аммиака [48]. На внешней поверхности ПВМ находится плотный гидрофобный скин-слой полимера. Он препятствует переносу жидкой воды и гидратированных катионов и анионов, например, K^+ , Cl^- , $\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4^{x-}$, но не является препятствием для NH_3 , перенос которого, в основном, идет по механизму растворение-диффузия в материале полимера [49].

Процесс, реализуемый в ЖЖМК, не требует затрат тепловой энергии на испарение воды, как, например, в мембранной дистилляции, и может вестись при комнатной

температуре [48]. По сравнению с отдувкой аммиака в токе воздуха, мембранный контактор, который, как правило, содержит пучок полуволоконных газопроницаемых мембран, обеспечивает на порядки большую площадь контакта фаз при существенно меньшем объеме оборудования, что исключает прямой контакт питающего и принимающего растворов, снижая загрязнение получаемого продукта.

Эффективность извлечения аммиачного азота с использованием ЖЖМК зависит от многих факторов, которые детально обсуждены в работах [48, 50, 51]. Исследователи обращают особое внимание на скорости протока, pH, температуру и компонентный состав питающего и принимающего раствора. Чаще всего для селективного извлечения аммонийного азота используют коммерческие ЖЖМК [52], которые изначально предназначались для более разработанного процесса извлечения CO₂ [49]. Коммерчески доступные гидрофобные мембранные материалы, включая поливинилиденфторид (ПВДФ), полипропилен (ПП), политетрафторэтилен (ПТФЭ), полидиметилсилоксан (ПДМС) и полиэтилен (ПЭ), являются наиболее популярными для селективного извлечения аммиачного азота из многокомпонентных растворов [44]. Как правило, в опубликованных исследованиях рабочая площадь мембран в ЖЖМК является избыточно высокой в сравнении с содержанием аммиачного азота в перерабатываемом объеме питающего раствора, и это обеспечивает практически полное извлечение NH₃ в течение короткого времени независимо от химической природы и строения полуволоконных мембран. Вместе с тем, из исследований в области мембранных контакторов типа газ-газ или газ-жидкость известно [49], что транспорт газа в ПВМ критически зависит от взаимодействия газа и полимера, а также от микропористости поверхностного скин-слоя и мезопористого переходного слоя. В ряде исследований, посвященных мембранным контакторам типа газ-газ, показано, что сульфоновые группы, которые содержит полисульфон (ПСФ), а также карбоксильные группы и имидные кольца, которые содержит полиэфиримид (ПЭИ), обеспечивают аффинность к NH₃ благодаря донорно-акцепторным взаимодействиям и формированию водородных связей [53]. Наличие в этих полимерах ароматических фрагментов также должно способствовать селективному извлечению NH₃ благодаря формированию NH-π комплексов, обеспечивающих высокую концентрацию азотсодержащих газов в ароматических материалах [54]. Имеются отдельные свидетельства того, что эти знания, полученные для контакторов типа газ-газ, применимы и для ЖЖМК. Например, покрытие мембраны из ПТФЭ пленкой Nafion

увеличило коэффициент массопереноса NH_3 в 4,2 раза по сравнению с исходной мембраной [55]. По-видимому, этот положительный результат был достигнут благодаря наличию в полимере Nafion фиксированных групп, химическая природа которых сходна с группами полисульфона.

Заметим, что мембраны из ПСФ активно применяют для извлечения CO_2 [49]. Вместе с тем, информация об использовании таких мембран для селективного извлечения аммиачного азота из многокомпонентных растворов является фрагментарной и противоречивой [56].

Дозирование кислоты в контур принимающего раствора и щелочи в контур питающего раствора ЖЖМК обеспечивает высокую движущую силу процесса извлечения аммиачного азота вне зависимости от длительности переработки подготовленных сточных вод [57]. Вместе с тем, применение концентрированных кислот и щелочей для поддержания заданной разности pH составляет 87% стоимости ЖЖМК и создает дополнительную нагрузку на окружающую среду [58]. Их вклад составляет от 78% до 97% в 12 из 13 параметров, по которым Zhang и соавторы оценивали воздействие в рамках жизненного цикла ЖЖМК на окружающую среду [58]. Поэтому в научном сообществе идет активный поиск безреагентных способов коррекции pH при осуществлении ЖЖМК процесса.

1.6.6 Применение электродиализа с биполярными мембранами для безреагентного поддержания pH в контурах мембранного контактора

Электродиализ с биполярными мембранами (БМЭД) предлагает элегантное и экологически целесообразное решение проблемы поддержания pH для осуществления разнообразных процессов, описанных в обзорах [59, 60]. Например, Narayen с соавторами [61, 62] и Mutahi с соавторами [63] применили БМЭД для извлечения аммиака и серной, лимонной или малеиновой кислот из сточных вод скрубберов. Kaniadakis с соавторами доказали плодотворность сопряжения реверсивного селективного электродиализа с вакуумным мембранным извлечением аммиака из сточных вод, образующихся в результате анаэробного сбраживания [64]. Dong с соавторами комбинировали селективное извлечение аммиачного азота из урины с помощью слабокислотной катионообменной смолы и ее регенерацию кислотой, полученной методом БМЭД [65]. Причём комбинация БМЭД с мембранной дистилляцией или ЖЖМК [66, 67] развиваются наиболее быстрыми

темпами. Имеются примеры успешного применения гибридных пилотных установок ЖЖМК+БМЭД на городских очистных сооружениях [52] или для переработки высокосолёных богатых аммиачным азотом сточных вод фармацевтических производств [68].

Согласно оценкам, сделанным Wu с соавторами, стоимость аммиачного азота, извлеченного с использованием ЖЖМК+БМЭД процесса (\$3,72/kg-N) может оказаться существенно ниже затрат на удаление аммиачного азота традиционным биологическим анаэробным окислением аммония – ANAMMOX (\$4,09/kg-N) или процесса нитрификации - денитрификации (\$15,56/kg-N) [69]. По данным Atsbha с соавторами [68] интегрирование БМЭД в ЖЖМК процесс может снизить суммарные операционные затраты на извлечение аммиачного азота на 33% по сравнению с реагентным методом поддержания pH в ЖЖМК.

Биполярная мембрана состоит из соединённых катионо- и анионообменного слоёв. Под действием приложенного электрического поля на границе этих слоёв, называемой биполярным переходом, имеет место каталитическая диссоциация воды с образованием ионов H^+ и OH^- , которые переносятся, соответственно, в кислотную и щелочную камеры электродиализного аппарата [70]. Таким образом, кислота и щёлочь, необходимые для коррекции pH в контурах ЖЖМК, генерируются непосредственно из воды, без добавления реагентов извне. Этот процесс подчиняется классическим закономерностям химического равновесия [71], и переноса ионов в ионообменных мембранах [60]. Энергетическая привлекательность метода имеет термодинамическое обоснование: теоретический потенциал разложения воды на биполярной мембране (около 0,83 В) существенно ниже потенциала электролиза воды на электродах (около 2,06 В), поскольку в биполярной мембране не протекают электродные газовыделяющие реакции [70].

Узким местом для применения БМЭД являются потери аммиачного азота. Их причиной называют перенос NH_3 через биполярные, катионо- и анионообменные мембраны [67, 72], который вызывает снижение выхода по току и увеличение энергозатрат на безреагентную конверсию NH_4^+ в NH_3 [73]. Ряд исследователей считает, что проникновение незаряженных молекул NH_3 через биполярные [64, 72, 73] и анионообменные [67, 74] мембраны вызвано большой разницей в концентрациях аммония в щелочной и кислотной камерах БМЭД. Группа В.В. Никоненко объясняет повышенный перенос аммиачного азота через АОМ и анионообменные слои БПМ механизмом,

названным «облегченная диффузия» [74]. Он вызван конверсией части катионов NH_4^+ в электрически нейтральные частицы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в АОМ благодаря доннановскому исключению из нее протонов и имеет место даже если только NH_4^+ катионы присутствуют в омывающих мембрану растворах. Причём аммиак диффундирует не только через поры АОМ, заполненные раствором, но и через плотные полимеры, из которых они изготовлены.

Проблему негативного переноса аммиака удастся частично решить, заменив 3-х камерную элементарную ячейку БМЭД (АОМ/БПМ/КОМ) на двухкамерную (БПМ/КОМ), в которой отсутствуют анионообменные мембраны [73, 75]. Такая конфигурация мембранного пакета БМЭД считается наиболее предпочтительной в настоящее время [76], причем, питающий раствор прокачивается через кислотную камеру БМЭД. В этом случае эффективность ЖЖМК + БМЭД процесса, в основном, зависит от количества катионов NH_4^+ , перенесенных через КОМ [76]. Поток этих ионов увеличивается с ростом задаваемой плотности тока. Поэтому исследователи, как правило, эксплуатируют БМЭД модули при плотностях токов [52, 64, 76], которые на порядок и более превышают значения, достаточные для начала интенсивной каталитической диссоциации воды на биполярной мембране. Следствием неоправданно высокой генерации ионов H^+ и OH^- биполярной мембраной являются высокие энергозатраты, «перепроизводство» щелочи и увеличение потерь NH_3 , вызванных его переносом в кислотную камеру [64].

Таким образом, для оптимизации процесса безреагентной генерации ионов H^+ и OH^- в БМЭД модулях, сопрягаемых с ЖЖМК, требуются дополнительные исследования характеристик биполярных и катионообменных мембран, механизмов переноса через них аммиачного азота, а также организации потоков в мембранных пакетах и оптимизации токовых режимов их эксплуатации.

1.6.7 Электродиализное извлечение с одновременным концентрированием биогенных компонентов из сточных вод

В случае обычного электродиализа (ЭД) мембранный пакет формируется чередующимися КОМ и АОМ [77]. Многочисленные примеры применения ЭД для извлечения аммиачного азота и фосфатов из разнообразных сточных вод, с одновременным концентрированием этих веществ даны в обзорах [78, 79], а также

оригинальных исследованиях [80, 81]. Экономический анализ, выполненный Vineyard с соавторами [69], свидетельствует о более низких первоначальных капитальных затратах и последующих эксплуатационных расходах в случае применения ЭД по сравнению с традиционными технологиями удаления аммиачного азота из сточных вод. Использование порционного режима в контурах камер обессоливания (КО) и/или концентрирования (КК) позволяет кратно увеличить степень извлечения и/или концентрирования аммонийного азота [82, 83]. В работе Vecino с соавторами при последовательном использовании ЖЖМК и ЭД получено жидкое удобрение с содержанием азота 15,6 мас. % в форме NH_4NO_3 . Минимальные энергозатраты стадии ЭД при концентрировании NH_4NO_3 на мембранах Fujifilm составили $0,21 \pm 0,08$ кВт·ч/кг соли [84]. Пересчёт с учётом молярной массы NH_4NO_3 и одного атома аммонийного азота в формульной единице соли даёт $1,20 \pm 0,46$ кВт·ч/кг $\text{NH}_4^+\text{-N}$; нитратный азот, поступающий с HNO_3 , в эту массу не включён. Для всех исследованных в работе [84] сочетаний соли, исходной концентрации и типа мембран средние значения SEC после пересчёта составляют 1,20–7,43 кВт·ч/кг $\text{NH}_4^+\text{-N}$ для NH_4NO_3 и 9,85–11,50 кВт·ч/кг $\text{NH}_4^+\text{-N}$ для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В работе Tahmid с соавторами сочетание трёх стадий ЭД и полуволоконного мембранного контактора обеспечило получение продукта с содержанием $\text{NH}_4^+\text{-N}$ около 10 мас. %, тогда как только ЭД позволял достичь 2,15 мас. %. Энергозатраты отдельных стадий ЭД составили 1,89–6,14 кВт·ч/кг $\text{NH}_4^+\text{-N}$ [85]. Таким образом, для рассмотренных в этих двух работах режимов общий диапазон средних значений составляет 1,20–11,50 кВт·ч/кг $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Он характеризует электрические затраты отдельных стадий ЭД на прирост массы аммонийного азота в концентрате; затраты на циркуляцию растворов, производство реагентов и работу ЖЖМК в этот диапазон не входят.

Переработка промышленных стоков, например, конденсата сокового пара, образующегося при производстве аммиачной селитры (NH_4NO_3) путём нейтрализации аммиака и азотной кислоты, является ещё одной задачей, решаемой путём сопряжения ЭД и электродиализаторов-концентраторов. Например, С.С. Мельников с соавторами использовали такую комбинацию электродиализных модулей и достигли увеличения в 150 раз концентрации NH_4NO_3 в сравнении с его содержанием в конденсате сокового пара ($\approx 1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ NH}_4\text{NO}_3$, 2 % $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) при энергозатратах менее 2,5 кВт·ч/кг [86].

Применение селекродиализа (СЭД) с моновалентно селективными катионо- и анионообменными мембранами приводит к увеличению энергозатрат в сравнении с ЭД.

Однако это увеличение является оправданным, потому что СЭД позволяет разделить одно- и многозарядные катионы [86] и существенно увеличить выходы по току по NH_4^+ , а также одновременно выделить фракцию раствора, обогащенного фосфатами.

Электродиализ активно применяется при производстве фосфорной кислоты, которую затем используют для получения азотно-фосфорных удобрений. Например, электро-электродиализ используют для концентрирования и очистки сырой фосфорной кислоты (концентрации 0,52 М и 1,07 М) от примесей металлов (Fe, Mg, Ca) [87].

Заметим, что засорение поверхности или объёма мембран минеральными осадками или органическими веществами, которые зачастую присутствуют в реальных сточных водах, негативно влияет на стабильность и эффективность мембранных процессов и требует периодической очистки (клининга) или замены мембранных пакетов [88]. Поэтому мембранные процессы применяют на финишных стадиях извлечения ценных компонентов. В случае сточных вод производства азотно-фосфорных удобрений применению мембранных процессов предшествует предварительное осаждение ионов жёсткости. Например, такой комплексный метод осаждения-электроосаждения-электродиализа разработан [89] для создания замкнутого цикла извлечения всех анионов из фильтрата фосфогипса, образующегося при производстве фосфорной кислоты путём выщелачивания фторапатита.

Вместе с тем, анализ публикаций, посвященных извлечению аммиачного азота или фосфатов указывает на:

- более низкие выходы по току при ЭД извлечении аммиачного азота и/или фосфатов [84, 90];
- более низкие концентрации катионов аммония и фосфатов в сконцентрированных растворах [90 – 92];
- более высокие энергозатраты [84, 91];
- чрезмерную генерацию ионов H^+/OH^- [92, 93] по сравнению с наблюдаемыми в случае ЭД переработки растворов хлорида натрия, нитрата калия и других электролитов, которые не участвуют в реакциях переноса протона с водой.

Недавние исследования показали, что эти проблемы связаны с участием ионов аммония и фосфатов в реакциях протонирования-депротонирования внутри мембран и пограничных диффузионных слоев [93 – 96]. Другой причиной могут быть стерические затруднения, возникающее при движении крупных, сильно гидратированных анионов

фосфорной кислоты через нанопоры анионообменных мембран. Эти явления усложняют анализ ионного транспорта в анионообменных мембранах и установление связи между свойствами мембраны и эффективностью электродиализа. Поэтому в литературе продолжается дискуссия о причинах особого поведения КОМ в аммонийсодержащих растворах и АОМ в фосфатсодержащих растворах.

1.7 Сравнительная оценка углеродного следа при применении традиционных и некоторых мембранных методов

Суммируя информацию, изложенную в разделах 1.1-1.6, можно заключить, что практическая целесообразность любого метода извлечения биогенных элементов определяется не только степенью извлечения и чистотой продукта, но и энергетической и экологической ценой её достижения.

Промышленный синтез азотных удобрений по методу Габера–Боша сопряжён с удельными энергозатратами от 8,9 до 19,3 кВт·ч на килограмм связанного азота [85]. Поэтому извлечение биогенных элементов оправдано лишь тогда, когда энергетические издержки и углеродный след от применения того или иного метода ниже предотвращённого ущерба и затрат на первичный синтез. Количественная оценка этих издержек стала обязательным элементом сопоставления методов восстановления ресурсов. Вместе с тем эти оценки носят весьма приблизительный характер и пригодны только в тех случаях, когда энергопотребление, требуемое для реализации разных методов извлечения ценных компонентов, различается на порядки. Так, для осаждения струвита, по опубликованным оценкам, энергопотребление составляет порядка 1–2 кВт·ч на кг извлечённого азота (то есть около 3,6–7,2 ГДж на тонну N) [97]. Это один из наименее энергоёмких традиционных способов извлечения аммиачного азота и фосфатов, что объясняется отсутствием необходимости в фазовых переходах или наложении электрического поля. На противоположном полюсе находится термическая воздушная отдувка аммиака, где энергозатраты лежат в широком диапазоне – ориентировочно от 10 до 55 кВт·ч на кг удалённого азота [98, 99]. Биохимическая нитрификация-денитрификация требует энергозатрат, равных 3–4 кВт·ч/кг N (рисунок 4).

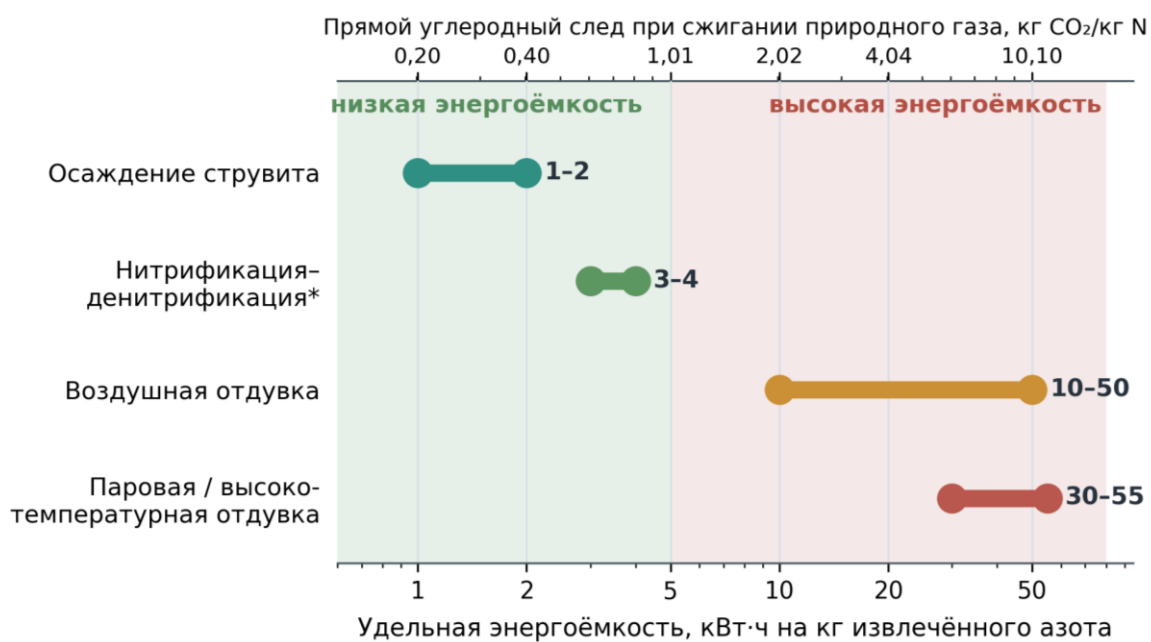


Рисунок 4 – Сравнение удельной энергоёмкости и углеродного следа для некоторых традиционных методов извлечения аммиачного азота (составлен по данным источников, приведённых в тексте). Шкала углеродного следа рассчитана для прямых выбросов при сжигании природного газа с использованием коэффициента 0,202 кг CO₂экв/кВт·ч [100]

В случае мембранных процессов диализ (2–8 кВт·ч/кг N) [36] относится к процессам с относительно низкими энергозатратами. Для ёмкостной деионизации энергопотребление существенно зависит от электродного материала и условий опыта [39, 42]. Мембранная дистилляция – к наиболее теплотратным (13,6 кВт·ч тепл./кг NH₃) [45], а потому энергоёмким процессам.

Анализ доступной литературы показывает, что единая методика оценки разнородных процессов снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду пока не сложилась, а публикуемые параметры экономической и экологической целесообразности нередко являются несопоставимыми. Первый источник расхождений – это компонентный состав перерабатываемых растворов, который влияет на эффективность того или иного метода. Второй источник – это выбор нормировки удельных энергозатрат (SEC): на массу извлечённого элемента (кВт·ч/кг N или P), на массу продукта, на объём раствора (кВт·ч/м³) [84]. Третий, наиболее существенный источник – это выбор границ оценки энергетического баланса. Например, в случае электромембранных процессов и устройств это может быть только мембранный пакет; звено с электродами; вся установка с насосами и реагентами [72]. Причём в модулях лабораторного масштаба доля электродных потерь велика, а в промышленных

мембранных пакетах она амортизируется большим количеством элементарных ячеек мембранных модулей [101]. Поэтому перенос значений SEC, найденных для лабораторных ячеек, на промышленный масштаб, как правило, даёт систематическую ошибку [75]. Численно это проявляется в широком разбросе данных, полученных из разных источников (таблица 5). Например, после приведения результатов Vecino и Tahmid [84, 85] к массе аммонийного азота общий диапазон средних значений для отдельных стадий ЭД составляет 1,20–11,50 кВт·ч/кг $\text{NH}_4^+\text{-N}$. Это диапазон для различных экспериментальных условий, а не суммарные энергозатраты гибридных процессов. При использовании обычного электродиализа они колеблются от 4–19 до более чем 31 кВт·ч/кг N [102]. В случае применения биполярного электродиализа для безреагентной генерации ионов H^+ и OH^- сообщают о снижении энергозатрат с 92,8 до 12,5 МДж/кг N [103] при переходе от порционного процесса на модулях лабораторного масштаба к непрерывному процессу на пилотных установках. Для двухступенчатого электродиализа стока анаэробного мембранного биореактора опубликованы энергозатраты 29,92 кВт·ч/кг P [104].

Аналогичная неоднородность характерна для оценки углеродного следа, который в операционном подходе рассчитывают, как произведение SEC на коэффициент эмиссии электроэнергии, EE_{el} [105, 106], то есть коэффициент выбросов парниковых газов (углеродный след), измеряемый в кг CO_2 -эквивалента на 1 кВт·ч потреблённой электроэнергии. Для Единой энергосистемы России этот коэффициент в среднем составляет 0,3–0,6 кг CO_2 -экв/кВт·ч [106]. В таблице 5 суммированы энергозатраты на упомянутые мембранные процессы и рассчитанный по ним углеродный след. Оценки сделаны для среднего значения $\text{EE}_{\text{el}} = 0,45$ кг CO_2 -экв/кВт·ч и носят ориентировочный характер.

Более полная экологическая оценка принимает во внимание потенциал эвтрофикации. В используемой далее методике CML, разработанной в рамках оценки жизненного цикла процессов и технологий [107], он выражается в кг PO_4^{3-} -экв. или кг P-экв. Методики ReCiPe и Environmental Footprint также оценивают эвтрофикационное воздействие, однако их категории воздействия и характеристические коэффициенты отличаются [108, 109].

Таблица 5. Удельные энергозатраты и ориентировочный углеродный след при использовании мембранных методов для извлечения аммиачного азота или фосфатов из сточных вод. Массовая база указана для каждой строки; значения с разной базой напрямую не сопоставляются

Метод	База расчёта	Удельные энергозатраты, кВт·ч/кг	Углеродный след, кг CO ₂ -экв/кг	Источник
Диализ (доннановский, диффузионный)	N	2–8	0,9–3,6	[36]
Ёмкостная деионизация (CDI)	N	0,45–21,7	0,2–9,8	[39]
ЭД после ЖЖМК; NH ₄ NO ₃ и NH ₄ H ₂ PO ₄ (Vecino)	кг NH ₄ ⁺ -N	1,20–11,50	0,54–5,17	[84]
ЭД перед ЖЖМК; отдельные стадии (Tahmid)	кг NH ₄ ⁺ -N	1,89–6,14	0,85–2,76	[85]
Электродиализ (ЭД)	N	4–19	1,8–8,6	[102]
Электродиализ с биполярными мембранами (БМЭД)	N	3,5–22	1,6–9,9	[52, 62, 72, 103]
ЭД, две стадии (сток AnMBR)	P	29,92	13,46	[104]

Из сделанных оценок следует, что применение ЖЖМК совместно с электромембранными методами может обеспечить высокую селективность извлечения аммиачного азота при приемлемых энергозатратах, выраженных через углеродный след, от используемого процесса. Вместе с тем, использование электродиализа для извлечения из сточных вод азотно-фосфорных удобрений не только аммиачного азота, но и фосфатов, требует существенного снижения энергозатрат для обеспечения экологической целесообразности этого метода.

1.8 Обоснование целей и задач исследования

Анализ научно-технических источников показывает, что глобальный масштаб нарушения природных циклов азота и фосфора, энергоёмкость и углеродоёмкость производства удобрений, конечность запасов фосфора и принципиальные ограничения традиционных методов формируют запрос на смену самой парадигмы обращения со сточными водами. На смену линейной модели «очистка стока перед сбросом» приходит модель экономики замкнутых циклов, рассматривающая сток не как объект

обезвреживания, а как источник вторичного сырья [110]. Актуальность и важность такого перехода закреплены в документах Организации Объединённых Наций [111] и в стратегических документах Российской Федерации в области экологического развития [112].

Применительно к сточным водам производства минеральных удобрений это означает, что аммиачный азот и фосфаты должны не разрушаться, а избирательно извлекаться для возвращения потребителям. Природоподобные мембранные процессы могут справиться с этой задачей после должной предподготовки сточных вод. Наиболее перспективными для сточных вод с высоким содержанием аммиачного азота представляются жидкостно-жидкостные мембранные контакторы и электродиализ. Однако они не свободны от недостатков. Действительно, ЖЖМК позволяет селективно извлекать аммиачный азот из многокомпонентных растворов, но требует реагентной коррекции pH, что резко снижает его экологическую целесообразность. Сопряжение ЖЖМК с БМЭД может обеспечить эту коррекцию безреагентно. Однако на современном уровне разработанности привлечение БМЭД неминуемо приводит к существенному росту энергозатрат, что равносильно увеличению углеродного следа и обесцениванию отказа от реагентов. Кроме того, гибридный ЖЖМК – БМЭД процесс направлен только на селективное извлечение аммиачного азота. Поэтому после его применения ещё один ценный компонент – фосфаты – останутся сконцентрированными в переработанном питающем растворе (ретентате) в удобной для дальнейшей переработки форме. Их извлечение и концентрирование с использованием обычного электродиализа может увеличить ценность получаемых продуктов, но также, как и в случае БМЭД будет сопровождаться чрезмерным ростом энергозатрат. Комплексный подход, предложенный в последнее время для оценки целесообразности применения различных технологий извлечения аммония [58], показывает, что экологический и экономический выигрыш электромембранных методов реализуется не при любых, а лишь при рационально выбранных режимах эксплуатации, поскольку избыточное потребление электроэнергии способно свести на нет экономию на реагентах и даже сделать «зелёную» на первый взгляд технологию менее выгодной, чем традиционная. В случае ЖЖМК, БМЭД и ЭД основными нерешёнными фундаментальными и инженерными проблемами представляются: отсутствие корректной и воспроизводимой методики оценки массообменных характеристик ЖЖМК в условиях изменяющихся объёмов раствора в их

контурах; пробелы в понимании критериев выбора коммерчески доступных полуволоконных газопроницаемых, катионообменных, биполярных мембран и условий эксплуатации модулей ЖЖМК и БМЭД, минимизирующих потери целевого продукта и энергозатраты; а также не совсем понятные механизмы взаимодействия анионообменных мембран с фосфатами, незнание которых сдерживает разработку приемов повышения эффективности их электродиализного извлечения.

Получение этих знаний позволит выбрать наиболее подходящие мембраны и условия эксплуатации мембранных модулей для снижения техногенной нагрузки от их эксплуатации на окружающую среду.

Отсюда вытекает основная *идея настоящей работы* – сопряжение трёх мембранных модулей (ЖЖМК, БМЭД и ЭД) для организации комбинированного процесса, в котором недостатки отдельных модулей будут компенсированы достоинствами других (рисунок 5), а также оптимизацией условий их эксплуатации на базе более полного понимания закономерностей функционирования каждого из модулей.

Цель работы – разработка комбинированного мембранного процесса для снижения попадания в природные воды аммиачного азота и фосфатов из сточных вод производства минеральных удобрений с возможностью последующей утилизации этих веществ в производственных процессах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Проанализировать механизмы и степень воздействия аммиачного азота, фосфатов и их производных на окружающую среду, сравнить содержания этих веществ в различных сточных водах.

2. Оценить экологическую целесообразность и эффективность методов извлечения аммиачного азота и фосфатов для предотвращения антропогенного и техногенного воздействия на окружающую среду и выделить их достоинства и недостатки.

3. Разработать методику определения массообменных характеристик ЖЖМК, функционирующего в режиме непрерывного дозирования кислоты и щёлочи, в контурах питающего и принимающего растворов для поддержания заданных значений pH и обосновать выбор полуволоконных мембран, обеспечивающих высокий коэффициент массопереноса аммиака и селективность его извлечения из многокомпонентных растворов.

1 Жидкостно-жидкостный мембранный контактор (ЖЖМК)

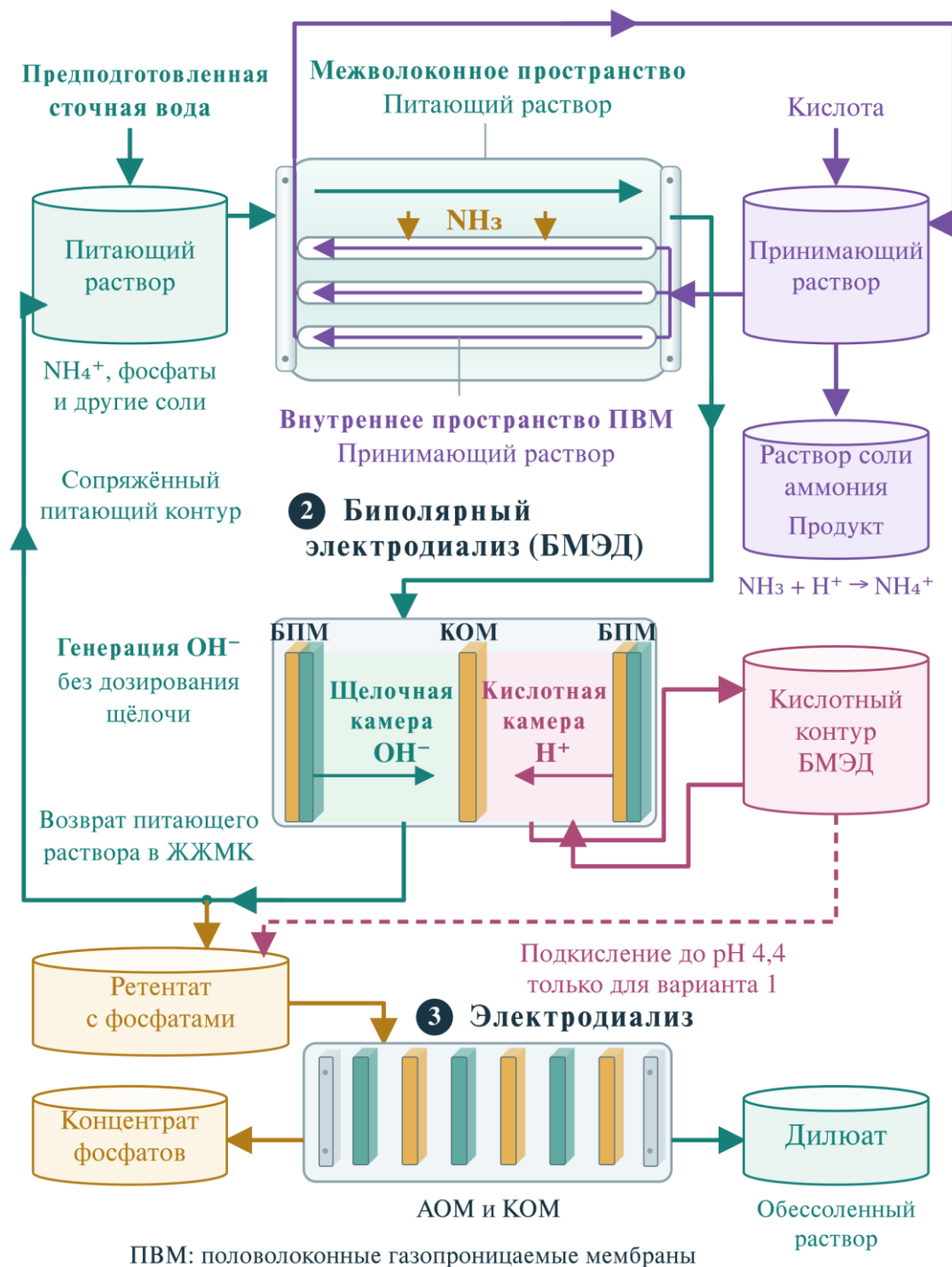


Рисунок 5 – Принципиальная схема предлагаемого комбинированного мембранного процесса извлечения аммиачного азота и фосфатов из сточных вод азотно-фосфорных удобрений

4. Обосновать оптимальную конфигурацию мембранного пакета и условия эксплуатации модуля БМЭД для безреагентной генерации гидроксид-ионов в

комбинированной установке ЖЖМК+БМЭД с учетом электрохимических и транспортных характеристик ряда биполярных и катионообменных мембран.

5. Выявить механизм взаимодействия фосфатов с фиксированными группами анионообменных мембран и апробировать способы снижения углеродного следа при электродиализном извлечении фосфатов из ретентатов ЖЖМК+БМЭД процесса на финишной стадии переработки имитатов сточных вод, оценить экологическую целесообразность комбинированного мембранного процесса ЖЖМК+БМЭД+ЭД.

ГЛАВА 2. МЕМБРАНЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Половолоконные газопроницаемые мембраны для ЖЖМК

Для исследований выбраны четыре полуволочковых мембраны (ПВМ) из полисульфона, обозначенные PSF1–PSF4 (таблица 6). Этот стеклообразный полимер, как правило, характеризуется высокой проницаемостью для легких газов, включая аммиак [113]. Вместе с тем, как уже отмечалось в главе 1, мембраны из полисульфона крайне редко используются в ЖЖМК, и сведения об их транспортных характеристиках являются весьма противоречивыми.

Таблица 6. Некоторые геометрические характеристики поперечных срезов исследованных полуволочковых газопроницаемых мембран из полисульфона

Мембрана	Производитель	Наружный диаметр, мкм	Внутренний диаметр, мкм	Толщина стенки, мкм
PSF1	Airrane (Республика Корея)	620	380	76
PSF2	Новая Сервисная Компания (Россия)	293	223	35
PSF3	ИНХС РАН (Россия)	410	294	58
PSF4	ИНХС РАН (Россия)	277	147	65

Мембрана PSF1 – серийный коммерческий продукт компании Airrane Co., Ltd. (Чхонджу, Республика Корея). PSF2 выпускается опытными партиями Новой Сервисной Компанией (Краснодарский край, Россия); PSF3 и PSF4 – экспериментальные мембраны со специально спроектированной структурой стенки, изготовленные в Мембранном центре Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (Москва).

2.2 Ионообменные мембраны для электромембранных модулей

Как уже упоминалось в главе 1, двухкамерное элементарное звено, образованное чередованием катионообменных и биполярных мембран, считается наиболее перспективным для БМЭД, предназначенном для коррекции pH в контурах ЖЖМК. Однако сведения о критериях выбора ионообменных мембран для этих целей являются крайне отрывочными. Чтобы прояснить этот вопрос и сформировать оптимальный по свойствам мембранный пакет было исследовано 5 серийно выпускаемых биполярных мембраны (таблица 7) и 9 катионообменных мембран (таблица 8), отличающихся

структурными параметрами и материалами, из которых они были изготовлены. Толщина (d_{sw}), обменная ёмкость (Q_{sw}) и объёмная доля электронейтрального раствора (f_2) в объеме катионообменных мембран измерены Гуляевой В.В. и Пономарь М.А. Ralex CMH PES, Nafion 324, CGU, CSE и CJMC-X уравнивали с 0,5 М раствором NaCl; Nafion 117 – с 0,1 М раствором NaCl; TN117 – с 0,1 М раствором HCl; CXP-S и TWEDC 1R – с 0,5 М раствором KCl. Значения f_2 определяли в растворах NaCl, за исключением CXP-S и TWEDC 1R, для которых использовали растворы KCl.

Таблица 7. Некоторые характеристики исследованных биполярных мембран, предоставленные компаниями – производителями и найденные в литературных источниках [70, 114, 115, 116]

Мембрана	Производитель	Ионообменный материал /армирование		Толщина, мкм	Дополнительные характеристики
		КОМ слой	АОМ слой		
Neosepta Bp-1	Astom, Япония	–SO ₃ H фиксированные группы	–N ⁺ R ₃ фиксированные группы	220	¹ U _{дис} = 1,2 В; ² η _{дис} ≥ 0,98
TWEDBp-1	Shandong Tianwei, Китай	–	–	н/д	имеет каталитический слой
Cjbpm-1,	Hefei Chemjoy, Китай	–SO ₃ H фиксированные группы	–N ⁺ R ₃ фиксированные группы	150–180	гомогенная; ³ W = 45–55 %
Cjbpm-2		н/д	н/д	н/д	н/д
SYBPM-1	Anhui Zhongke Xinyang	н/д	н/д	н/д	н/д

¹ скачок потенциала, при котором начинается генерация H⁺, OH[–] ионов; ² выход по току по H⁺, OH[–] ионам; ³ влагосодержание

Для применения в ЭД модуле, предназначенном для удаления или концентрирования фосфатов из ретентатов, оставшихся после извлечения аммиачного азота, требовались не только катионообменные, но и анионообменные мембраны. Для исследований были выбраны 5 серийно выпускаемых АОМ (таблица 9). Толщина (d_{sw}) в 0,02 М растворе NaCl, обменная ёмкость (Q_{sw}) набухшей мембраны и объёмная доля электронейтрального раствора (f_2) в объеме анионообменных мембран измерены Харченко (Юрченко) и Сарапуловой В.В. Значения d_{sw} , Q_{sw} и f_2 для ASE, CJMA-3 и CJMA-6 определены после уравнивания мембран с 0,02 М раствором NaCl. Для CJMA-2 в

источнике приведены толщина набухшей мембраны 140 ± 2 мкм, обменная ёмкость сухой мембраны $0,9 \pm 0,1$ ммоль/г и содержание воды 35 ± 5 %; значение $Q_{sw} = 0,67 \pm 0,08$ ммоль/г набухшей мембраны рассчитано по этим данным.

Таблица 8. Некоторые характеристики исследованных катионообменных мембран

Мембрана	Производитель	Полимерная матрица	Армирование	* d_{sw} , мкм	* Q , ммоль/г _{sw}	* f_2
Ralex CMH PES	MEGA, Чехия	ПС, ДВБ, ПЭ	нити из полиэстера	531±2	1,45	0,15
Nafion 324	Chemours, США	ПФСП, ПТФЭ	ткань из ПТФЭ	324±4	0,95	0,17
Nafion 117		ПФСП	нет	196±3	0,63	0,06
TN117	Thinkru, Китай	ПФСП	нет	217±1	1,05	0,05
CGU	ASTOM, Япония	ПС, ДВБ	да	213±1	1,51	0,18
CSE			нет	150±2	1,23	0,05
CXP-S			нет	100±1	1,34	0,26
CJMC-X	Chemjoy, Китай	ПВДФ	нет	87±1	0,83	0,01
TWEDC 1R	Tianwei, Китай	ГМА, ЭГДМА, ПС, ДВБ	нет	67±1	1,89	0,09

Обозначения: ПС – полистирол; ДВБ – дивинилбензол; ПЭ – полиэтилен; ПФСП – перфторсульфополимер; ПТФЭ – политетрафторэтилен; ГМА – глицидилметакрилат; ЭГДМА – этиленгликольдиметакрилат; ПВДФ – поливинилиденфторид.

Все исследованные мембраны позиционируются производителями как гомогенные. Элементом гетерогенности является армирующая ткань, которую содержат почти все мембраны. Поэтому их правильнее причислить к псевдогомогенным. Исключением являются гетерогенные катионообменная мембрана Ralex CMH PES и анионообменная мембрана Ralex AMH PES. Они изготовлена из пудры ионообменной смолы и полиэтилена низкого давления и армированы полиэтиленовым сетчатым материалом.

Кроме того, в мембранных пакетах использовались вспомогательные гетерогенные катионообменные мембраны МК-40 и гетерогенные анионообменные мембраны МА-41, произведенные компанией ООО Щекиноазот, Россия. Их характеристики подробно описаны в исследовании [117], а также даны в таблице 10. Значения d_{sw} , Q_{sw} и f_2 для мембран МК-40 и МА-41 определены в 0,02 М растворе NaCl.

Таблица 9. Некоторые характеристики исследованных анионообменных мембран

Мембрана	Производитель	Полимерная матрица	Армирование	*d _{sw} , мкм	*Q, ммоль/Г _{sw}	*f ₂
ASE	Astom, Япония	ПС, ДВБ	ткань из смеси ПЭ и ПП	150 ± 5	1,93 ± 0,05	0,06 ± 0,02
CJMA-2	Chemjoy, Китай	ПВДФ; ароматический сшивающий агент	армирующая ткань (материал н/д)	140 ± 2	0,67 ± 0,08**	0,13
CJMA-3		ПВДФ; ароматический сшивающий агент	полиэтилентерефталатная ткань	151 ± 5	0,57 ± 0,05	0,27 ± 0,02
CJMA-6		полиолефин; ароматический сшивающий агент	полиэтилентерефталатная ткань	120 ± 3	0,90 ± 0,05	0,32 ± 0,02
Ralex AMH PES	MEGA, Чехия	ПС, ДВБ, ПЭ	нити из полиэстера	550 ± 3 ^a	1,33 ± 0,01 ^a	0,15 ^b

^a Для Ralex AMH PES толщина в 0,02 М NaCl и обменная ёмкость набухшей мембраны приведены по [118], таблица 1. ^b Значение f₂ = 0,12 получено по микрогетерогенной модели в растворах NaCl [119], таблица 2.

Таблица 10. Некоторые характеристики вспомогательных гетерогенных мембран [117, 120]

Мембрана	Производитель	Полимерная матрица	Армирование	*d _{sw} , мкм	*Q, ммоль/Г _{sw}	*f ₂
МК-40	ООО Щекиноазот, Россия	ПС, ДВБ,	Сетка из ПЕ	520±20	1,43±0,08	0,21±0,03
МА-41				450±50	1,22±0,06	0,21±0,03

Производители указывают, что КОМ содержат сульфогруппы, а АОМ – четвертичные аммониевые основания. Однако, этот параметр требует уточнения, по крайней мере, в случае анионообменных мембран, которые в процессе синтеза и хранения могут обогатиться слабоосновными аминогруппами: первичными, вторичными и третичными аминами. Информация в научно-технических источниках о химическом составе, структуре и характеристиках биполярных мембран является крайне скудной и так же требует уточнения.

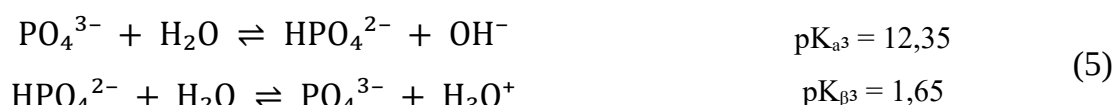
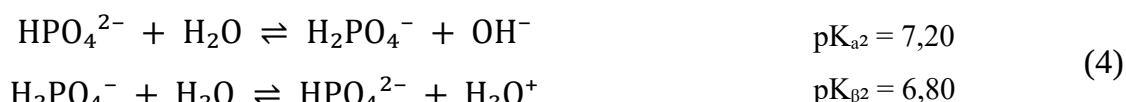
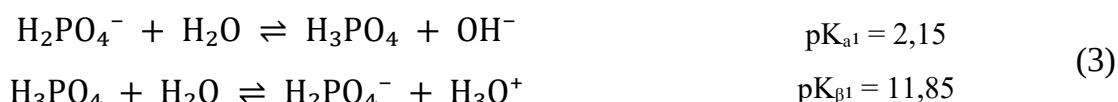
2.3 Растворы

Чтобы результаты лабораторных экспериментов можно было переносить на реальное производство, состав модельных растворов (имитатов) подбирали так, чтобы он

воспроизводил основные компоненты отфильтрованных сточных вод производства минеральных удобрений, уже прошедших предварительную стадию осаждения взвешенных веществ (раздел 1.3). В зависимости от задачи конкретного эксперимента использовали растворы NH_4Cl , KCl либо их смеси с K_2HPO_4 в концентрациях от 20 до 410 мМ (при исследовании ЖЖМК и БМЭД), а также растворы NaCl , $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ в концентрациях от 20 до 1000 мМ (при исследовании электродиализного извлечения фосфатов). Величину pH варьировали от 3 до 10. Конкретные составы рабочих растворов указаны в соответствующих разделах.

Широкий диапазон исследованных значений pH обусловлен участием аммиачного азота и фосфатов в реакциях протонирования-депротонирования (переноса протона) [121].

Реакции протонирования и депротонирования и значения pK при 25 °C приведены ниже [121]. Здесь $\text{pK} = -\lg K$ для безразмерной термодинамической константы, выраженной через активности; активность воды принята равной единице. Для сопряжённых кислотно-основных пар $\text{pK}_a + \text{pK}_b = \text{pK}_w = 14,00$.



Благодаря этому участию форма частиц аммиачного азота и ортофосфорной кислоты, а значит – их электрический заряд и способность переноситься через ту или иную мембрану напрямую зависят от pH среды (рисунок 6). В частности, при $\text{pH} \leq 6,25$ аммиачный азот содержит более 99,9% катионов аммония (рисунок 6а). В растворах с $6,25 \leq \text{pH} \leq 12,25$ сосуществуют обе формы аммиачного азота: NH_4^+ и NH_3 . При $\text{pH} \geq 12,25$ аммиачный азот в растворах содержит более 99,9% электронейтральных молекул NH_3 , вернее, их гидратированной формы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{NH}_{3\text{aq}}$) [121]. Для простоты в последующем тексте использовано обозначение NH_3 . Заметим, что при эксплуатации ЖЖМК и БМЭД

значения pH аммонийсодержащих растворов могут зависеть от многих не до конца понятных факторов. И эти изменения будут существенно влиять на эффективность разрабатываемых процессов.

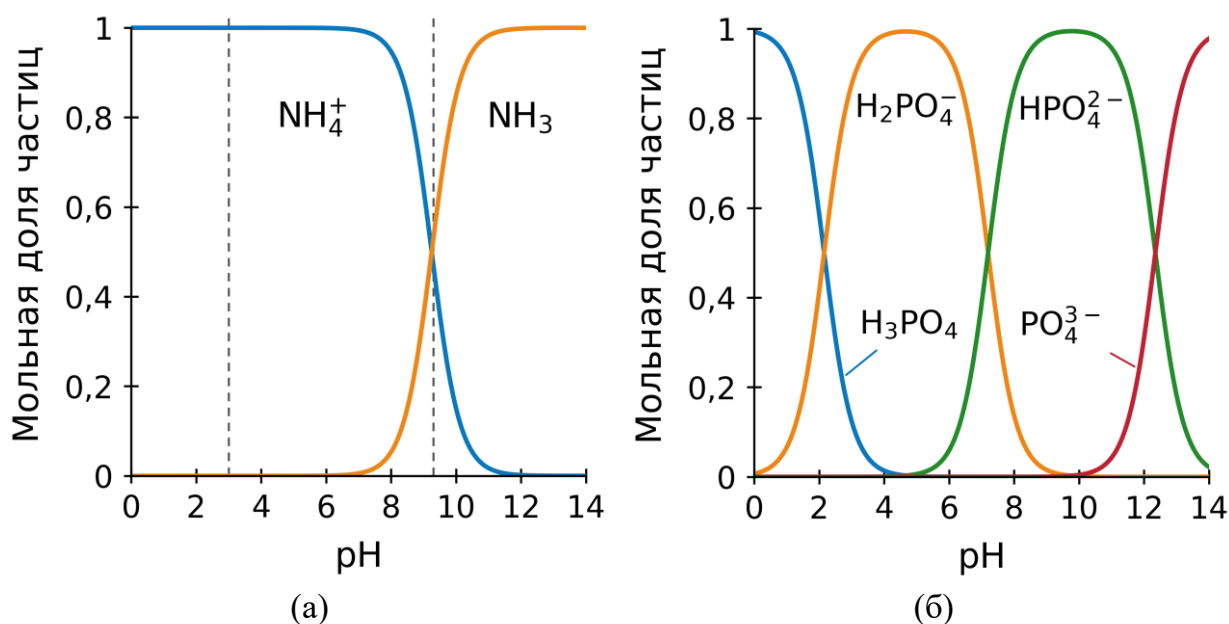


Рисунок 6 – Распределение форм протонирования-депротонирования аммиачного азота (а) и ортофосфорной кислоты (б) в зависимости от pH водного раствора

Ортофосфорная кислота (рисунок 6б) способна одновременно находиться в двух формах: H_3PO_4 и H_2PO_4^- , H_2PO_4^- и HPO_4^{2-} , а также HPO_4^{2-} и PO_4^{3-} . Максимальное (более 99,9%) содержание отдельных форм можно ожидать в окрестностях значений $\text{pH} \leq -0,85$ (H_3PO_4), 4,68 (H_2PO_4^-), 9,78 (HPO_4^{2-}) и $\text{pH} \geq 15,35$ (PO_4^{3-}). Именно это многообразие форм определяет специфику функционирования электродиализных мембранных модулей при переработке фосфатсодержащих растворов. Поэтому корректный выбор pH имитаторов – это не техническая деталь, а условие того, что изучаемое вещество будет находиться именно в той форме, которая является предпочтительной для соответствующей стадии процесса.

Растворы готовили из реактивов квалификации «химически чистый». Использовали сухие соли NaCl , KCl , NH_4Cl и NaNH_2PO_4 , KH_2PO_4 и концентрированную ортофосфорную кислоту H_3PO_4 , произведенные компанией ЛенРеактив, Россия. Для приготовления растворов, предназначенных для точного поддержания заданных значений pH применяли стандарт-титры HCl и KOH концентрацией 100,0 mM, произведенные компанией АО «ЭКОС-1», Россия. Во всех экспериментах использовали дистиллированную воду с удельным сопротивлением около 0,5 МОм·см и pH $5,5 \pm 0,1$ при

25 °С. Точный ионный состав аммоний- и фосфатсодержащих растворов при каждом значении рН рассчитывали с учётом равновесных констант диссоциации катионов аммония и ортофосфорной кислоты [121], что позволяло заранее знать компонентный состав используемых растворов.

2.4 Методы исследования

Чтобы связать наблюдаемое поведение мембран в мембранных модулях с их химической природой, структурой, транспортными и электрохимическими характеристиками, применяли взаимодополняющий набор методов.

2.4.1 Химический состав и структура

Химический состав мембран, и прежде всего природу их фиксированных групп, изучали методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-НПВО) на спектрометре Vertex 70 (Bruker Optics, Германия) с обработкой спектров в программе OPUS™. Интерпретацию ИК-спектров проводили с использованием справочных данных и результатов исследований, выполненных на аналогичных объектах [122, 123].

Наноструктуру скин-слоя полуволоконных мембран исследовали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) в геометрии на просвет с использованием синхротронного излучения (длина волны 1,033 Å, диапазон вектора рассеяния q от 0,15 до 6,9 нм⁻¹). Характерный период упаковки полимерных цепей рассчитывали из положения пика рассеяния как $d = 2\pi/q$ [124]

Для исследования морфологии поверхности и объема ионообменных мембран использовали сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-7500F (JEOL Ltd., Япония) с энергодисперсионной приставкой INCA X-sight. Исследования проводили в НОЦ Кубанского государственного университета при ускоряющем напряжении 1–5 кВ, предварительно напылив на образцы тонкий проводящий слой платины. Средний размер пор на поверхности оценивали по контрастированным СЭМ-изображениям в программе ImageJ. Поры были отнесены к черным областям на белом фоне, а средний диаметр пор рассчитывался исходя из предположения о круглой форме отверстий. Для каждой мембраны анализировалось не менее пяти изображений поверхности и поперечных

сечений вблизи как к внутренней, так и к внешней сторонам волокна. Суммарная толщина поверхностного и переходного слоев определялась как разница между средней толщиной стенки мембраны и толщиной опорного слоя. Для каждой мембраны анализировалось не менее пяти изображений поперечного сечения. Граница между переходным и опорным слоями определялась как место, где средний размер пор увеличивался от менее 50 нм (переходный слой) до значений, существенно превышающих 50 нм (опорный слой).

Гидрофильно/гидрофобный баланс поверхности мембран оценивали по значениям контактных углов смачивания водой, которые измеряли методом сидячей (лежащей) капли, подробно описанным, например, в исследовании [125]. В случае ПВМ полые волокна располагались бок о бок без зазоров, образуя непрерывную поверхность, состоящую из одинаковых полуцилиндрических элементов. Капля дистиллированной воды наносилась на сформированную поверхность, и ее профиль регистрировался с помощью оптического микроскопа. Кажущийся контактный угол смачивания (θ_{ap}) определяли путем анализа изображений с помощью программного обеспечения RisingView. Измерения проводились, как минимум, в десяти различных точках и затем усреднялись. Равновесный (Юнговский) угол смачивания (θ_Y) оценивали по кажущемуся контактному углу смачивания θ_{ap} с использованием уравнения Венцеля [126]:

$$\cos\theta_{ap} = r \cos\theta_Y \quad (6)$$

где r – это фактор шероховатости, который в случае поверхности, сформированной полуцилиндрами, равен $\pi/2 \approx 1,57$.

2.4.2 Транспортные характеристики

Электропроводность ионообменных мембран измеряли дифференциальным методом с использованием стандартной двухсекционной ячейки-пинцета с платиновыми электродами сравнения на переменном токе частотой 1 кГц [127]. Обработка концентрационных зависимостей электропроводности в рамках микрогетерогенной модели [128] давала два важных параметра каждой мембраны: обменную ёмкость гелевой фазы и объёмную долю электронейтрального (межгелевого) раствора f_2 , косвенно характеризующую степень сшивки ионообменной матрицы, ее пористость и наличие в мембране мезо- и макропор, от которых зависят особенности ионного транспорта [128, 129].

Взаимодиффузию ионов калия и аммония в катионообменных мембранах определяли в двухконтурной проточной ячейке, геометрия которой имитирует БМЭД с двухкамерным элементарным звеном (рисунок 7), где катионообменная мембрана разделяет щелочную (1) и кислотную (2) камеры. В начале эксперимента контуры этих камер содержали 250 мл 0,41 М раствора KCl с рН 5,5 и 100 мл 0,41 М раствора NH_4Cl с рН 5,5 или рН 9,3. Растворы циркулировали в контурах (1) и (2), соответственно, в течение 5 часов. рН и электропроводность растворов в контуре (2) периодически измерялись с использованием кондуктометрической ячейки и комбинированного стеклянного электрода. Эти сенсоры были вмонтированы в промежуточную емкость и соединены с кондуктометром и рН метром, соответственно.

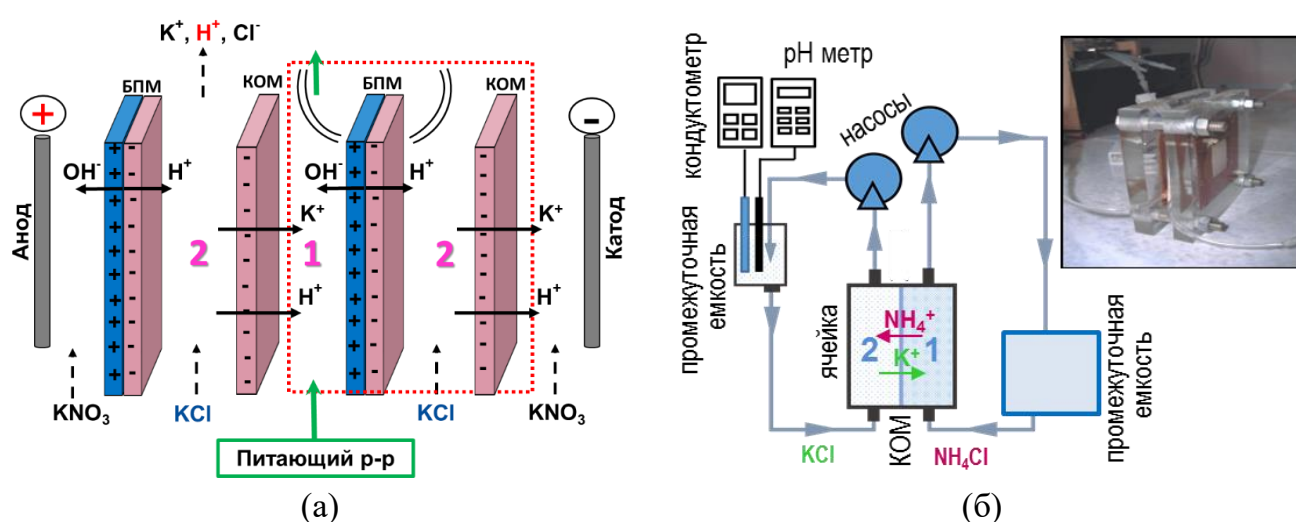


Рисунок 7 – Схема БМЭД с двухкамерным элементарным звеном, формируемым чередующимися биполярными и катионообменными мембранами (а) и установка (б) с ячейкой, имитирующей БМЭД, в которой катионообменная мембрана разделяет щелочную (1) и кислотную (2) камеры

Средняя линейная скорость прокачки растворов в измерительной ячейке не отличалась от соблюдаемой в БМЭД и равнялась $0,4 \text{ см с}^{-1}$. Рабочая площадь КОМ равнялась $4,0 \pm 0,1 \text{ см}^2$. Расстояние от поверхности КОМ до противоположной гладкой стенки камеры, изготовленной из плексигласа, составляло $6,15 \pm 0,1 \text{ мм}$. Эксперименты проводили при 25°C при соблюдении специальных мер по предотвращению возможной эмиссии NH_3 из контуров (1) и (2).

После окончания каждого эксперимента пробы из контура (1) анализировали спектрофотометрическим методом с реактивом Нesslera при длине волны 420 нм, подробно описанным в [130]. Каждый анализ повторяли не менее 3-х раз, находя затем

средние значения молярной концентрации аммиачного азота, c_N .

Количество перенесённого через мембрану аммиачного азота, n_N (в молях) определяли, как:

$$n_N = c_N W_2 \quad (7)$$

Здесь W_2 – объем раствора в «кислотном» контуре (2). Предварительные эксперименты показали, что изменения объема раствора, циркулирующего в контуре (2), не превышают возможной экспериментальной ошибки его определения (± 1 мл). Поэтому ими можно пренебречь.

Среднюю плотность потока аммиачного азота через КОМ определяли, как:

$$j_N = \frac{n_N}{St} \quad (8)$$

где S – рабочая площадь КОМ, t – длительность эксперимента.

Перед началом эксперимента все прошедшие солевую подготовку мембраны хранились в растворе соответствующего электролита.

Для определения *диффузионной проницаемости полволоконных газопроницаемых мембран по электролитам* использовали методику, которая базировалась на разработанной ранее методике для ионообменных мембран [131]. Детали этой методики применительно к ПВМ описаны в главе 3.

2.4.3 Поведение ионообменных мембран в наложенном электрическом поле

Поведение мембран в условиях наложенного постоянного электрического поля изучали методом вольтамперометрии или хронопотенциометрии, совмещенной с непрерывной регистрацией pH на входе и выходе камер лабораторного электродиализатора (БМЭД или ЭД), которые разделяла исследуемая стандартная или биполярная мембрана. Ток задавали с использованием источника постоянного тока Keithley SourceMeter 2400 (Keithley Instruments, США). Скачок потенциала регистрировали мультиметром Keithley 2010 (Keithley Instruments, США) с помощью капилляров Луггина-Габера, подведенных к обеим поверхностям мембраны и гидравлически соединенных с микроемкостями, в которые были погружены измерительные электроды Ag/AgCl. Значения pH регистрировали с использованием комбинированных стеклянных электродов, встроенных в проточные микроячейки и соединенных с pH-метрами pHM120 MeterLab, сопряженными с ПК. В случае получения

гальванодинамических вольтамперных характеристик (ВАХ) скорость развертки тока составляла $0,02 \text{ мА с}^{-1}$. Схемы прокачки электролитов и подведения капилляров Луггина-Габера для получения электрохимических характеристик исследуемых ионообменных мембран представлены на рисунке 8.

Чтобы исключить влияние на форму этих кривых сопротивления раствора, находящегося между поверхностями исследуемых мембран и кончиками капилляров Луггина-Габера, из значения измеренного скачка потенциала вычитали его омическую составляющую, iR_{ef} . Последняя определялась как произведение задаваемой плотности тока, i , на эффективное сопротивление $R_{ef}(\text{Ом} \cdot \text{см}^2)$. Его находили, представив начальный участок ВАХ в координатах $i - d\phi/di$ [120] и экстраполировав полученную кривую к нулевому значению плотности тока. Скорректированные таким образом кривые называют приведенными вольтамперными характеристиками [120]. Методика получения ВАХ и хронопотенциограмм в лабораторных электродиализаторах со специально разработанными устройствами ввода и вывода растворов прошла многократную апробацию и детально описана во многих публикациях, например, в [120]. Наличие таких устройств позволяет реализовать ламинарное течение раствора в межмембранном пространстве и использовать полученное для такого гидродинамического режима уравнение Левека [120] для расчета предельного тока, $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$, и толщины диффузионного слоя, δ . В случае раствора, который содержит электролит, состоящий из одного вида противоионов и одного вида коионов, например, KCl или NH_4Cl , это уравнение имеет вид:

$$i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = \frac{z_1 F D c_1^0}{h(T_1 - t_1)} \left[1,47 \left(\frac{h^2 V_0}{L D} \right)^{1/3} \right], \quad (9)$$

Оно устанавливает взаимосвязь между предельным током для противоиона (обозначен индексом 1); его зарядовым числом, z_1 , числами переноса в мембране, T_1 и в бесконечно разбавленном растворе, t_1 ; а также коэффициентом диффузии, D , и молярной концентрацией противоиона в растворе, c_1^0 , на входе в камеру ЭД длиной L ; межмембранным расстоянием, h ; средней линейной скоростью потока раствора, V_0 ; постоянной Фарадея, F .

$$D_{\text{тер}} = \left[\left(1 + \left| \frac{z_1}{z_A} \right| \right) D_1 N_1 + \left(1 + \left| \frac{z_2}{z_A} \right| \right) D_2 N_2 \right] t_A$$

$$= \frac{[(z_1 + |z_A|) D_1 z_1 c_1^0 + (z_2 + |z_A|) D_2 z_2 c_2^0] D_A}{\sum_{i=1,2,A} D_i z_i^2 c_i^0} \quad (11)$$

Здесь $N_i = \frac{z_i c_i^0}{z_A c_A^0}$ это эквивалентная фракция противоиона I в глубине раствора. Толщину диффузионного слоя для подстановки в уравнение (10) находили, как:

$$\delta^{\text{Lev}} = 0,68h \left(\frac{L D_{\text{тер}}}{h^2 V_0} \right)^{1/3} \quad (12)$$

Уравнение (12) получено [120] в предположении, что его форма не отличается от известной [120] для 1:1 электролитов.

В таблице 11 приведены некоторые характеристики электролитов, которые используются для расчета предельных токов.

Таблица 11. Некоторые характеристики исследованных электролитов при бесконечном разбавлении раствора, используемые при расчёте предельных токов [121]

Показатель	KCl	NaCl	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
Коэффициент диффузии катиона, 10 ⁻⁵ , см ² ·с ⁻¹	1,957	1,334	1,334	1,334
Коэффициент диффузии однозарядного аниона, 10 ⁻⁵ , см ² ·с ⁻¹	2,032	2,032	0,959	-
Коэффициент диффузии двухзарядного аниона, 10 ⁻⁵ , см ² ·с ⁻¹	-	-	-	0,759
Коэффициент диффузии электролита, 10 ⁻⁵ см ² ·с ⁻¹	1,99	1,61	1,12	1,07
Число переноса катиона	0,491	0,396	0,581	0,468
Число переноса однозарядного аниона	0,509	0,604	0,419	-
Число переноса двухзарядного аниона	-	-	-	0,456

Расчёты по уравнению (11) дают следующие значения $D_{\text{тер}}$ для растворов, содержащих Na_xH_(3-x)PO₄: 1,12·10⁻⁵ см²·с⁻¹ (pH 4,4 ± 0,1), 1,20·10⁻⁵ см²·с⁻¹ (pH 6,6 ± 0,1) и 1,38·10⁻⁵ см²·с⁻¹ (pH 10,0 ± 0,2).

Плотность потока ионов H⁺ и OH⁻ (моль·м⁻²·ч⁻¹), генерируемых биполярной мембраной, находящейся в растворе KCl, рассчитывали по уравнению:

$$j_{\text{OH}^-, \text{своб}} = \frac{Q}{S} (c_{\text{OH}^-, \text{вых}} - c_{\text{OH}^-, \text{вх}}) \quad (13)$$

$$c_{\text{OH}^-} = 10^{\text{pH} - \text{pKw}} \quad (14)$$

Здесь Q – объёмная скорость прокачки раствора через щелочную камеру БМЭД (л·ч⁻¹); S

– поляризуемая площадь БПМ (м^2); $c_{\text{ОН}^-, \text{вх}}$ и $c_{\text{ОН}^-, \text{вых}}$ – концентрации ионов ОН^- на входе и выходе щелочной камеры. Концентрацию анионов ОН^- ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$) оценивали по измеренному значению pH:

Здесь $\text{pK}_w=14$ – отрицательный десятичный логарифм ионного произведения воды при 25 °С. Оценка значений $c_{\text{ОН}^-}$ по уравнению (14) является справедливой, так как измеряемые в эксперименте значения находятся в диапазоне $5 < \text{pH} < 10$ ($10^{-9} \text{ М} < c_{\text{ОН}^-} < 10^{-4} \text{ М}$). Применительно к более высоким концентрациям ОН^- ионов необходим учёт их коэффициентов активности [121]. Уравнение (13) получено в предположении, что все, генерированные БПМ ионы ОН^- достигают выхода щелочной камеры, то есть не переносятся через КОМ (рисунок 8б).

Считается, что в растворах, содержащих аммиачный азот и/или фосфаты, часть генерированных БПМ ионов гидроксила расходуется на участие в реакциях протолиза. Их вклад нетрудно оценить по разнице в значениях плотностей потоков (13), полученных в растворах KCl и NH_4Cl и/или $\text{K}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$.

ГЛАВА 3. ЖИДКОСТНО-ЖИДКОСТНЫЙ МЕМБРАННЫЙ КОНТАКТОР: МЕТОДИКА ОЦЕНКИ МАССООБМЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЫБОР ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ АММИАЧНОГО АЗОТА

3.1 Принцип селективного извлечения аммиачного азота жидкостно-жидкостным мембранным контактором и проблемы, которые предстоит решить

На первой стадии разрабатываемого гибридного мембранного процесса необходимо селективно извлечь аммиачный азот из питающего многокомпонентного раствора, избежав переноса его нелетучих компонентов в принимающий раствор. По результатам анализа научно-технических источников (глава 1) для решения этой задачи выбран процесс, осуществляемый в жидкостно-жидкостном мембранном контакторе (ЖЖМК). Принцип функционирования ЖЖМК (рисунок 9) состоит в участии аммиачного азота в реакциях протонирования-депротонирования (раздел 2.3).

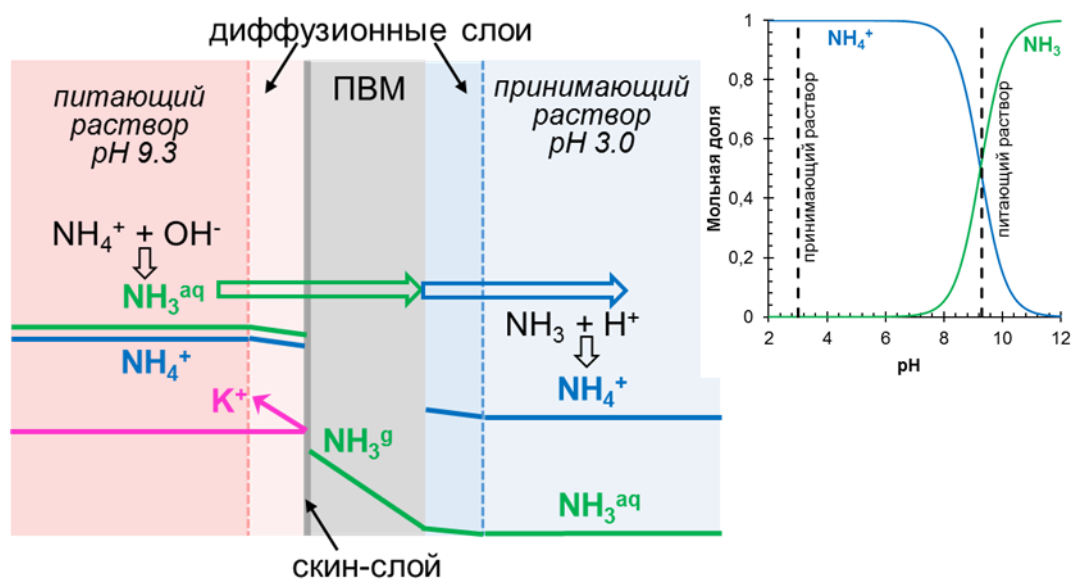


Рисунок 9 – Схема транспорта катионов и аммиака в питающем и принимающем растворах, а также в полволоконной мембране жидкостно-жидкостного мембранного контактора

Основным элементом ЖЖМК является гидрофобная газопроницаемая мембрана, которая разделяет щелочной питающий и кислый принимающий растворы. Подщелачивание питающего раствора ведет к его обогащению электронейтральной формой NH_3^{aq} . Аммиак сорбируется плотным гидрофобным полимером на поверхности

мембраны, диффундируют через нее в виде газа, который подвергается протонированию на границе с подкисленным принимающим раствором с образованием NH_4^+ . Нелетучие ионы, например, K^+ , Cl^- и анионы ортофосфорной кислоты не должны переноситься через газопроницаемую мембрану при отсутствии в ней сквозных дефектов, заполненных водой. Таким образом, ЖЖМК обеспечивает селективный перенос NH_3 и его связывание в принимающем растворе в форме аммонийной соли [48].

Из обзоров последних лет [48] следует, что на эффективность функционирования ЖЖМК влияют pH, температура, гидродинамические условия, состав растворов, материал, из которого изготовлены полволоконные газопроницаемые мембраны. Вместе с тем, в известных нам опубликованных исследованиях перенос аммиака, в первую очередь, связывают с суммарной толщиной стенки ПВМ и ее сопротивлением массопереносу [48, 56]. Вместе с тем, влияние плотного поверхностного слоя (скин-слой) и переходных слоев, которые регулируют транспорт аммиака по механизму «растворение-диффузия», остается недостаточно изученным. Кроме того, в литературе не удастся найти обоснованных подходов к оценке пригодности ПВМ к использованию в ЖЖМК, учету эмиссии летучего аммонийного азота в атмосферу, а также к сравнению массообменных характеристик мембранных контакторов в случаях, когда объемы питающего и принимающего растворов меняются при использовании наиболее распространенного порционного режима организации процесса извлечения аммиачного азота.

В главе 3 изложены результаты исследований, направленные на решение этих проблем.

3.2 Химический состав и структурные характеристики полволоконных мембран

Полисульфон, из которого изготавливают ПВМ и другие мембраны может иметь различную молекулярную массу, концевые группы и допирующие добавки. Применительно к выбранным для исследований мембран PSF1–PSF4 (раздел 2.1) было известно, что PSF3 и PSF4 изготовлены из полисульфона ULTRASON® S 6010 NAT. Состав коммерческой PSF1 и выпускаемой опытными партиями PSF2 заранее не был известен. Поэтому были проанализированы ИК-спектры, полученные в идентичных условиях для всех мембран (рисунок 10).

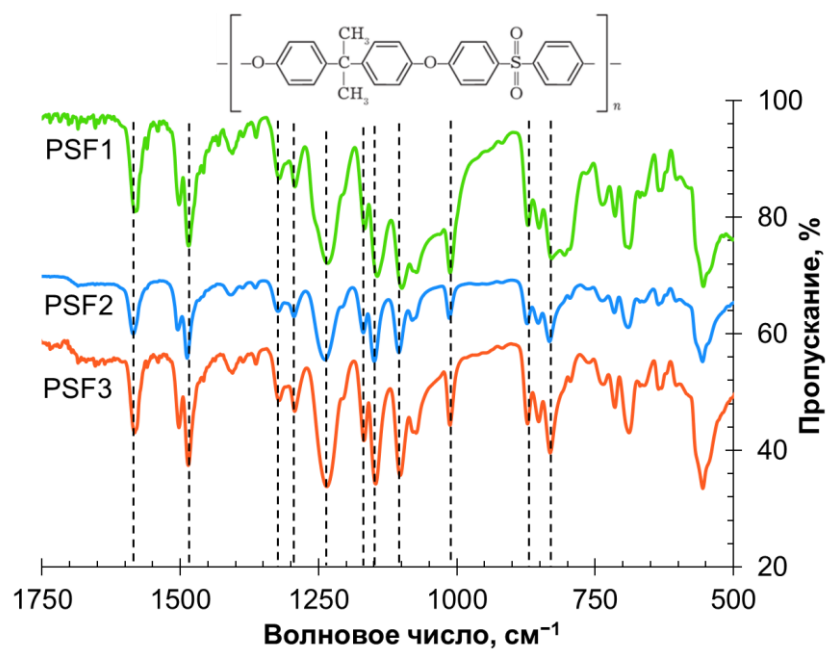


Рисунок 10 – Структурная формула и ИК-спектры мембран PSF1, PSF2 и PSF3. Мембраны PSF3 и PSF4 изготовлены из одного материала, поэтому спектр PSF4 не приведён

Установлено, что спектры исследованных мембран являются практически идентичными и содержат полосы, характерные для немодифицированного полисульфона [123]. Пики при ~ 1585 и ~ 1485 см^{-1} относятся к валентным и скелетным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ароматического кольца. Полоса ~ 1240 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям эфирной группы $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, а полоса ~ 1104 см^{-1} обусловлена наложением валентных колебаний связи $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и деформационных колебаний $\text{C}-\text{H}$ ароматического кольца [123]. Сульфоновая группа $-\text{SO}_3^-$ проявляется в виде интенсивных сигналов: асимметричные валентные колебания $\text{O}=\text{S}=\text{O}$, которые наблюдаются при ~ 1322 и ~ 1294 см^{-1} , симметричные валентные колебания проявляются при ~ 1150 см^{-1} [123]. Пики, соответствующие деформационным колебаниям группы $\text{C}-\text{S}-\text{C}$ расположены в низкочастотной области около 555 см^{-1} [132]. Внеплоскостные деформационные колебания $\text{C}-\text{H}$ пара-замещённых ароматических колец дают узкие полосы при ~ 873 и ~ 833 см^{-1} [123].

В спектре PSF1 обнаружена слабая полоса около 790 см^{-1} , характерная для менее симметричного замещения ароматических колец [123]. Она указывает на локальное искажение пара-замещённых фрагментов. Вместе с небольшим уширением основных полос эта особенность может быть связана с неравновесной упаковкой полимерных цепей, формирующейся при сухо-мокром способе формования полволоконных мембран

[133]. Спектр PSF3 по набору полос идентичен PSF2, однако содержит более выраженные локальные флуктуации пропускания, что обычно связывают с рассеянием излучения на поверхности с повышенной шероховатостью. Таким образом, метод ИК-НПВО не выявил существенных различий в основных функциональных группах полимеров, из которых изготовлены исследуемые ПВМ.

Структура внешней поверхности и поперечного сечения ПВМ была дополнительно исследована с помощью метода малоуглового рентгеновского рассеяния (рисунок 11) и сканирующей электронной микроскопии (рисунки 12 - 14). Дополнительные данные о химической природе и структуре внешней поверхности ПВМ были получены из анализа значений контактных углов смачивания (таблица 12).

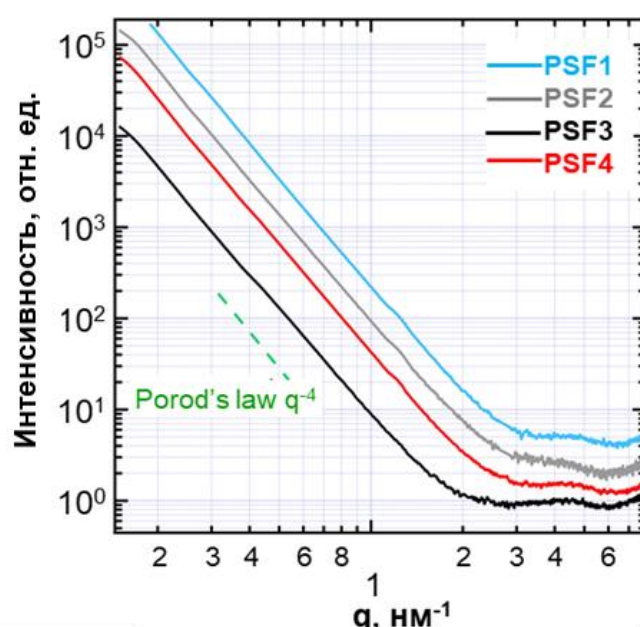


Рисунок 11 – Зависимости интенсивности рассеяния от длин вектора рассеяния, полученные методом МРР и характеризующие наноструктуру скин-слоя на наружной поверхности ПВМ

Из данных, представленных на рисунке 11, следует, что в диапазоне длин вектора рассеяния, q , от 0,15 до 2–3 нм^{-1} интенсивность рассеяния подчиняется закону Порода $I(q) \sim q^{-4}$, характерному для систем с резкими внутренними границами раздела [134]. При больших значениях q на всех кривых наблюдается максимум в области около 4,5 нм^{-1} . Характерный период структурной неоднородности, d , рассчитанный по соотношению $d = 2\pi/q$ [124], составляет $1,4 \pm 0,1$ нм. Это значит, что в скин-слоях жесткие цепи стеклообразного полисульфона создают упорядоченную структуру с узким распределением структурной периодичности, то есть, скорее всего, формируют

свободные объемы, но не имеют пор, которые могут быть заполнены жидкой водой. Наноструктура материала скин-слоя всех мембран на исследуемом масштабе близка. Уширение максимума для PSF1 и PSF2 может быть связано с более широким распределением периодов упаковки или частичной перестройкой полимерных ламелей [133].

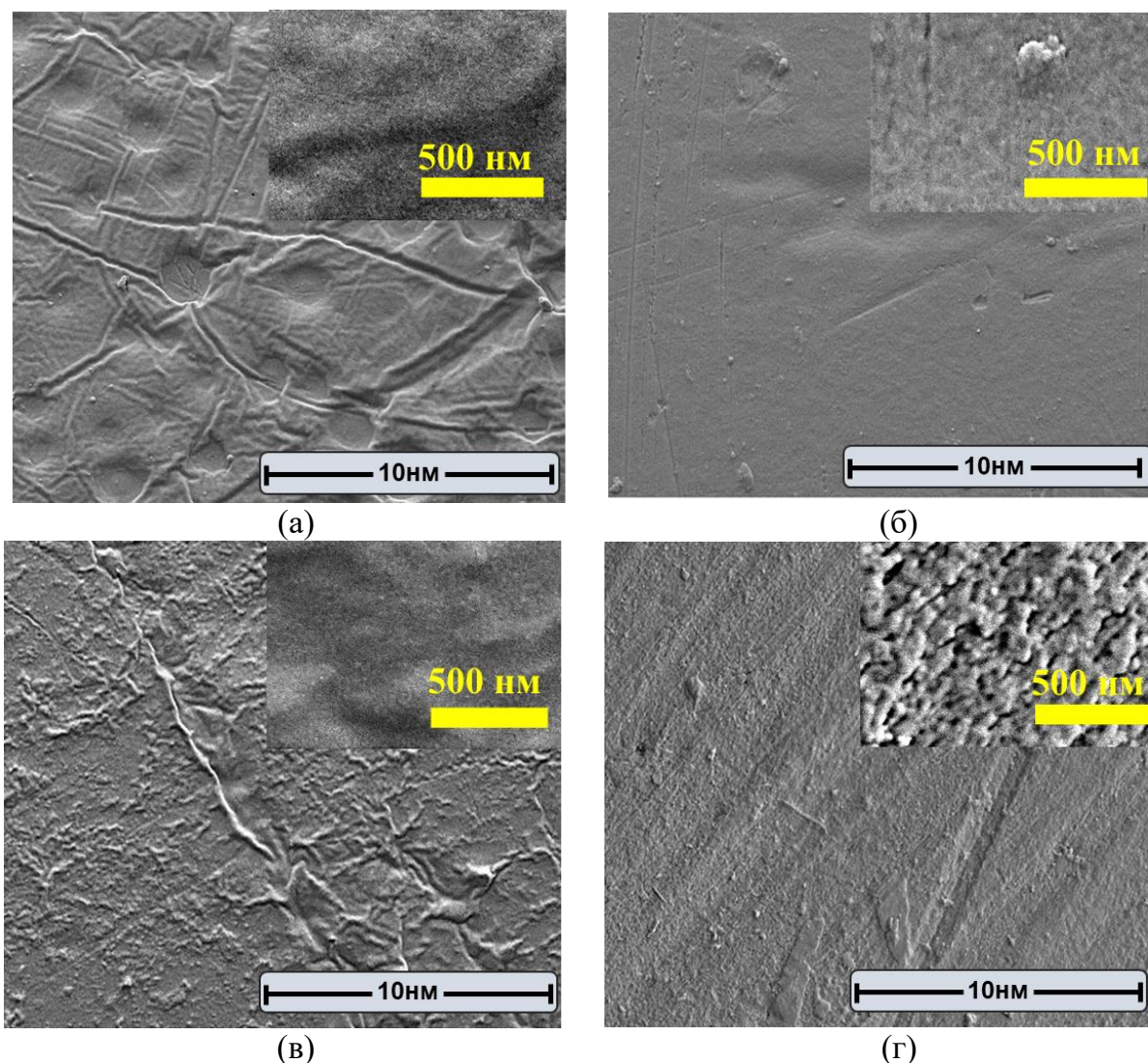


Рисунок 12 – СЭМ изображения внешних поверхностей образцов PSF1(а), PSF2(б), PSF3(в) и PSF4(г)

Найденные значения контактных углов дают дополнительную информацию о внешней поверхности исследованных ПБМ (таблица 12). Известно, что гидрофильно/гидрофобный баланс поверхности зависит от многих факторов, включая химическую природу материала, из которого изготовлены ПБМ, а также от количества и линейных размеров пор, в которые устремляется вода при измерении контактных углов смачивания [125]. Например, в исследовании [135] показано, что значения контактных

углов смачивания ПВМ из полисульфона могут меняться от 55 до 104 град при увеличении доли концевых Cl-групп и уменьшении доли концевых OH-групп на их поверхности. В случае наличия на поверхности мембран пор более 200 нм контактный угол снижается до 80 град против 108 град для мембран с порами менее 100 нм.

Таблица 12. Контактные углы смачивания наружной поверхности полволоконных мембран

Мембрана	PSF1	PSF2	PSF3	PSF4
Кажущийся контактный угол, θ_m , град	110 ± 2	105 ± 2	130 ± 2	117 ± 2
Равновесный угол Юнга θ_Y , град	103 ± 2	99 ± 2	114 ± 2	107 ± 2

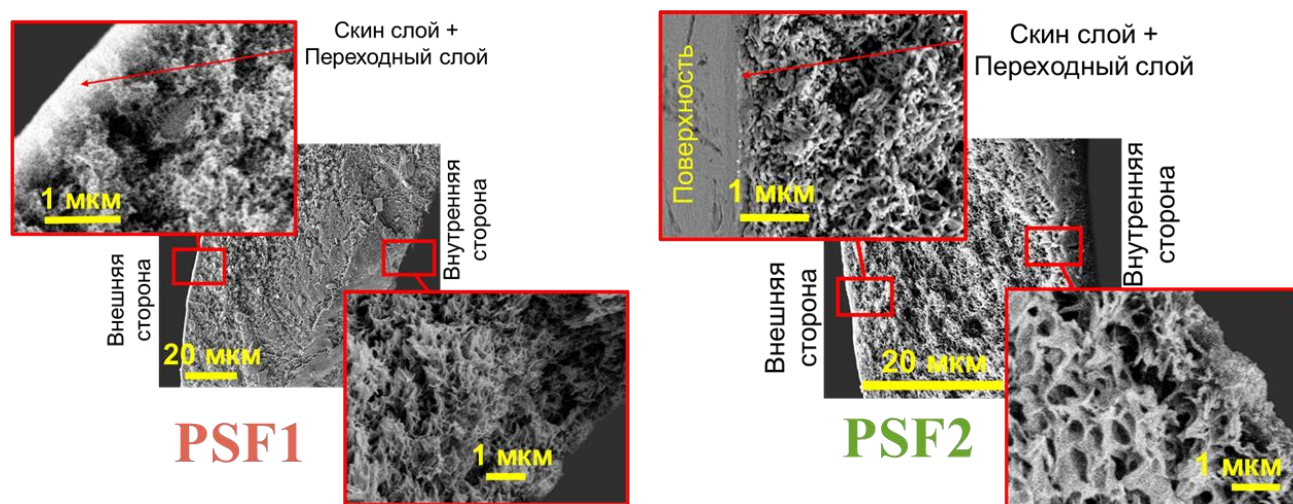


Рисунок 13 – СЭМ-изображения поперечных срезов мембран PSF1 (а) и PSF2 (б)

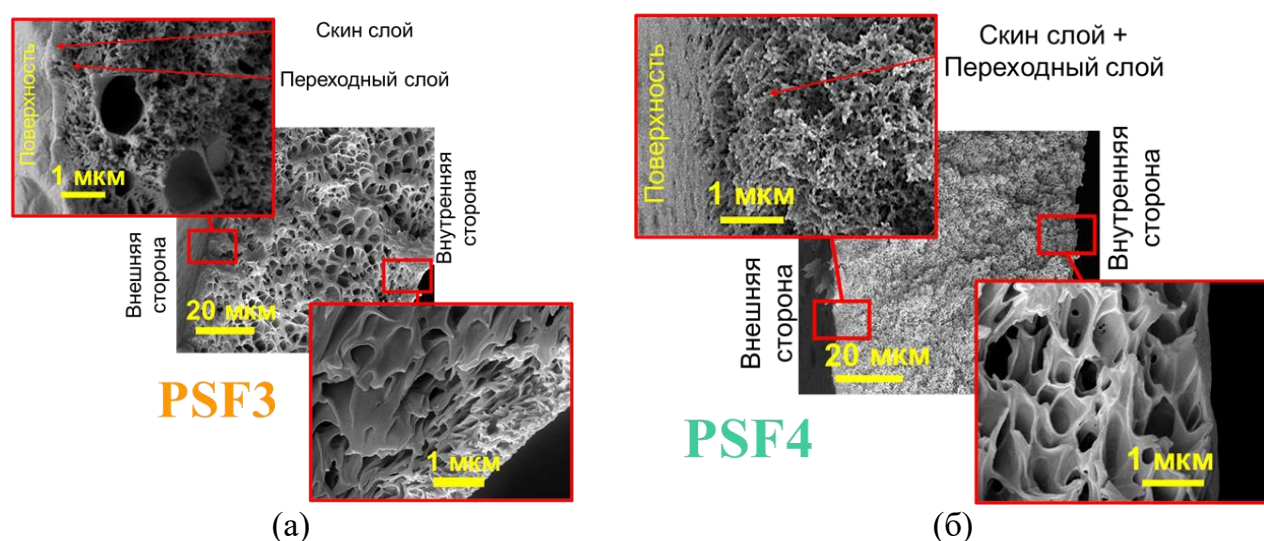


Рисунок 14 – СЭМ-изображения поперечных срезов мембран PSF3 (а) и PSF4 (б)

Высокие контактные углы исследованных образцов согласуются с данными МРР и указывают на небольшое число выходов крупных пор, способных заполняться водой. Тем не менее, краевые углы смачивания коммерческой мембраны PSF1 и производимой опытными партиями мембраны PSF2 ниже, чем у экспериментальных мембран PSF3 и PSF4, что указывает на наличие определенного количества поверхностных дефектов, которые могут способствовать переносу ионов и воды через PSF1 и, особенно, PSF2. Действительно, по данным СЭМ (рисунок 12) выходы крупных пор наблюдаются преимущественно на поверхности PSF2. При максимальном увеличении на поверхности PSF4 видна зернистая структура; её более тёмные области, по-видимому, соответствуют порам размером менее 50 нм (предел обнаружения СЭМ). С учётом данных по краевому углу смачивания, СЭМ, скорее всего, визуализирует тупиковые поры, не заполненные водой.

Более существенные различия в структуре исследуемых ПВМ выявлены при анализе их поперечных срезов (рисунки 13, 14). Они суммированы в таблице 13.

Таблица 13. Структурные характеристики поперечных срезов исследованных полволоконных газопроницаемых мембран

Характеристика	PSF1	PSF2	PSF3	PSF4
Средняя толщина стенки волокна, мкм	76 ± 1	35 ± 1	58 ± 1	65 ± 1
Толщина селективного слоя, нм	300 *	160 *	~300	>50
Толщина переходного слоя, нм	— *	— *	~1000	>2000
Средний размер пор в переходном слое, нм	>50	>50	>50	~50
Распределение пор в подложке	монодисперсное, равномерное	полидисперсное, равномерное	полидисперсное, равномерное	полидисперсное, градиентное
Средний размер пор в подложке у внутренней поверхности, нм	200 ± 50	200 ± 50	от 150 ± 50 до 1000 ± 50	от 500 ± 50 до 800 ± 50
Средний размер пор на расстоянии 500 нм от наружной поверхности, нм	200 ± 50	200 ± 50	>50	~50

* Для PSF1 и PSF2 скин- и переходный слои не идентифицируются отдельно; указана суммарная толщина скин- и переходного слоя

PSF1 и PSF2 имеют асимметричное строение. В PSF2 макропористая подложка с

равномерно распределенными порами размером 100–250 нм занимает более 99% поперечного сечения. Сумма толщин скин-слоя и переходного слоя в PSF2 тоньше 300 нм и примерно вдвое меньше, чем в PSF1. Подложка PSF3 имеет смешанную (полидисперсную) структуру с размерами пор от 100 до 1000 нм. Ее поверхностный скин-слой имеет толщину около 300 нм. За ним следует переходный слой толщиной около 1000 нм с порами размером более 50 нм. В PSF4 четко не выражены подложка, переходный и поверхностный слои. Вместо них наблюдается анизотропное (градиентное) распределение размеров пор, причем эти размеры постепенно увеличиваются от ~50 нм вблизи внешней поверхности оболочки до 500–800 нм вблизи внутренней поверхности волокна.

Таким образом, исследуемые мембраны мало отличаются по химическому составу или наноструктуре материала скин-слоя на внешней поверхности волокон. Они различаются, главным образом, суммарной толщиной скин- и переходного слоев, которая увеличивается в ряду $PSF2 < PSF1 \ll PSF3 < PSF4$. Далее (раздел 3.5) мы покажем, что это структурное различие существенно влияет на транспортные характеристики мембран и эффективность извлечения аммиачного азота в ЖЖМК модулях.

3.3 Лабораторная установка и методика осуществления ЖЖМК процесса

3.3.1 Оборудование и условия проведения экспериментов

Принципиальная схема и фотография лабораторной установки для осуществления ЖЖМК процесса и исследования массообменных характеристик ПВМ представлены на рисунке 15. Для печати картриджей ЖЖМК использованы 3D-принтер LSD (Phrozen Technology, Тайвань) и фотополимерная смола Standard Resin V2 (Anycubic, Китай). Половолоконные мембраны из полисульфона, химический состав и структура которых описаны в разделе 3.2, собирали в пучок, края которого герметизировали эпоксидной смолой. После отверждения смолы её излишки срезали гильотинным резак (рисунок 16а). Подготовленный пучок ПВМ закрепляли в корпусе ЖЖМК (рисунок 16б). Изготовленный картридж (рисунок 16в) помещали в лабораторную установку, которая позволяла исследовать массообменные характеристики полволоконных газопроницаемых мембран и определять влияние различных факторов на эффективность извлечения аммиачного азота с использованием ЖЖМК.

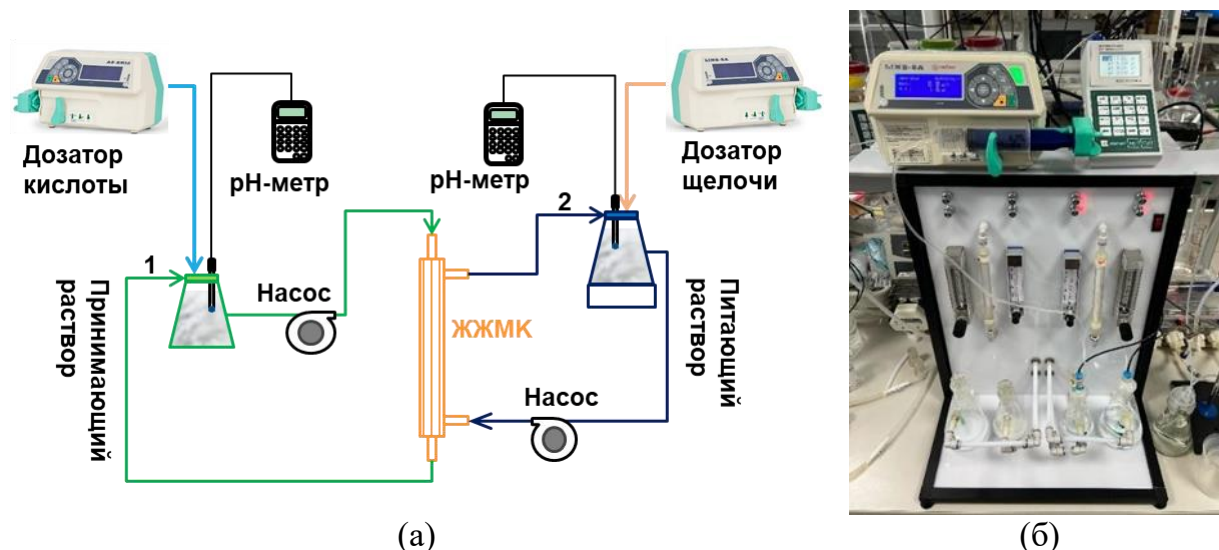


Рисунок 15 – Принципиальная схема (а) и фотография (б) экспериментальной установки, используемой для извлечения аммиачного азота и изучения массообменных характеристик ПВМ. Контуры питающего (щелочного) и принимающего (подкисленного) растворов обозначены цифрами 1 и 2, соответственно

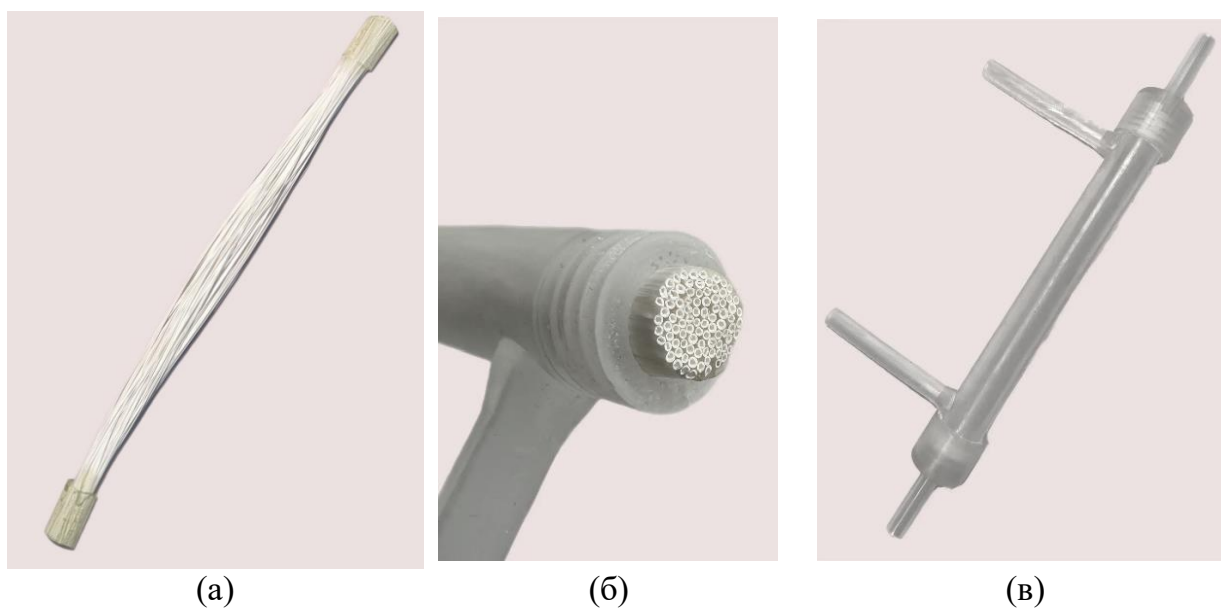


Рисунок 16 – Фотографии пучка ПВМ (а), торца пучка ПВМ, инкорпорированного в ЖЖМК (б) и ЖЖМК, подготовленного к исследованиям (в)

Некоторые геометрические параметры исследуемых ЖЖМК суммированы в таблице 14. Установка позволяет исследовать один или одновременно два двухконтурных ЖЖМК.

Таблица 14. Некоторые параметры исследованных ЖЖМК

Мембрана/Обозначение	PSF1	PSF2	PSF3	PSF4
Длина ПВМ, контактирующих с питающим раствором, см	13,0±0,1	13,0±0,1	13,0±0,1	13,0±0,1
Количество ПВМ в ЖЖМК модуле, шт.	140	117	98	55
Суммарная рабочая площадь внешней поверхности ПВМ, см ²	167,9±0,2	167,6±0,2	168,0±0,2	139,2±0,2
Удельная площадь ПВМ (площадь мембран на единицу внутреннего объёма ЖЖМК), см ² см ⁻³	16,4±0,2	16,4±0,2	16,5±0,2	13,6±0,2
Внутренний диаметр ЖЖМК модуля, см	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1	1,0±0,1

Принимающий раствор циркулировал по внутреннему просвету волокон со средней линейной скоростью 1,3 см·с⁻¹. Питающий раствор подавали в межволоконное пространство картриджа мембранного контактора со средней линейной скоростью 0,4 см·с⁻¹. Соотношение этих скоростей было оптимизировано в предшествующих экспериментах [136]. Начальные объёмы питающего и принимающего растворов составляли 250 и 100 мл.

Прокачка растворов осуществлялась насосами R385 (производитель Shenzhen Chipskey Technology Co., Ltd, Китай), управляемыми четырьмя регуляторами оборотов, и снабженными тумблером для включения системы. Объемные скорости потока растворов в контурах питающего и принимающего растворов регистрировались с помощью ротаметров серии LZM-4T (производитель Yuyao Kingtai Instrument Co., Ltd., ZYIA, Китай). В каждый из контуров врезана промежуточная емкость. В нее помещены датчики контроля pH, температуры и сопротивления растворов. Эти датчики соединены с pH-метрами Эксперт-001 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) и кондуктометрами Эксперт-002 (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия). Измеряемые величины регистрировались в автоматическом режиме персональным компьютером. Каждый из экспериментов осуществлялся в порционном циркуляционном режиме и длился 8 ч. Пробы объемом 1 мл отбирали из промежуточных емкостей через равные промежутки времени (1 ч). Температура поддерживалась постоянной, равной 25,0±0,5 °С.

Концентрацию аммиачного азота в пробах определяли спектрофотометрическим методом при длине волны 420 нм с использованием спектрофотометра УФ-1800, (производитель «ЭКОВЬЮ», Россия) [130]. Двухканальную хроматографическую систему DIONEX ICS-3000 (США) с кондуктометрическим детектором и блоком

подавления фонового сигнала использовали для контроля аммиачного азота, а также катионов K^+ и анионов, Cl^- , $H_xPO_4^{(3-x)}$. Погрешности в определении концентраций компонентов растворов равны $\pm 0,05$ мг (аммиачный азот) и $\pm 0,13$ мг (K^+ , Cl^-).

Исследования были выполнены с использованием питающих растворов, которые имели рН $9,3 \pm 0,1$, и принимающих растворов с рН $3,0 \pm 0,1$. Известно [48], что типичные рН питающих растворов имеют рН 9–11, а рН принимающих растворов находится в диапазоне значений 1–3. Наиболее «мягкие» из используемых значения рН питающего и принимающего растворов были выбраны, чтобы обеспечить долговременное функционирование ПВМ и других элементов установки для извлечения аммиачного азота с помощью ЖЖМК. Кроме того, при выборе рН питающего раствора учитывалась дальнейшая возможность применения ЖЖМК не только для переработки промышленных сточных вод, но и для извлечения аммиачного азота из фильтратов жидких фракций дигестатов после анаэробного сбраживания муниципальных стоков. Wäeger-Baumann, et al. показали, что эти фильтраты имеют рН 8–9. Их высокая буферная емкость ставит под сомнение экономическую целесообразности искусственного увеличения рН питающего раствора [137]. Таким образом, выбранные для экспериментов значения рН питающего и принимающего растворов являются компромиссом между минимизацией использования химических реагентов и необходимостью создания условий для частичной трансформации катионов NH_4^+ в NH_3 в питающем растворе, а также превращения аммиака в катионы NH_4^+ при его переносе через мембрану в принимающий раствор.

Исходные питающие растворы содержали NH_4^+ , NH_3 , Cl^- или NH_4^+ , NH_3 , Cl^- и K^+ , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} в соотношениях, представленных в таблице 15. Концентрации компонентов этих растворов являются типичными для сточных вод, образующихся при производстве азотно-фосфорных удобрений и некоторых других производств [15, 17].

Чтобы оценить способность исследуемых мембран переносить гидратированные ионы, использовали питающие растворы, которые содержали KCl в концентрациях от 20 до 410 мМ (таблица 15). Далее по тексту эти растворы обозначены как KCl , NH_4Cl и $NH_4Cl^+ K_2HPO_4$, соответственно. Принимающие растворы содержали 100 ± 2 мМ HCl или 33 ± 2 мМ H_3PO_4 . В тексте эти растворы обозначены как HCl и H_3PO_4 . Применение H_3PO_4 обеспечивало получение ценного азотно-фосфорного удобрения. Соляная кислота (HCl) позволяла проводить процесс с идентичными анионами по обе стороны исследуемых ПВМ в случае питающего раствора NH_4Cl .

Таблица 15. Начальные концентрации ионов в питающих растворах (рН 9,3±0,1) имитирующих сточную воду

Обозначение в тексте	Концентрация электролита в мМ			Ионный состав, мг л ⁻¹					
	KCl	NH ₄ Cl	K _x H _(3-x) PO ₄	K ⁺	NH ₄ ⁺	NH ₃	Cl ⁻	HPO ₄ ²⁻	H ₂ PO ₄ ⁻
KCl	410±2	–	–	16031	–	–	14555	–	–
NH ₄ Cl	–	410±2	–	–	3542	3624	14555	–	–
NH ₄ Cl ⁺ K ₂ HPO ₄	–	410±2	20±2	1564	3542	3624	14555	1920	2

Концентрированные растворы КОН (1000±2 мМ) и HCl или H₃PO₄ (400±2 мМ) непрерывно дозировались в контуры питающего и принимающего раствора для поддержания заданных значений рН.

3.3.2 Оценка эмиссии аммиака в атмосферу

Анализ литературных источников показал, что отсутствие специальных мер иногда приводит к существенному нарушению материального баланса по аммиачному азоту в контурах питающего и принимающего раствора из-за неконтролируемых потерь аммиака, поступающего в атмосферу [138]. Поэтому элементы гидравлической схемы лабораторного стенда были изготовлены из политетрафторэтиленовых трубок, соединенных фитингами из технополимера со вставками из нержавеющей стали и резиновыми уплотнительными кольцами из бутадиен-нитрильного каучука. Эти материалы совместимы с аммиачными растворами и непроницаемы для аммиака. Контакты функциональных элементов лабораторного стенда (насосов, ротаметров, LLMC) с трубками были дополнительно герметизированы уплотнительными материалами.

Для оценки эмиссии аммиака в атмосферу через составляющие установки был сделан холостой эксперимент. Вместо ЖЖМК в контур питающего раствора вставили трубку из политетрафторэтилена той же длины. Питающий раствор того же объема и той же концентрации, что и в основных экспериментах, прокачивался через этот контур в течение 8 часов. Результаты анализа показали, что разница начальных и конечных концентраций аммиачного раствора в питающем растворе составила менее 4%. Дополнительные эксперименты продемонстрировали, что разница между убылью количества (в молях) аммиачного азота из питающего раствора и его накоплением в

принимающем растворе также не превышает 4%. Таким образом, эмиссии аммиачного азота в атмосферу сравнима с погрешностью определения его концентраций в контурах ЖЖМК. Тем не менее, чтобы исключить любую потенциальную погрешность, связанную с улетучиванием аммиака из питающего раствора, все характеристики массопереноса через мембрану, были рассчитаны по увеличению концентрации аммиачного азота в принимающем растворе, где летучий аммиак отсутствовал.

3.3.3 Оценка переноса ионов K^+ и воды через полволоконные газопроницаемые мембраны

Определение переноса ионов K^+ и воды через исследуемые ПВМ осуществляли с использованием той же установки (рисунок 15), которую использовали для извлечения аммиачного азота. Небольшая модификация состояла в том, что принимающий раствор был заменен дистиллированной водой (сопротивление $0,5 M\Omega \text{ cm}$, pH $5,5 \pm 0,1$ при 25°C). В контур питающего раствора заливали раствор KCl, концентрации которого равнялись 20 ± 2 , 50 ± 2 , 100 ± 2 , 200 ± 2 или $410 \pm 2 \text{ mM}$. Объемы, скорости прокачки и температура растворов не отличались от используемых в экспериментах для извлечения аммиачного азота. Каждый эксперимент длился не менее 5 часов, в течение которых с интервалом в 10 мин измерялись pH и электропроводность (κ) принимающего раствора. Объем жидкости в этой емкости измерялся параллельно. Концентрацию ионов K^+ в принимающем растворе, c_s^K , определяли по предварительно полученной градуировочной кривой $\kappa - c_s^K$.

Концентрацию катионов K^+ в промежуточной емкости контура принимающего раствора (c_s^K) находили из предварительно полученной градуировочной кривой: $\kappa = f(c^K)$. Количество вещества катионов K^+ (n_s^K) в момент времени t находили как:

$$n_s^K = c_s^K W_s, \quad (15)$$

где W_s это объем раствора, циркулирующего в контуре принимающего раствора (обозначен индексом s).

Плотность потока (удельный поток) ионов K^+ (j , моль $\text{m}^{-2} \text{ ч}^{-1}$), переносимого через ПВМ из питающего раствора в принимающий раствор определяли как:

$$j^K = \left(\frac{dn_s^K}{dt} \right) \times \frac{1}{S}, \quad (16)$$

где S — это суммарная внешняя площадь полволоконных газопроницаемых мембран,

контактирующая с питающим раствором в ЖЖМК.

Поток K^+ через исследуемые ПВМ оказался пропорциональным его концентрации в исходном растворе и не превышал 1% от потока аммиачного азота. Взаимосвязь между потоками этих двух компонентов исходного раствора обсуждается в разделе 3.5.

Изменение объемов исходного и принимающего растворов для обсуждаемых далее ЖЖМК в течение 8-часовых экспериментов не превышало 1 мл, что незначительно по сравнению с объемами питающего и принимающего растворов. Соответственно, перенос воды не учитывался в последующем анализе массопереноса.

Описанный протокол использовался для каждого из ЖЖМК перед проведением основных экспериментов. Контактёр отбраковывали, если перенос воды или K^+ из питающего раствора (400 мМ KCl) в воду существенно превышал 1 моль $m^{-2} \text{ ч}^{-1}$, а перенос воды превышал 1 мл за 8 часов.

3.4 Процедура расчета массообменных характеристик ЖЖМК

В этом разделе предложена простая, основанная на экспериментальных данных процедура и соответствующая математическая модель, позволяющие корректно определить коэффициент массопереноса аммиака в полуволоконных газоразделительных мембранах. Необходимость разработки этой процедуры продиктована ее отсутствием в известных нам научно-технических источниках.

3.4.1 Ограничения общепринятого способа определения коэффициента массопереноса

Для определения общего коэффициента массопереноса k через полуволоконные мембраны многие исследователи используют уравнения (17) и (18) [48]:

$$\ln \left(\frac{c_{f0}^{NH_3}}{c_f^{NH_3}} \right) = \frac{kS}{W_f} t, \quad (17)$$

$$k = \frac{W_f}{St} \ln \left(\frac{c_{f0}^{NH_3}}{c_f^{NH_3}} \right), \quad (18)$$

где W_f – объём питающего раствора; $c_{f0}^{NH_3}$ и $c_f^{NH_3}$ – начальная и текущая молярные концентрации NH_3 в питающем растворе; t – продолжительность ЖЖМК-процесса; S – суммарная площадь наружной поверхности полуволоконных мембран, контактирующая

с питающим раствором. Уравнение (17) позволяет определить k по угловому коэффициенту прямой, аппроксимирующей экспериментальные данные в координатах $\ln(c_{f0}^{NH_3}/c_f^{NH_3}) - t$ [48].

Первое допущение состоит в том, что объём питающего раствора не изменяется во времени. Второе допущение заключается в использовании концентрации NH_3 в объёме питающего раствора в качестве движущей силы переноса, хотя в общем случае ею является разность концентраций NH_3 у отдающей и принимающей поверхностей мембраны.

В исследуемом ЖЖМК второе допущение выполняется. Расчёт профилей концентрации в системе, включающей мембрану и два прилегающих диффузионных слоя, выполненный Козмаем А.Э. [133], показывает, что концентрация NH_3 у поверхности мембраны со стороны питающего раствора мало отличается от её значения в объёме этого раствора. Со стороны кислого принимающего раствора концентрация NH_3 близка к нулю. При расчёте принимали плотность потока NH_3 , характерную для выполненных экспериментов, равную $175 \text{ ммоль} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Объём питающего раствора может изменяться по нескольким причинам. К ним относятся непрерывное дозирование концентрированной щёлочи для поддержания постоянного pH, перенос воды под действием разности осмотического или гидростатического давления, а также утечки раствора через дефекты полуволоконной мембраны или места герметизации торцов модуля [57, 139]. Учёт изменения объёма растворов и ненулевых градиентов концентрации компонентов в диффузионных слоях усложняет расчёт. Численные модели, предложенные в литературе, дополнительно учитывают перенос воды через мембрану и изменение расходов питающего и принимающего растворов [48, 57].

Несмотря на ограничения, уравнения (17) и (18) широко применяют для количественной характеристики ЖЖМК. При этом рассчитанное значение k может зависеть от концентрации TAN в питающем растворе. В работах [48] показано, что значения k , определённые по уравнению (17), уменьшаются с увеличением начальной концентрации TAN. Аналогичные результаты приведены в работах [57]. Вместе с тем, при постоянных объёмах растворов в контурах ЖЖМК значения k не зависят от концентрации аммиачного азота [140]. Высокая летучесть NH_3 также может приводить к завышению k , поскольку эмиссия аммиака в атмосферу увеличивает наблюдаемую

скорость снижения его концентрации в питающем растворе.

Для устранения указанных погрешностей предложены подходы, учитывающие перенос водяного пара через полуволоконные мембраны и изменение объёмов растворов при удалении аммонийного азота [57], а также методы определения потока NH_3 по накоплению катионов NH_4^+ в принимающем растворе [48]. Однако эти решения сравнительно сложны. Поэтому разработка простой и надёжной методики определения массообменных характеристик ЖЖМК остаётся актуальной.

3.4.2 Определение плотности потока NH_3 и общего коэффициента массопереноса

Расчет плотности потока и общего коэффициента массопереноса аммиака базируется на следующем. Извлечение аммиачного азота из щелочного питающего раствора является процессом, движущей силой которого служит разность pH. Молекулы NH_3^{aq} , присутствующие в питающем растворе, сорбируются полуволоконной мембраной в существенно дегидратированной форме и диффундируют в ней в направлении принимающего раствора. После десорбции в подкисленный принимающий раствор NH_3 присоединяет протон и превращается в катион NH_4^+ . Уменьшение концентрации H^+ компенсируют дозированием кислоты. Удаление NH_3 из питающего раствора смещает соотношение $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ в сторону NH_4^+ , поэтому для восстановления доли NH_3 в этот раствор дозируют KOH.

При использовании циркуляционного режима концентрация TAN ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) в питающем растворе уменьшается со временем, а в принимающем растворе возрастает. Одновременно увеличиваются объёмы обоих растворов. Экспериментальные зависимости, полученные для мембраны PSF2, приведены на рисунке 17.

Массообменные характеристики полуволоконных мембран в ЖЖМК рассчитывали непосредственно из определений плотности потока j_{TAN} и общего коэффициента массопереноса k [57, 139]:

$$j_{\text{TAN}} = \frac{dn_{\text{TAN}}}{dt} \cdot \frac{1}{S}, \quad (19)$$

$$k = \frac{j_{\text{TAN}}}{c_f^{\text{NH}_3}}. \quad (20)$$

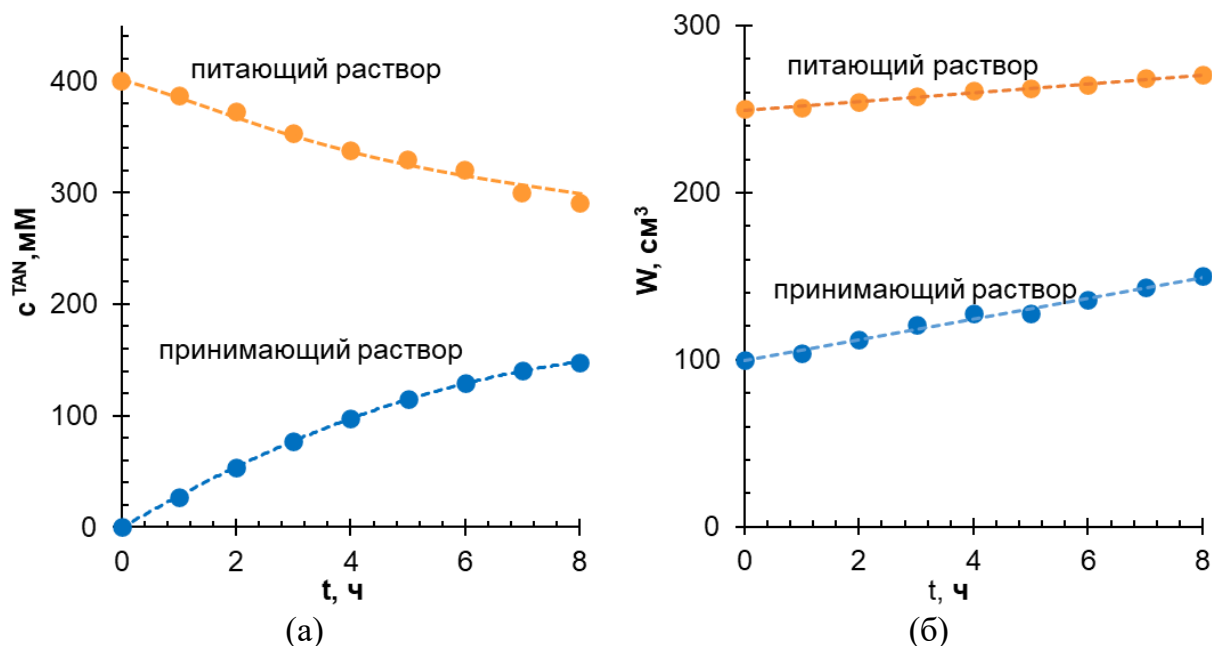


Рисунок 17 – Изменение концентрации TAN в питающем и принимающем растворах (а) и объёмов растворов (б) в течение эксперимента с мембраной PSF2 в ЖЖМК

Уравнение (19) определяет j_{TAN} как количество молей TAN, перенесённое через единицу площади мембраны в единицу времени. Коэффициент k представляет собой плотность потока TAN через мембрану, нормированную на концентрацию NH_3 в питающем растворе.

Уравнения (19) и (20) служат основой для получения уравнений (17) и (18). Через мембрану переносится только NH_3 , поэтому $j_{\text{TAN}} = j_{\text{NH}_3}$. Эта плотность потока пропорциональна скорости уменьшения количества NH_3 в питающем растворе:

$$j^{\text{NH}_3} = -\frac{1}{S} \frac{dn_f^{\text{NH}_3}}{dt} = -\frac{1}{S} \frac{d(c_f^{\text{NH}_3} w_f)}{dt}. \quad (21)$$

Подстановка выражения (21) в уравнение (20) даёт:

$$\frac{d(c_f^{\text{NH}_3} w_f)}{dt} = -k S c_f^{\text{NH}_3}. \quad (22)$$

Если объём питающего раствора при переносе NH_3 через мембрану не изменяется, W_f выносят за знак производной. Уравнение (22) при этом преобразуется в стандартное дифференциальное уравнение формальной реакции первого порядка, решением которого являются уравнения (17) и (18). Если W_f изменяется во времени, в левой части уравнения (22) необходимо дифференцировать произведение $c_f^{\text{NH}_3} W_f$ [57].

Перенос аммиачного азота имеет место не только в мембране, но и в двух диффузионных слоях, где наряду с NH_3 возможен перенос NH_4^+ . Определяющее

сопротивление создаёт мембрана, поскольку через неё преимущественно переносятся дегидратированные молекулы NH_3 [48, 57]. Движущей силой является разность концентраций NH_3 в питающем и принимающем растворах. При рН принимающего раствора 3 концентрация NH_3 в нём пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией в питающем растворе. Поэтому в уравнении (20) плотность потока нормируют на $c_f^{\text{NH}_3}$, а не на разность $c_f^{\text{NH}_3} - c_s^{\text{NH}_3}$, которую следует использовать в общем случае [57].

3.4.3 Определение количества перенесённого NH_3 по расходу кислоты и щёлочи в режиме рН-статирования

Количество TAN в питающем и принимающем растворах рассчитывали для каждого часа эксперимента по измеренным концентрациям TAN и текущим объёмам растворов:

$$n_{f,s}^{\text{TAN}} = c_{f,s}^{\text{TAN}} W_{f,s} \quad (23)$$

Концентрации NH_3 и NH_4^+ в питающем растворе рассчитывали по концентрации TAN и рН с использованием соотношений Хендерсона–Хассельбаха [121]:

$$c_f^{\text{NH}_3} = \frac{c_f^{\text{TAN}}}{1 + 10^{\text{pKa} - \text{pH}}}, \quad (24)$$

$$c_f^{\text{NH}_4^+} = c_f^{\text{TAN}} - c_f^{\text{NH}_3}. \quad (25)$$

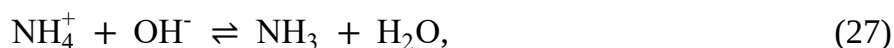
Здесь K_a – константа равновесия диссоциации NH_4^+ ; $\text{pKa} = 9,25$ при 25°C [121]. Концентрацию TAN определяли спектрофотометрически или методом ионной хроматографии. При расчётах коэффициенты активности не учитывали. В кислой среде принимающего раствора $c_s^{\text{NH}_4^+} \approx c_s^{\text{TAN}}$, а $c_s^{\text{NH}_3} \ll c_s^{\text{NH}_4^+}$.

Количество NH_3 , перенесённое через полуволоконную мембрану за время t , можно определить по количеству кислоты или щёлочи, дозированной соответственно в принимающий или питающий раствор для поддержания постоянного рН. При поступлении одной молекулы NH_3 в кислый принимающий раствор она присоединяет один ион H^+ и превращается в NH_4^+ . Дозирование одного иона H^+ с кислотой восстанавливает исходное значение рН. Поэтому количество H^+ , введённое в принимающий раствор для компенсации переноса $\Delta n \text{NH}_3$ молей аммиака, равно количеству перенесённого NH_3 :

$$\Delta n_s^{\text{H}^+} = \Delta n^{\text{NH}_3}. \quad (26)$$

Для питающего раствора соотношение сложнее, поскольку в нём одновременно

присутствуют NH_3 и NH_4^+ . При составлении материального баланса учитывали равновесия:



Решение системы уравнений материального баланса с учётом удаления Δn^{NH_3} молей NH_3 через мембрану и добавления $\Delta n_f^{\text{OH}^-}$ молей OH^- при постоянном pH приводит к соотношению:

$$\Delta n_f^{\text{OH}^-} = a \Delta n^{\text{NH}_3}, \quad (29)$$

где

$$a = \frac{1}{1 + 10^{\text{pH} - \text{pKa}}}. \quad (30)$$

Уравнение (29) справедливо при любом pH питающего раствора. Коэффициент a имеет физический смысл и согласно уравнению (30) равен мольной доле аммонийного азота, присутствующего в форме NH_4^+ при заданном pH. При низком значении pH, например, pH 3, $a \approx 1$, поэтому практически весь аммиачный азот находится в форме NH_4^+ . Для сохранения отношения $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ и постоянного pH на каждый моль удалённого NH_3 требуется добавить приблизительно один моль OH^- . При pH, существенно превышающем pKa, содержание NH_4^+ мало, удаление NH_3 слабо нарушает равновесие и a стремится к нулю. При pH = pKa коэффициент $a = 1/2$, а концентрации NH_4^+ и NH_3 равны. В этом случае для компенсации переноса 2 моль NH_3 требуется 1 моль OH^- , после чего равенство количеств обеих форм восстанавливается. Полный вывод уравнения (29) и зависимость отношения $\Delta n_f^{\text{OH}^-}/\Delta n^{\text{NH}_3} = a$ от pH питающего раствора приведены в дополнительных материалах к статье [133].

Совмещение уравнений (20) и (26) даёт выражение

$$k = \frac{dn_s^{\text{H}^+}}{dt} \cdot \frac{1}{s} \cdot \frac{1}{c_f^{\text{NH}_3}} = \frac{j^{\text{NH}_3}}{c_f^{\text{NH}_3}}. \quad (31)$$

В соответствии с уравнением (31), чтобы определить значение k , экспериментальные данные представляли в виде зависимости $n_s^{\text{H}^+} - t$. Ее аппроксимировали с использованием полинома второго порядка и затем дифференцировали полученное уравнение.

3.4.4 Проверка корректности предложенной методики определения коэффициента массопереноса

Расчёт общего коэффициента массопереноса по уравнению (22) с учётом изменения объёма питающего раствора во времени даёт значение, не зависящее от концентрации NH_3 в питающем растворе: $k = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$. Если использовать уравнение (17), рассчитанное значение k уменьшается с увеличением концентрации NH_3 примерно от $0,7 \cdot 10^{-3}$ до $0,6 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$. Причина состоит в том, что уравнение (17) не учитывает увеличение объёма питающего раствора вследствие дозирования щёлочи. Количество вещества NH_3 , покинувшего питающий раствор, рассчитанное без учёта роста объёма, оказывается меньше, чем при его учёте. Поэтому в первом случае получают меньшее значение k . Как показано в разделе 3.3.3, перенос воды через исследованные ПВМ был пренебрежимо мал. Следовательно, при отсутствии дозирования щёлочи в питающий контур должны быть применимы уравнения (17) и (18).

Зависимость $\ln(c_{f0}^{\text{NH}_3}/c_f^{\text{NH}_3})$ от продолжительности эксперимента является линейной (рисунок 18а), а объём питающего раствора увеличивается во времени (рисунок 18б). При расчёте по уравнению (17) величина kS/W_f постоянна. Поэтому при увеличении W_f значение k также должно увеличиваться во времени, то есть возрастать по мере уменьшения концентрации NH_3 в питающем растворе (рисунок 19).

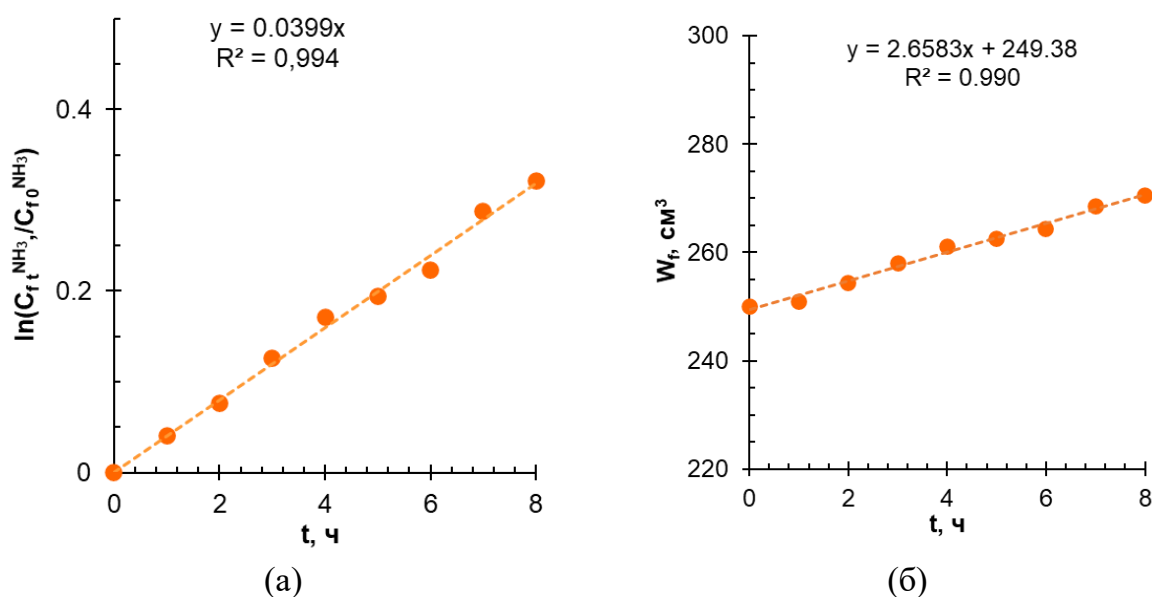


Рисунок 18 – Зависимости $\ln(c_{f0}^{\text{NH}_3}/c_f^{\text{NH}_3})$ (а) и объёма питающего раствора (б) от продолжительности эксперимента. Данные получены для мембраны PSF2, разделяющей питающий раствор NH_4Cl и принимающий раствор HCl

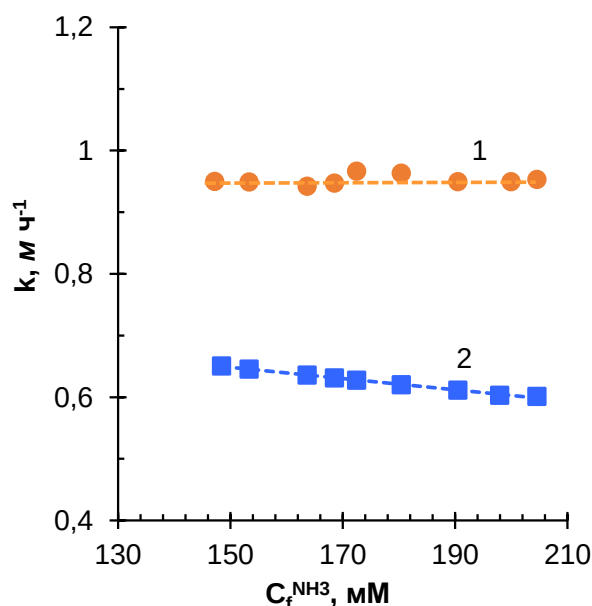


Рисунок 19 – Зависимость общего коэффициента массопереноса от концентрации NH_3 в питающем растворе. Кривая 1 рассчитана с учётом изменения объёма питающего раствора по уравнению (22), кривая 2 – без учёта изменения объёма по уравнению (17).

Данные получены для мембраны PSF2, разделяющей питающий раствор NH_4Cl и принимающий раствор HCl

Для проверки предложенной методики сопоставляли количество NH_3 , перенесённого через мембрану PSF2 за время t , определённое четырьмя способами (рисунок 20): по увеличению количества NH_4^+ в принимающем растворе, по уменьшению количества NH_3 в питающем растворе, по количеству кислоты, дозированной в принимающий раствор, и по количеству щёлочи, дозированной в питающий раствор. В последнем случае использовали уравнения (29) и (30). При pH питающего раствора 9,3 коэффициент a составляет около 0,47, поэтому количество перенесённого NH_3 определяли по соотношению

$$\Delta n^{NH_3} = \frac{\Delta n_f^{OH^-}}{a} \approx \frac{\Delta n_f^{OH^-}}{0,47}. \quad (32)$$

Соответственно, на рисунке 20 для питающего контура представлено удвоенное количество дозированной щёлочи, $2\Delta n_f^{OH^-}$. В соответствии с уравнением (32) эта величина должна быть близка к количеству перенесённого аммиака, поскольку $1/a = 1/0,47 \approx 2$.

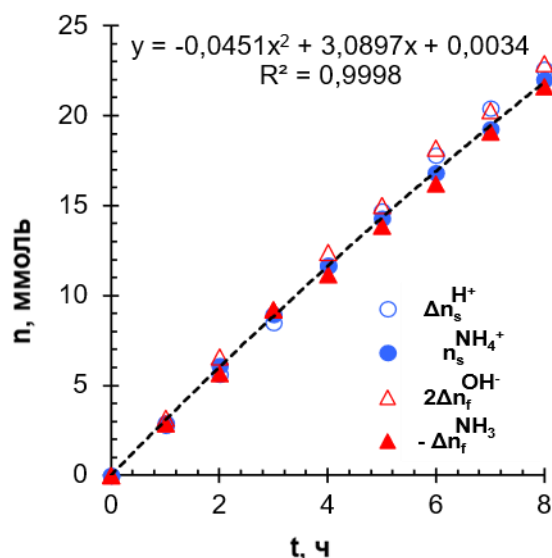


Рисунок 20 – Количество накопленных катионов NH_4^+ и дозированной кислоты в принимающем растворе, а также количество извлечённого NH_3 и удвоенное количество дозированной щёлочи в питающем растворе в зависимости от продолжительности эксперимента. Данные получены для мембраны PSF2, разделяющей питающий раствор NH_4Cl и принимающий раствор H_3PO_4

Количество NH_4^+ , накопленного в принимающем растворе, и количество дозированной в него кислоты имеют близкие значения и могут рассматриваться как контрольные оценки количества перенесённого NH_3 . Уменьшение количества NH_3 в питающем растворе, определённое спектрофотометрически, согласуется с ними в пределах погрешности. Удвоенное количество дозированной щёлочи имеет ту же зависимость от времени, но примерно на 5–8 % превышает контрольные значения. Небольшой систематический избыток дозированной щёлочи показывает, что она расходуется не только на восстановление равновесия $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ после удаления NH_3 через мембрану. Дополнительный расход может быть связан с частичной эмиссией NH_3 в атмосферу, поглощением атмосферного CO_2 щелочным питающим раствором и локальным передозированием KOH при недостаточно быстром перемешивании вблизи точки дозирования. Наиболее вероятной причиной является эмиссия NH_3 через соединения мембранного контактора с внешним контуром. В контрольных опытах без ЖЖМК потери аммиачного азота не превышали 4 %, тогда как при работе контактора герметизация его соединений была более сложной.

Согласование результатов четырёх способов в пределах 5–8 % подтверждает внутреннюю согласованность определения характеристик массопереноса. Вместе с тем

оценка по расходу щёлочи является наименее надёжной, поскольку зависит от процессов, протекающих в питающем контуре. В принимающем растворе аммиачный азот находится в нелетучей форме NH_4^+ . Поэтому количество перенесённого NH_3 , найденное по расходу кислоты, дозированной в этот раствор, не зависит от его эмиссии в атмосферу и других процессов в питающем контуре. Кроме того, объём дозированной кислоты определяется с меньшей относительной погрешностью, чем изменение концентрации общего аммиачного азота, найденное как разность двух близких величин. По этим причинам в последующих расчётах плотность потока NH_3 определяли по количеству кислоты, дозированной в принимающий раствор.

3.5 Влияние структуры полуволоконных мембран на массообменные характеристики ЖЖМК

Зависимости плотности потоков NH_3 и K^+ через исследуемые ПВМ от концентрации этих компонентов в питающем растворе представлены на рисунке 21. Питающий раствор NH_4Cl с $\text{pH } 9,3 \pm 0,1$ содержал NH_3 и NH_4^+ в мольном соотношении 0,53:0,47. Принимающий раствор HCl имел $\text{pH } 3,0 \pm 0,1$. При этих условиях доля NH_3 в принимающем растворе составляла около $6 \cdot 10^{-5} \%$ и была пренебрежимо мала. Плотность потока NH_3 и общий коэффициент массопереноса определяли по уравнению (31). Плотность потока K^+ через те же ПВМ определяли по уравнению (16). Методика этих экспериментов приведена в разделе 3.3.3.

Плотность потока NH_3 увеличивается с ростом концентрации общего аммонийного азота и, следовательно, концентрации NH_3 в питающем растворе. Это обусловлено увеличением движущей силы массопереноса, поскольку концентрация NH_3 в принимающем растворе близка к нулю. Такая зависимость согласуется с опубликованными данными [48]. При одинаковых условиях плотности потока NH_3 через PSF1 и PSF2 близки и примерно в 20 раз выше, чем через PSF3 и PSF4: $\text{PSF4} \approx \text{PSF3} \ll \text{PSF1} \approx \text{PSF2}$.

Плотность потока K^+ увеличивается в ряду $\text{PSF3} < \text{PSF4} < \text{PSF1} \ll \text{PSF2}$ и на 2–3 порядка ниже плотности потока NH_3 . При концентрациях общего аммонийного азота и K^+ в питающих растворах около 400 мМ отношения $j^{\text{NH}_3}/j^{\text{K}^+}$ составляют 1670 для PSF3 и 165 для PSF2. Следовательно, все исследованные ПВМ характеризуются высокой селективностью по отношению к NH_3 , несмотря на различия плотностей потоков.

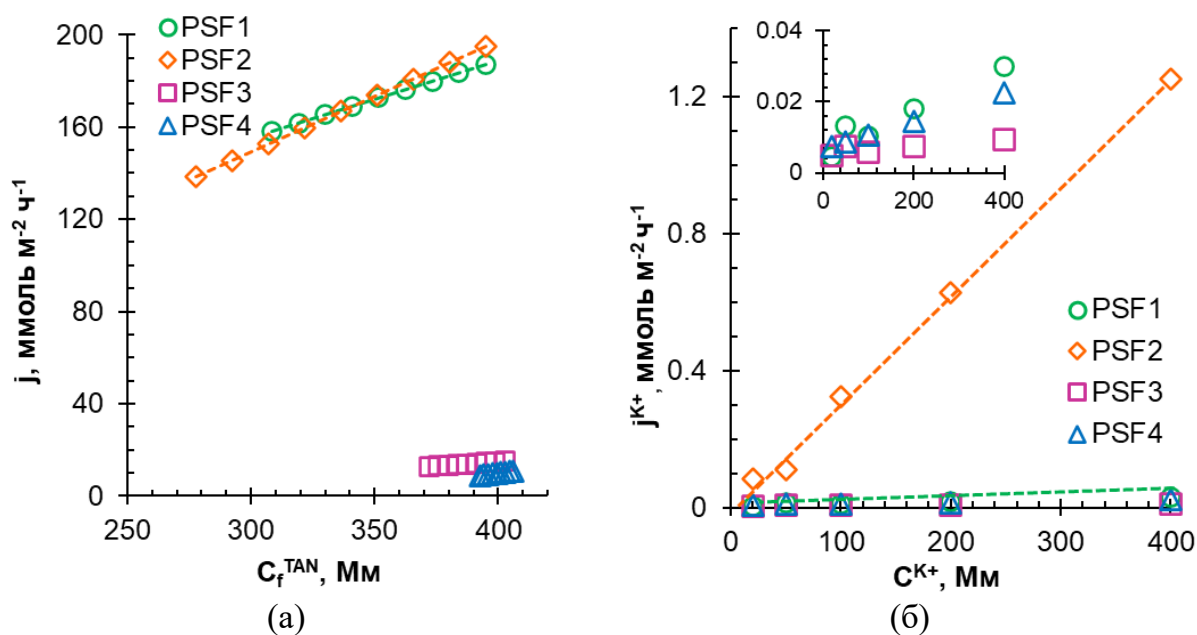


Рисунок 21 – Зависимости плотности потока NH_3 от концентрации TAN в питающем растворе NH_4Cl (а) и плотности потока K^+ от концентрации KCl в питающем растворе (б) для мембран PSF1–PSF4

Концентрационные зависимости плотности потока K^+ близки к линейным. При пренебрежимо малой концентрации KCl в принимающем растворе и изменении объёмов растворов менее 1 % это означает, что в первом приближении концентрация KCl в мембране пропорциональна его концентрации в питающем растворе, а коэффициент диффузии KCl в ПВМ не зависит от концентрации внешнего раствора. Для заряженных ионообменных мембран доннановское исключение коионов и другие нелинейные эффекты, напротив, приводят к нелинейным концентрационным зависимостям диффузионного потока электролита [131, 141]. Линейность полученных зависимостей указывает на отсутствие существенных взаимодействий KCl с материалом исследованных ПВМ.

KCl является нелетучим веществом и, в отличие от NH_3 , не может переноситься в газообразном состоянии через сухие свободные объёмы полимера. Его перенос возможен только через заполненные водой сквозные поры. Такие гидравлически связанные поры могут возникать вследствие дефектов скин-слоя, выявленных методом СЭМ. Мембрана PSF2 имеет больше подобных дефектов, чем PSF1, PSF3 и PSF4. Тем не менее во всех случаях плотность потока K^+ , а возможно и NH_4^+ , не превышает 1 % плотности потока NH_3 .

Для каждой мембраны общий коэффициент массопереноса k остаётся постоянным

в исследованном диапазоне концентраций NH_3 (рисунок 22). Его значения составляют $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ для PSF1 и PSF2, $(6,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ для PSF3 и $(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ для PSF4. Значения k для PSF1 и PSF2 более чем на порядок выше, чем для PSF3 и PSF4. Для сравнения, в проведённых ранее опытах с полиэфирамидной ПБМ при идентичных условиях получено $k = (3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$. Для ПБМ из поли(4-метил-1-пентена) при близких концентрациях NH_3 и pH принимающего раствора общий коэффициент массопереноса составлял около $3 \cdot 10^{-4} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$ [48]. Таким образом, PSF1 и PSF2 превосходят эти мембраны по интенсивности массопереноса NH_3 . Напомним (таблица 13), что суммарная толщина скин- и переходного слоёв составляет около 160 нм для PSF2 и около 300 нм для PSF1. В то же время, суммарная толщина скин- и переходного слоев увеличивается до 1300 нм (PSF3) превышает 2000 нм (PSF4). Такая корреляция позволяет предположить, что суммарная протяжённость скин- и переходного слоёв является структурным параметром, определяющим сопротивление переносу NH_3 через полисульфоновые ПБМ.

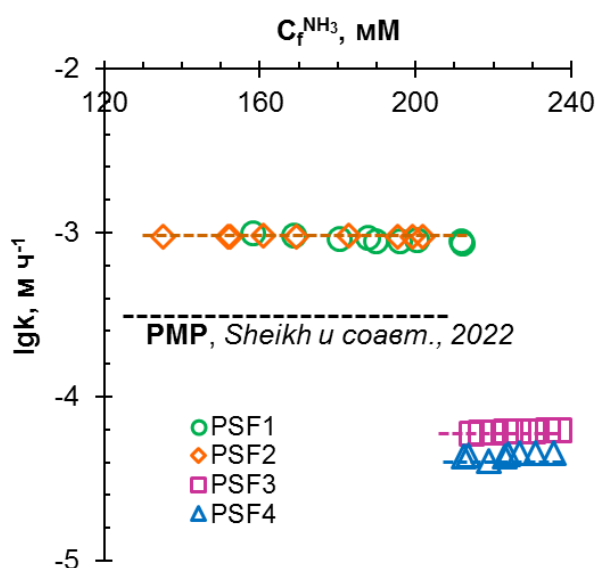


Рисунок 22 – Зависимость общего коэффициента массопереноса аммиачного азота через исследуемые мембраны от концентрации аммиака в питающем растворе

Таким образом, различия массообменных характеристик PSF1, PSF2 и PSF3, PSF4, прежде всего, обусловлены протяжённостью скин- и переходного слоёв. Наибольшие значения k получены для PSF1 и PSF2, у которых суммарная толщина этих слоёв не превышает 300 нм.

3.6 Влияние состава питающего и принимающего растворов на массообменные характеристики ЖЖМК

Влияние состава питающих и принимающих растворов на характеристики ЖЖМК процесса исследовали с использованием мембран PSF1 или PSF2. Было выполнено две серии экспериментов со «свежими» пучками ПВМ. В каждой из серий контуры ЖЖМК в произвольном порядке заполняли питающим (NH_4Cl или $\text{NH}_4\text{Cl}+\text{K}_2\text{HPO}_4$) и принимающим (HCl или H_3PO_4) раствором. Эксперимент длился 8 ч. Затем растворы удаляли, промывали гидравлическую систему дистиллированной водой и заливали новую порцию питающего и принимающего раствора. Суммарная продолжительность работы каждого пучка, без учёта перерывов между восьмичасовыми опытами, составила 72 ч.

Среднюю плотность потока NH_3 рассчитывали по уравнению:

$$j_{\text{av}}^{\text{NH}_3} = \frac{\Delta n_s^{\text{NH}_4^+}}{S \Delta t}, \quad (33)$$

где $\Delta n_s^{\text{NH}_4^+}$ – разность между конечным и начальным количеством NH_4^+ в принимающем растворе; Δt – продолжительность эксперимента.

Степень извлечения аммиачного азота R рассчитывали по уравнению

$$R(\%) = \frac{n_{f0}^{\text{NH}_3} - n_f^{\text{NH}_3}}{n_{f0}^{\text{NH}_3}} \cdot 100 = \frac{n_s^{\text{NH}_4^+}}{n_{f0}^{\text{NH}_3}} \cdot 100, \quad (34)$$

где $n_{f0}^{\text{NH}_3}$ и $n_f^{\text{NH}_3}$ – начальное и конечное количество NH_3 в питающем растворе; $n_s^{\text{NH}_4^+}$ – количество NH_4^+ , накопленное в принимающем растворе.

Из полученных данных (рисунок 23) следует, что в пределах экспериментальной погрешности средняя плотность потока NH_3 не зависит от состава питающего и принимающего растворов и практически не изменяется с увеличением суммарного времени работы ЖЖМК, равно как и параметр R , величина которого в условиях проведенных экспериментов составляла 24 ± 3 %. Этот результат согласуется с литературными данными [51], согласно которым при заданном значении pH в принимающем растворе природа неорганической кислоты не оказывает существенного влияния на эффективность ЖЖМК. Вопреки прогнозам, которые можно было бы сделать на основе данных работы [53], пластификация полимера, вызванная взаимодействием аммиака с сульфонильными группами полисульфона, не оказала заметного негативного влияния на кратковременную эксплуатационную стабильность образцов PSF1 и PSF2 в течение 72 часов в условиях работы с модельным раствором [133].

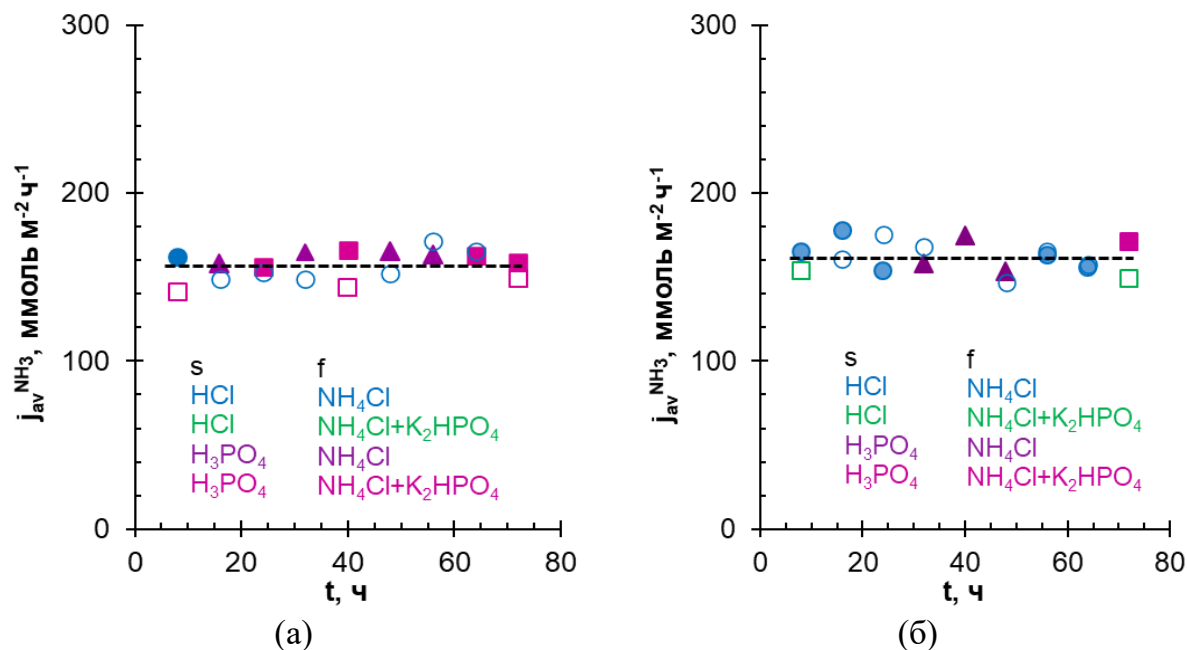


Рисунок 23 – Средние значения плотности потока NH_3 для различных сочетаний электролитов в принимающем и питающем растворах с $\text{pH } 3,0 \pm 0,1$ и $9,3 \pm 0,1$ соответственно. Заполненные и незаполненные маркеры соответствуют двум сериям опытов, проведённым в идентичных условиях с пучками мембран PSF1 (а) и PSF2 (б)

Важно отметить, что относительно невысокие значения параметра R зависят не только от массообменных характеристик исследованных ПБМ, но и от их площади. В наших экспериментах (таблица 14) общая площадь мембран PSF1, PSF2 составляла 168 см^2 . Это как минимум на два порядка меньше значений, используемых исследователями для практически полного извлечения аммиака из модельных растворов или сточных вод [48, 139].

Низкая интенсивность переноса гидратированных ионов (рисунок 21б) по сравнению с высокой интенсивностью переноса NH_3 (рисунок 21а) обеспечивает низкий уровень примесей в принимающем растворе по окончании каждого эксперимента. Например, исходный раствор ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$) в начале эксперимента содержит 410 мМ ионов Cl^- , 20 мМ фосфатов и 20 мМ ионов калия, причем, к концу эксперимента концентрация K^+ возрастает примерно до 40 мМ вследствие дозирования щелочи. По завершении эксперимента принимающий раствор содержит примерно $3,0 \pm 0,2 \text{ мол. \%}$ (PSF2) и менее $0,5 \pm 0,2 \text{ мол. \%}$ (PSF1) солей калия и около $97,0 \pm 0,2 \text{ мол. \%}$ (PSF2) и $99,5 \pm 0,2 \text{ мол. \%}$ (PSF1) солей аммония. Эти данные качественно согласуются с результатами оценок, сделанных на основе сопоставления плотностей потоков NH_3 и K^+ (раздел 3.2).

Краткое заключение к главе 3

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

При дозировании кислоты и щелочи в контуры ЖЖМК плотность потока и общий коэффициент массопереноса NH_3 следует рассчитывать с учётом изменения объёмов принимающего и питающего растворов. Наиболее надёжной мерой количества NH_3 , извлеченного из питающий раствор, служит количество кислоты, дозированной в принимающий раствор, где аммиачный азот находится преимущественно в нелетучей форме NH_4^+ .

Определяющим структурным параметром ПБМ является протяжённость скин- и переходного слоёв. Для PSF1 и PSF2 при их суммарной толщине не более 300 нм общий коэффициент массопереноса составляет $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$. Для PSF3 и PSF4 при большей протяжённости мелкопористой области значения k снижаются соответственно до $(6,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ и $(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5} \text{ м} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Плотность потока K^+ через исследованные мембраны на 2–3 порядка меньше плотности потока NH_3 , что подтверждает высокую селективность всех исследованных ПБМ к аммиаку. Низкий перенос гидратированных ионов через мембраны обеспечивает невысокое (менее 3%) содержание примесей в полученных растворах аммонийных солей.

При обеспечении постоянных значений pH в контурах ЖЖМК перенос NH_3 через PSF1 и PSF2 в пределах погрешности не зависит от присутствия фосфатов в питающем растворе и природы кислоты в принимающем растворе. Эти мембраны демонстрируют стабильность массообменных характеристик, по крайней мере, в течение 72 часов.

Для дальнейшего использования в комбинированной установке ЖЖМК-БМЭД выбрана мембрана PSF2. Она сочетает высокий общий коэффициент массопереноса с возможностью получения опытных партий на российском предприятии.

ГЛАВА 4. БЕЗРЕАГЕНТНАЯ КОРРЕКЦИЯ pH В ЩЕЛОЧНОМ КОНТУРЕ ЖЖМК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БМЭД

4.1 Принципы безреагентной генерации H^+ , OH^- ионов биполярными мембранами и проблемы, которые предстоит решить для адаптации этого процесса к аммонийсодержащим растворам

Как уже упоминалось в главе 1, применение биполярных мембран позволяет генерировать H^+ , OH^- ионы из воды, которая диффундирует из внешнего раствора к биполярному переходу на границе катионо- и анионообменного слоя. Однако эффективная реализация этого процесса зависит от выполнения ряда условий. Интенсивность генерации протонов и ионов гидроксила зависит от (а) каталитической активности фиксированных групп или катализатора, который вводят на границу КОМ/АОМ; (б) морфологии и площади границ контакта КОМ/АОМ или КОМ/Кат/АОМ; (в) доступности этих границ для воды, которая диффундирует из внешнего раствора [70]. Для обеспечения такой доступности иногда используют пористые ионообменные материалы [70]. Идеальная морфология таких материалов позволяет достичь баланса между приемлемой скоростью доставки воды к биполярному переходу и минимальным переносом через БПМ коионов, которые загрязняют конечный продукт [142]. В случае функционирования БПМ в аммонийсодержащих растворах добавляется еще одна проблема, природа которой до сих пор дискутируется научным сообществом. Речь идет о непропорционально высоком переносе аммиачного азота через БПМ из щелочной камеры электродиализатора [64, 72]. При сопряжении щелочной камеры БМЭД с щелочным контуром ЖЖМК такой перенос неминуемо приведет к потерям NH_3 из питающего раствора и, как следствие, к снижению производительности ЖЖМК. Еще одним источником потерь могут стать анионо- и/или катионообменные мембраны, которые являются неотъемлемой частью мембранного пакета БМЭД. Знания, полученные недавно о механизмах переноса аммиачного азота через АОМ [74], предполагают 2 сценария: (а) выбирать для мембранных пакетов АОМ с минимальной обменной емкостью, максимальной толщиной и минимальной аффинностью полимерной матрицы к аммиачному азоту; (б) полностью отказаться от их применения в БМЭД. Поведение КОМ является более или менее предсказуемым в случае применения БМЭД с трехкамерным элементарным звеном (рисунок 24), когда мембрана разделяет камеру обессоливания и

щелочную камеру. Однако, более перспективными для переработки аммонийсодержащих растворов считаются БМЭД с двухкамерным элементарным звеном (рисунок 25), когда мембрана разделяет кислотную и щелочную камеру. Если питающий раствор прокачивают через кислотную камеру БМЭД, то необходима КОМ, обеспечивающая максимальный перенос катионов NH_4^+ в электрическом поле с минимальными энергозатратами. Если питающий раствор прокачивают через щелочную камеру БМЭД, то необходима КОМ, которая предотвратит перенос аммиачного азота из щелочной камеры в кислотную. Фундаментальные основы функционирования КОМ в таких условиях, по-видимому, не изучались. Поэтому и принципы отбора наиболее подходящих КОМ остаются неизвестными.

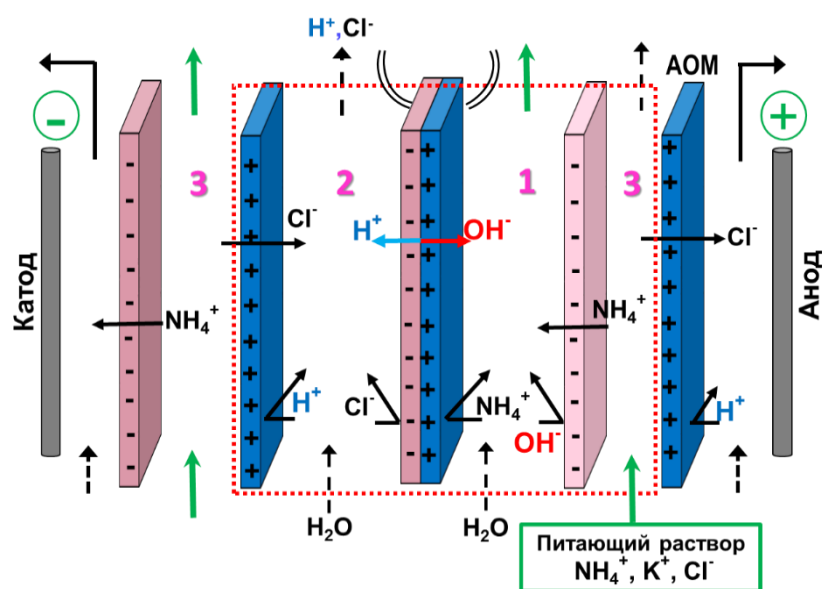


Рисунок 24 – Схема БМЭД с трехкамерным элементарным звеном, состоящим из щелочной (1) и кислотной (2) камер, а также камеры обессоливания (3)

Оптимальные токовые режимы эксплуатации БМЭД, сопряженного с ЖЖМК еще не обсуждались в научной литературе. Анализ известных нам литературных источников приводит к заключению, что БМЭД стараются эксплуатировать при токах, близких к предельным плотностям тока для КОМ, не обосновывая свой выбор. Высокие энергозатраты на БМЭД и потери целевого продукта снижают экологическую и экономическую привлекательность замены реагентного метода дозирования щелочи в питающий раствор ЖЖМК на малореагентный метод генерации необходимых ионов гидроксила биполярной мембраной.

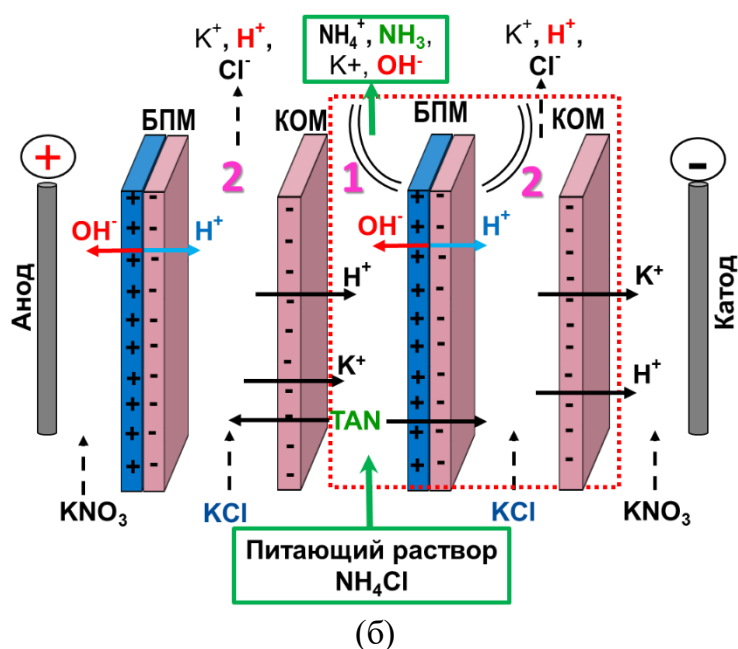
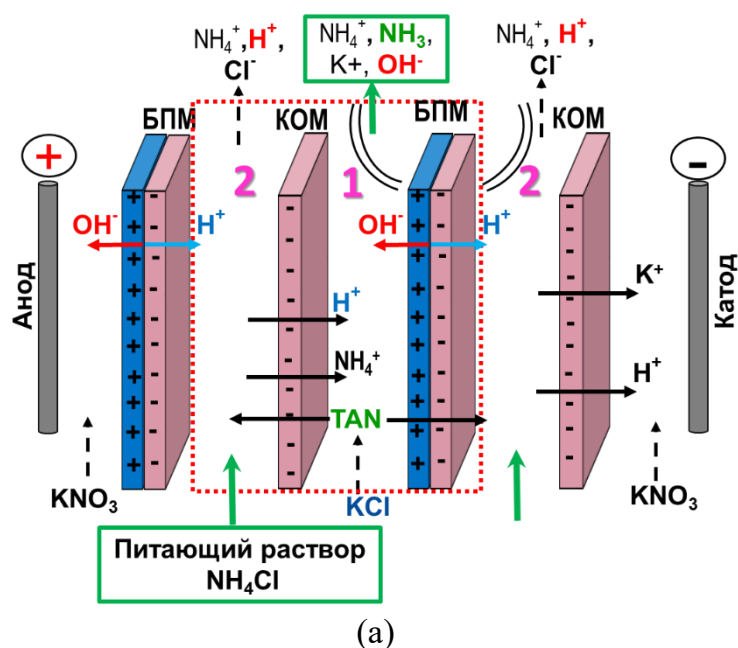


Рисунок 25 – Схема БМЭД с двухкамерным элементарным звеном, состоящим из щелочной (1) и кислотной (2) камер: питающий раствор прокачивается через кислотную камеру (а); питающий раствор прокачивается через щелочную камеру (б)

Чтобы повысить экологическую целесообразность сопряжения БМЭД с ЖЖМК предстоит:

- найти биполярные мембраны с высокой способностью к генерации H^+ , OH^- ионов и низким переносом коионов, способные одинаково хорошо функционировать в простых (KCl) и более сложных (NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$) растворах;
- выявить механизмы переноса аммиачного азота в КОМ, функционирующих в

БМЭД различной конфигурации, и определить те параметры мембран, которые будут препятствовать утечкам NH_3 из щелочной камеры;

– определить оптимальные токовые режимы эксплуатации БМЭД, сопряженного с ЖЖМК для осуществления процесса селективного извлечения аммиачного азота из имитатов сточных вод производства азотно-фосфорных удобрений.

4.2 Выбор катионообменных мембран

Оценка способности катионообменных мембран к переносу из щелочной камеры (обозначена индексом 1 на вкладке к рисунку 26) в кислотную камеру (обозначена индексом 2 на вкладке к рисунку 26) БМЭД была сделана с использованием методики, описанной в разделе 2.4.2. Базовые характеристики исследованных КОМ представлены в таблице 8. Результаты обобщены на рисунках 26-28.

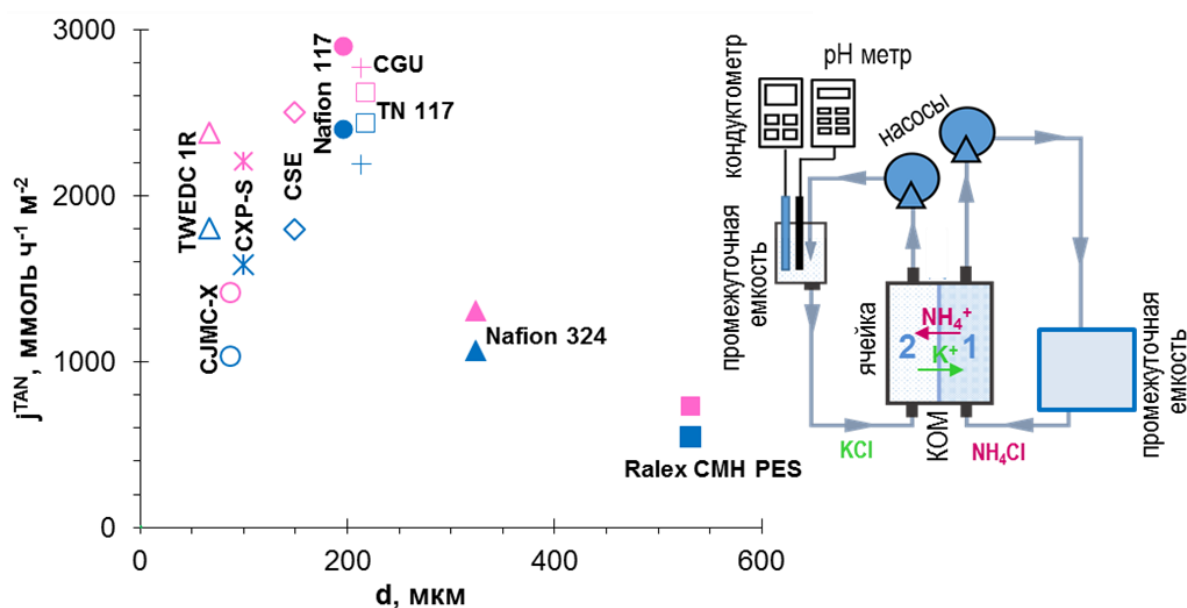


Рисунок 26 – Плотность потока аммиачного азота, TAN, через исследованные катионообменные мембраны в зависимости от их толщины в набухшем состоянии.

Розовым цветом обозначены эксперименты, в которых раствор NH_4Cl имел $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$;
голубым цветом – $\text{pH } 9,2 \pm 0,2$

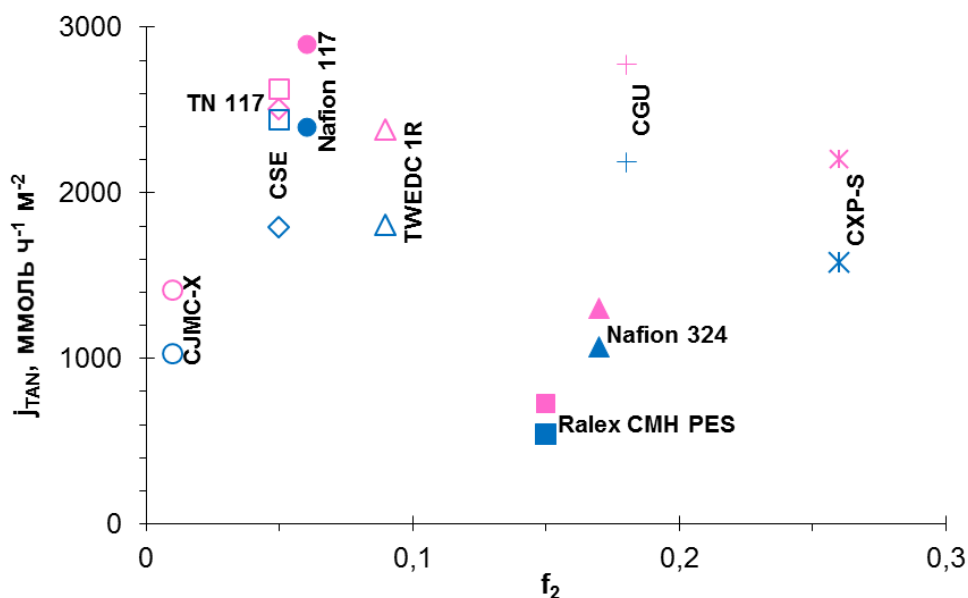


Рисунок 27 – Плотность потока аммиачного азота, TAN, через исследованные катионообменные мембраны в зависимости от объемной доли электронейтрального раствора f_2 . Розовым цветом обозначены эксперименты, в которых раствор NH_4Cl имел $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$; голубым цветом – $\text{pH } 9,2 \pm 0,2$

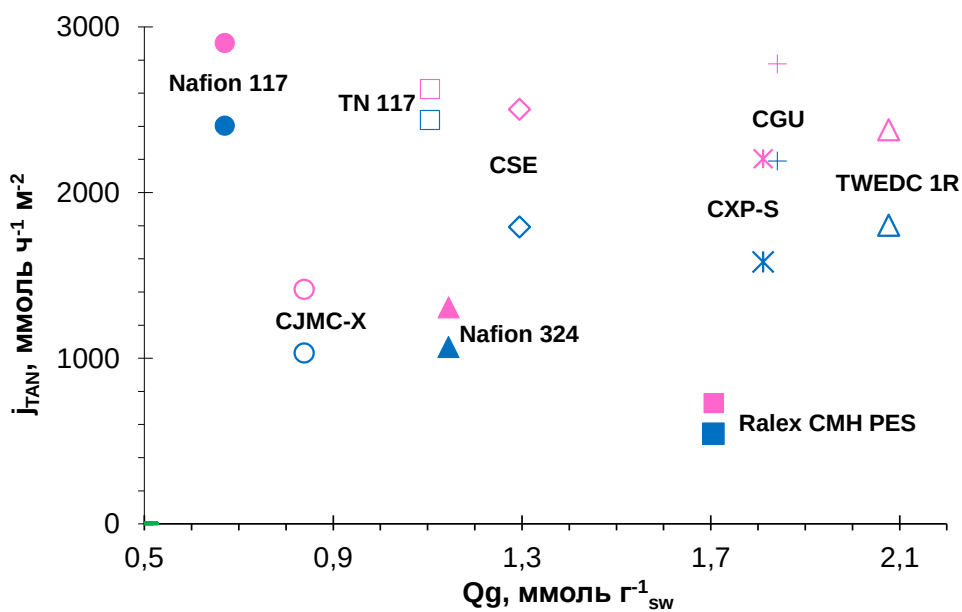


Рисунок 28 – Плотность потока аммиачного азота, TAN, через исследованные катионообменные мембраны в зависимости от обменной ёмкости гелевой фазы Q_g . Розовым цветом обозначены эксперименты, в которых раствор NH_4Cl имел $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$; голубым цветом – $\text{pH } 9,2 \pm 0,2$

Известно, что движущей силой диффузии (в нашем случае взаимодиффузии) веществ через мембраны является разность их концентраций на принимающей и

отдающей стороне [77]. Аммиак может диффундировать по плотному полимеру. В этом случае аффинность полимера к этому веществу будет способствовать переносу TAN, причем этот процесс может наблюдаться только в том случае, если «щелочной» раствор будет содержать значительное количество NH_3 . Вместе с тем, увеличение pH раствора NH_4Cl привело к обратному эффекту (рисунки 26–28). Поток TAN через все исследованные КОМ упал на $24 \pm 4\%$.

Таким образом, не появление в «щелочном» растворе аммиака, а снижение в нем концентрации катионов NH_4^+ сыграло решающую роль в диффузии TAN через мембраны. Этот экспериментальный факт, а также отсутствие какой-либо корреляции между полимерным составом ионообменной матрицы и величиной j_{TAN} , позволили прийти к заключению, что TAN переносится через КОМ в виде катиона NH_4^+ , являющегося противоионом. На перенос противоиона могут оказывать влияние обменная емкость гелевой фазы (Q_g), доля в мембране электронейтрального раствора (f_2), а также толщина мембран (d) в набухшем состоянии (таблица 8).

Зависимости, представленные в координатах $j_{\text{TAN}} - f_2$ (рисунок 27) и $j_{\text{TAN}} - Q_g$ (рисунок 28) не выявили однозначного влияния на плотность потока TAN характеристик гелевой фазы КОМ. Более явная корреляция прослеживается при анализе зависимости $j_{\text{TAN}} - d$ (рисунок 26). Наименьшие потоки TAN обеспечивают самые толстые мембраны Nafion-324 ($d=324 \pm 2$ мкм) и Ralex CMH PES ($d=531 \pm 3$ мкм). Мембрана Ralex CMH PES была выбрана как более доступная и дешевая для использования в БМЭД, в том числе, при его сопряжении с ЖЖМК.

4.3 Выбор биполярных мембран и конфигураций мембранных пакетов

4.3.1 Установка для исследования электрохимических и массообменных характеристик лабораторных электродиализаторов

Исследования осуществлялись с использованием установки, представленной на рисунке 29.

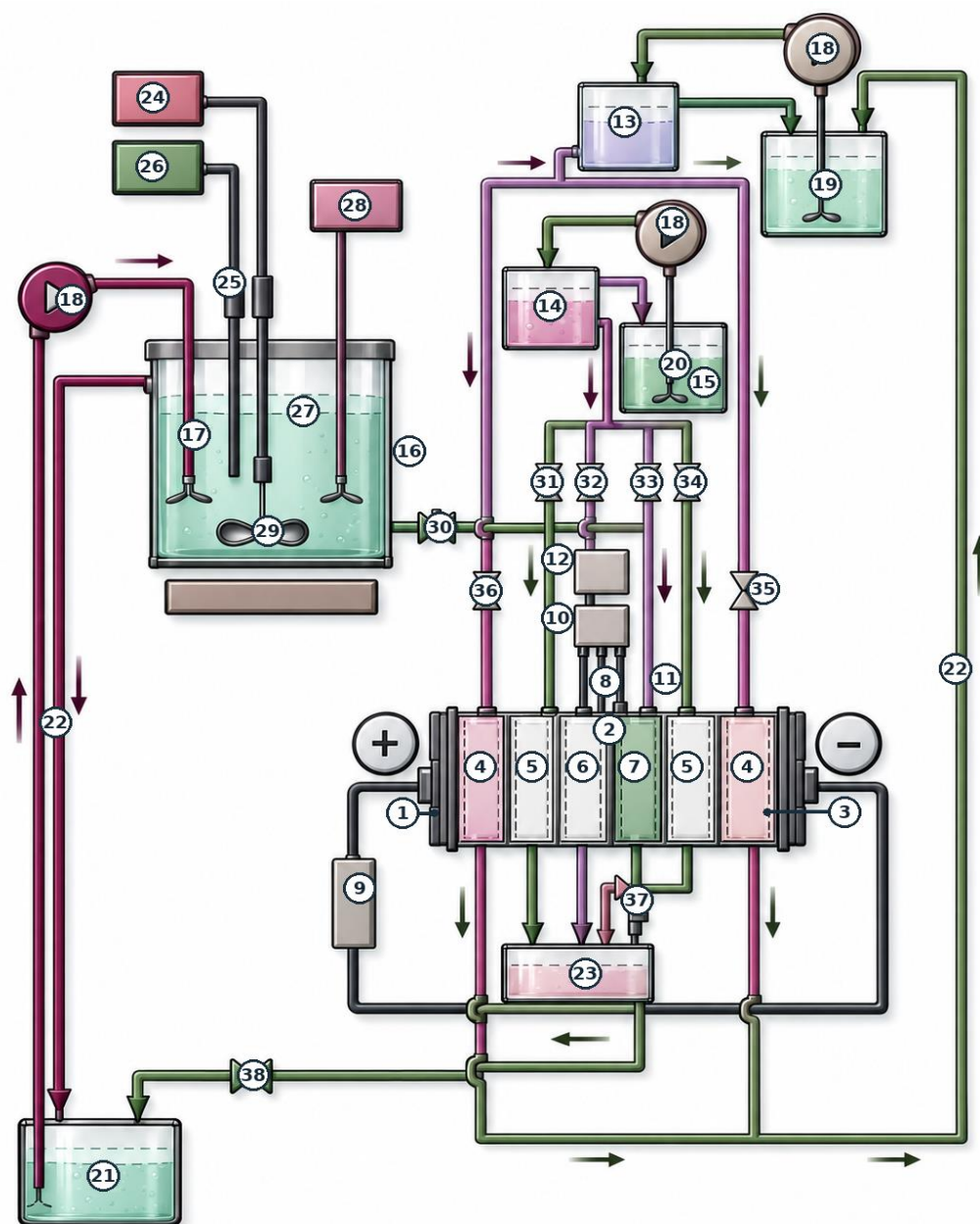


Рисунок 29 – Установка для осуществления обычного электродиализа в лабораторных ЭД модулях и исследования электрохимических характеристик мембран в его мембранном пакете. Пояснения в тексте

Установка содержит лабораторный электродиализатор (1), мембранный пакет которого образован исследуемой мембраной (2) и остальными мембранами (3; на рисунке показана одна из них), формирующими камеры (4)-(7); капилляры Лuggина (8) подведены к исследуемой мембране; источник тока (9); вольтметр (10); измерительные хлорсеребряные электроды (11); персональный компьютер (12); промежуточные буферные ёмкости (13) и (14) с кондуктометрическими ячейками (25), измеряющими

электропроводность, а также комбинированными электродами (27), измеряющими pH и температуру прокачиваемых растворов; кондуктометр (24); pH-метр (26); насосы (18); ёмкости (19), (20) и (21) для подачи раствора электролита в электродные камеры, кислотную, щелочную камеры и камеру обессоливания соответственно; мешалки ёмкостей (15); буферная ёмкость (16) с рабочим раствором (17); гибкие трубки (22), по которым прокачиваются растворы; ёмкость (23) для слива отработанного раствора; плунжерный насос (28) для поддержания постоянного значения pH в буферной ёмкости (16); магнитная мешалка (29); вентили (30)-(36) для регулирования скорости потока растворов; вентили (37) и (38) для прерывания потоков раствора.

Мембранный пакет лабораторного электродиализатора, инкорпорированного в установку, содержал трехкамерное элементарное звено (рисунок 24) или двухкамерное элементарное звено (рисунок 25). Исследуемыми биполярными мембранами были Neosepta Bp-1, Cjbp-1, Cjbp-2, SYBPM-1 и TWEDBp-1, некоторые свойства которых даны в таблице 7. В мембранных пакетах БМЭД с трехкамерным элементарным звеном использовали анионообменную мембрану Ralex AMH PES и катионообменную мембрану Ralex CMH PES. В мембранных пакетах БМЭД с двухкамерным элементарным звеном использовали мембрану Ralex CMH PES. Некоторые из их характеристик суммированы в таблицах 8 и 9. Поляризуемая площадь каждой мембраны в мембранном пакете равнялась $4,0 \pm 0,1 \text{ см}^2$. Межмембранное расстояние составляло $6,15 \pm 0,1 \text{ мм}$. Средние линейные скорости протока растворов в камерах обессоливания, а также кислотных и щелочных камерах были $0,4 \text{ см с}^{-1}$. Электродные камеры промывались раствором KNO_3 со средней линейной скоростью $0,4 \text{ см с}^{-1}$.

Таблица 16. Растворы, прокачиваемые через мембранный пакет БМЭД с трехкамерным элементарным звеном, при измерении ВАХ и разности pH на выходе и входе щелочной камеры

Камера	Электролит, концентрация	pH на входе	Обозначение
Электродная	20 мМ KNO_3	$5,25 \pm 0,20$	KNO_3
Обессоливания	410 мМ KCl	$5,12 \pm 0,20$	KCl
Кислотная	410 мМ KCl	$5,12 \pm 0,20$	KCl
Щелочная	410 мМ KCl	$5,12 \pm 0,20$	KCl
	410 мМ NH_4Cl	$4,77 \pm 0,06$	NH_4Cl
	410 мМ $\text{NH}_4\text{Cl} + 20 \text{ мМ } \text{K}_2\text{HPO}_4$	$4,69 \pm 0,02$	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$

Таблица 17. Растворы, прокачиваемые через мембранный пакет БМЭД с двухкамерным элементарным звеном, при измерении ВАХ и разности рН на выходе и входе щелочной камеры

Камера	Электролит, концентрация	рН на входе	Обозначение
Электродная	20 мМ KNO ₃	5,25±0,20	KNO ₃
Кислотная	410 мМ KCl	5,12±0,20	KCl
Щелочная	410 мМ KCl	5,12±0,20	KCl
	410 мМ NH ₄ Cl	4,77±0,06	NH ₄ Cl
	410 мМ NH ₄ Cl+ 20 мМ K ₂ HPO ₄	4,69±0,02	NH ₄ Cl+ K ₂ HPO ₄

При получении вольтамперных характеристик исследуемых биполярных мембран и значений разности рН на входе и выходе щелочной камеры БМЭД через мембранный пакет прокачивались растворы, указанные в таблицах 16 и 17. В каждом из контуров циркулировало 1000,0±0,1 мл раствора, рН и электропроводность которого контролировали каждые 10 мин. Все эксперименты проводили при 25 °С.

4.3.2 Сравнительный анализ характеристик исследованных биполярных мембран

На рисунке 30а представлены вольтамперные характеристики исследованных мембран, полученные с использованием питающего раствора KCl. Рисунок 30б суммирует зависимости рН от плотности тока, которые были измерены одновременно с ВАХ. В таблице 18 суммированы значения предельных плотностей токов (i_{lim}), которые соответствуют истощению биполярного перехода по электролиту, а также значения критических плотностей токов (i_{cr}) и приведенных скачков потенциала ($\Delta\phi'_{cr}$), которые соответствуют началу интенсивной генерации H⁺, OH⁻ ионов на биполярном переходе БПМ. Значения i_{lim} и i_{cr} найдены графической обработкой ВАХ, как это показано на рисунках 30а и 31а. При определении критических значений скачков потенциала из измеренных значений $\Delta\phi_{cr}$ вычтена омическая составляющая (рисунок 31), определяемая сопротивлением слоев биполярных мембран и сопротивлением растворов между поверхностями БПМ и капиллярами Луггина (пояснения в разделе 2.4.3).

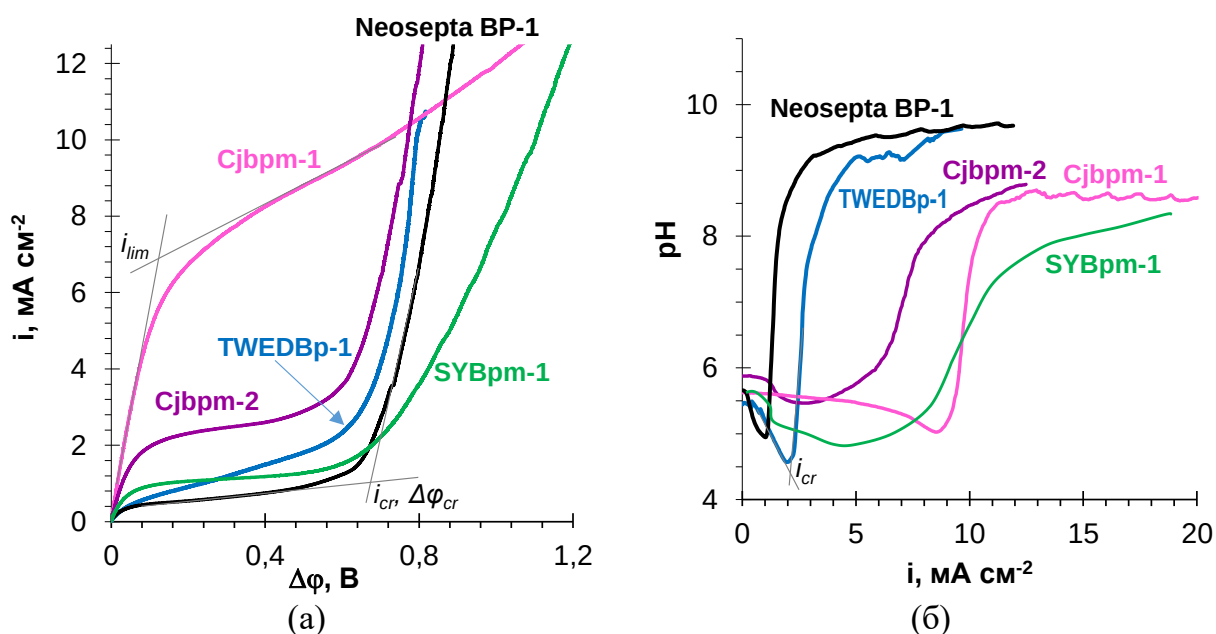


Рисунок 30 – Вольтамперные характеристики исследованных мембран (а) и зависимости pH от плотности тока на выходе из щелочной камеры БМЭД с трехкамерным элементарным звеном, полученные с использованием питающего раствора KCl

Таблица 18. Значения предельных плотностей токов по электролиту (i_{lim}), а также критических плотностей токов (i_{cr}) и приведенных скачков потенциала ($\Delta\phi'_{cr}$) для исследованных мембран, полученные для питающего раствора щелочной камеры KCl

Мембрана	$i_{lim}, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$i_{cr}, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	$\Delta\phi'_{cr}, \text{V}$
Neosepta Bp-1	$0,4 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,2$	$0,55 \pm 0,005$
TWEDBP-1	$0,5 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,2$	$0,55 \pm 0,005$
SYBPM-1	$1,0 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,2$	$0,60 \pm 0,005$
Cjbpm-2	$2,1 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,2$	$0,60 \pm 0,005$
Cjbpm-1	$6,8 \pm 0,1$	$8,7 \pm 0,2$	$0,60 \pm 0,005$

Из этих данных следует, что интенсивная генерация H^+ , OH^- ионов на биполярном переходе всех исследованных биполярных мембран стартует при примерно одинаковых скачках потенциала (таблица 18). Однако, эти значения достигаются при разных критических плотностях тока в мембранной системе. Они растут в последовательности Neosepta Bp-1 < TWEDBP-1 < Cjbpm-2 < SYBPM-1 < Cjbpm-1. Значения предельных плотностей тока оказываются ниже значений i_{cr} . Последовательность их роста несколько отличается от найденной для критических плотностей тока: Neosepta BP-1 < TWEDBP-1 < SYBPM-1 < Cjbpm-2 < Cjbpm-1.

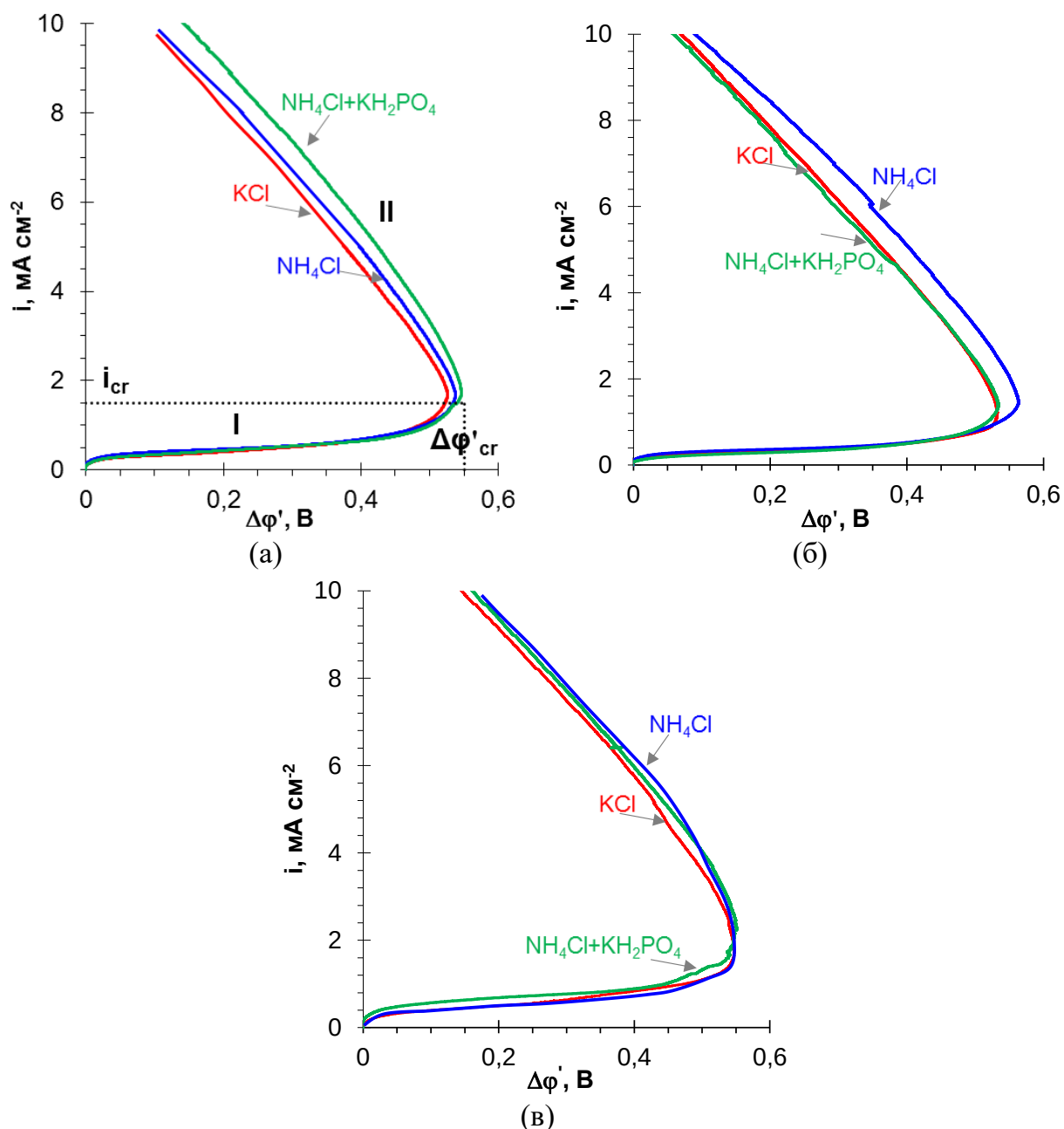


Рисунок 31 – Вольтамперные характеристики мембраны Neosepta BP-1, полученные в БМЭД с трехкамерным элементарным звеном (а) и мембран Neosepta BP-1 (б), TWEDBP-1 (в), полученные в БМЭД с двухкамерным элементарным звеном. В экспериментах использованы питающие растворы KCl, NH_4Cl или $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$.

Пояснения в тексте

Ближние значения $\Delta\phi'_{\text{cr}}$, которые оказываются ниже, чем у многих коммерческих биполярных мембран, свидетельствуют о высокой каталитической активности катализаторов, КДВ, на биполярном переходе. Тот факт, что значения i_{cr} растут вместе с ростом i_{lim} , является ожидаемым. Действительно, генерация H^+ , OH^- начинается только после «обессоливания» биполярной границы (i_{lim}) при достижении высокой

напряженности электрического поля [70]. Высокие плотности предельных токов по электролиту в случае Cjbrm-1, Cjbrm-2 и SYBPM-1 являются индикатором пористой структуры биполярной границы (и, возможно, катионо- и анионообменных слоев) этих мембран. Такое строение облегчает доступ коионов к биполярной границе и, как правило, вызывает загрязнение ими разделяемых биполярной мембраной растворов. Разница в последовательностях роста i_{lim} и i_{cr} , по-видимому, обусловлена особенностями структуры мембран, которая по-разному воздействует не только на подвод ионов соли, но и на отвод H^+ , OH^- ионов от биполярной границы. На это указывают разные наклоны плато ВАХ (рисунок 30а) и неодинаковая протяженность «впадин» кривых $pH - i$ (рисунок 30б). И тот, и другой участки описывают переходные процессы между доминированием в качестве носителей электрического заряда ионов электролита, который присутствует во внешнем растворе, и H^+ , OH^- ионов, которые генерируются на биполярном переходе БПМ. Уменьшение наклона ВАХ (рисунок 30а) и резкий переход к стремительному росту pH (рисунок 30б) являются индикаторами минимального негативного воздействия структурных параметров БПМ на генерацию H^+ , OH^- ионов. Этим требованиям отвечают мембраны Neosepta Br-1 и TWEDBr-1, которые имеют наименьшие значения i_{cr} и при их превышении характеризуются стремительным ростом ионов гидроксила на выходе из щелочной камеры. Вместе с тем более высокая разность между i_{cr} и i_{lim} в случае TWEDBr-1 по сравнению с Neosepta Br-1 заставляет ожидать более высоких потерь целевых продуктов при использовании мембраны китайского производства.

Следующий этап исследований был направлен на сравнение характеристик биполярных мембран Neosepta Br-1 и TWEDBr-1 в питающих растворах KCl , NH_4Cl или $NH_4Cl + K_2HPO_4$, а также оценку влияния конфигурации мембранного пакета БМЭД на эти характеристики. Данные, обобщающие эти исследования, представлены на рисунках 31–33. Во всех рассматриваемых случаях состав питающего раствора не влиял на форму вольтамперных характеристик для каждой из исследованных БПМ (рисунок 31). Представление данных в координатах $i - \Delta\phi'$ позволило уточнить значения токов и скачков потенциала, при которых генерация H^+ , OH^- ионов на биполярных переходах и их транспорт через катионообменный слой (H^+) и через анионообменный слой (OH^-) приобретают доминирующий характер (участок II ВАХ). Именно при плотностях тока, соответствующих этому участку, целесообразно эксплуатировать БПМ для коррекции pH растворов, которые прокачиваются через камеры БМЭД. Снижение плотностей тока до

значений, находящихся на участке I или в переходной области между участками I и II, является нецелесообразным, потому что в этой области КДВ на биполярной границе отсутствует или не вносит существенного вклада в массоперенос. Практически одинаковый ход ВАХ в питающих растворах KCl, NH₄Cl или NH₄Cl+K₂HPO₄ является индикатором того, что ни одна из составляющих питающих растворов (NH₄⁺, K⁺, Cl⁻, H_xPO₄^{-(3-x)}) не вступает в специфические взаимодействия с фиксированными группами и/или катализаторами, находящимися в БПМ. В основном, в области биполярного перехода находятся ионы (NH₄⁺, K⁺, Cl⁻), которые имеют близкие коэффициенты диффузии и числа переноса в растворе [121] и, по-видимому, в мембране. Отрицательный тангенс угла наклона ВАХ на участке II указывает на высокую концентрацию H⁺, OH⁻ ионов в области биполярного перехода, которая нарастает с увеличением задаваемой плотности тока. Значения сопротивлений, найденные по наклонам ВАХ мембраны Neosepta Br-1, находящейся в БМЭД с трехкамерным (рисунок 31а) и двухкамерным (рисунок 31б) элементарным звеном равны -17,0±0,2 и идентичны найденным для мембраны TWEDBr-1 (диапазон i от 6,00 до 10,00 мА см⁻²). Разница между ними состоит лишь в том, что заданные плотности тока в случае Neosepta Br-1 достигаются при меньших скачках потенциала в сравнении с TWEDBr-1. Это значит, что конфигурация мембранного пакета, как и ожидалось, не влияет на способность исследованных БПМ к генерации H⁺, OH⁻ ионов. Кроме того, можно ожидать, что обе БМП будут обеспечивать близкие скорости генерации H⁺, OH⁻ ионов.

Зависимости pH на выходе из щелочной камеры БМЭД с двухкамерным элементарным звеном, а также рассчитанные по разности концентраций свободных OH⁻, оценённых по pH на выходе и входе щелочной камеры потоки OH⁻ от задаваемой плотности тока (рисунки 32, 33) позволяют выявить некоторые детали.

В случае использования питающего раствора KCl подщелачивание питающего раствора и, соответственно, рост значений j_{он} начинаются при плотностях тока, превышающих 1,2±0,1 мА см⁻² (Neosepta Br-1) и 1,9±0,1 мА см⁻² (TWEDBr-1). Этот экспериментальный факт находится в хорошем согласии с результатами, полученными путем анализа приведенных ВАХ (рисунок 31). Необходимые для поддержания в щелочном контуре значения pH 9,3 достигаются в диапазоне плотностей тока 2-4 мА см⁻². Дальнейшее увеличение плотности приводит лишь к сравнительно небольшому росту pH, который достигает максимума, равного 10,5±0,2 (Neosepta Br-1) и 10,2±0,2

(TWEDBr-1) при 10 mA cm^{-2} . После начала КДВ в рассмотренном диапазоне плотностей тока рассчитанные значения плотностей потока OH^- ионов растут и достигают значений $780 \pm 10 \text{ ммоль ч}^{-1} \text{ м}^{-2}$ (Neosepta Br-1) и $740 \pm 10 \text{ ммоль ч}^{-1} \text{ м}^{-2}$ (TWEDBr-1) при 10 mA cm^{-2} .

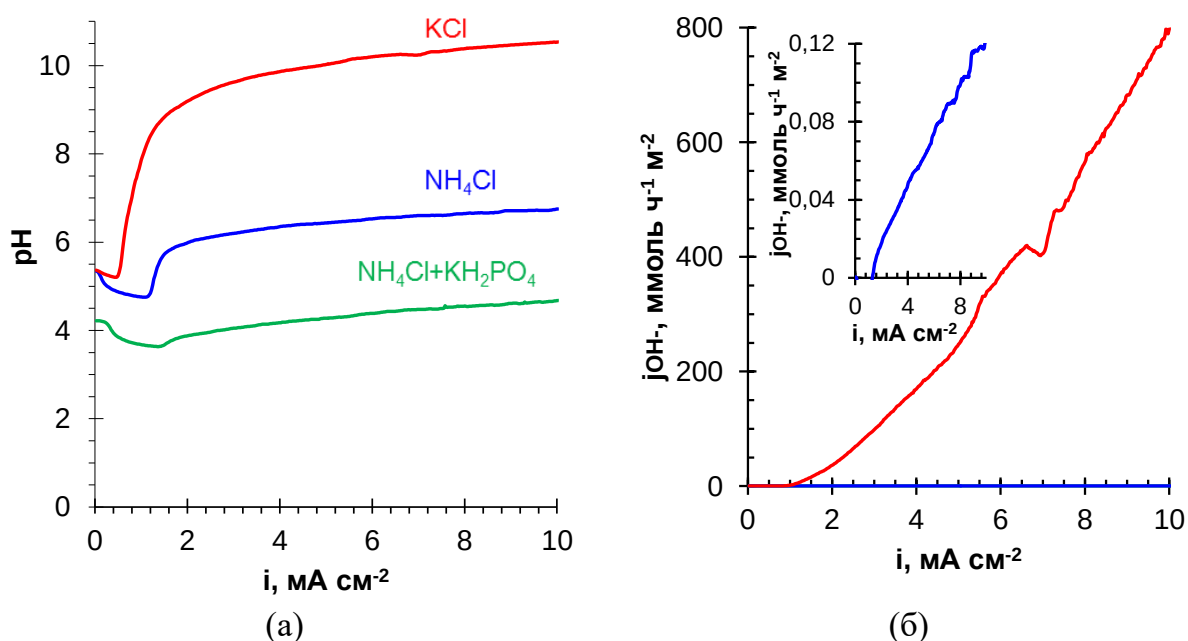


Рисунок 32 – Значения pH (а) и рассчитанные с их помощью плотности потока ионов гидроксила (б) на выходе из щелочной камеры БМЭД с двухкамерным элементарным звеном в зависимости от плотности тока. Подписи у кривых обозначают состав питающих растворов; мембранный пакет содержит мембраны Ralex CMH PES и Neosepta BP-1

При переходе к питающим растворам NH_4Cl или $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$ также наблюдается их подщелачивание на выходе из щелочной камеры БМЭД. Однако достигаемые значения pH оказываются значительно меньше, чем в случае питающего раствора KCl (рисунки 32а и 33а). Рассчитанные по этим значениям pH плотности потока свободных ионов гидроксила оказываются на несколько порядков меньше, чем при использовании раствора KCl (рисунки 32б и 33б). Мы связываем такое поведение мембранных систем с участием, генерируемых биполярной мембраной OH^- ионов в реакциях депротонирования катионов аммония (раствор NH_4Cl), а также анионов (раствор $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$). Эти реакции даны в разделе 2.3 (уравнения (1)–(5)).

Результатом протекания реакций депротонирования становится частичное поглощение генерированных мембраной ионов гидроксила и придание питающему раствору буферных свойств благодаря появлению в нем частиц $\text{NH}_{3\text{aq}}$ (раствор NH_4Cl) или $\text{NH}_{3\text{aq}}$ и HPO_4^{2-} (раствор $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$). Расчет возникающих химических равновесий

с учетом скорости генерации H^+ , OH^- ионов биполярной мембраной, скорости переноса протонов из кислотной камеры в щелочную камеру через катионообменную мембрану, скорости потока питающего раствора и концентрации его компонентов на входе в щелочную камеру является сложной задачей, которую предстоит решить в будущем. На данном этапе исследований для оценки рабочих токовых режимов БМЭД решено было ориентироваться на данные, полученные в питающем растворе KCl.

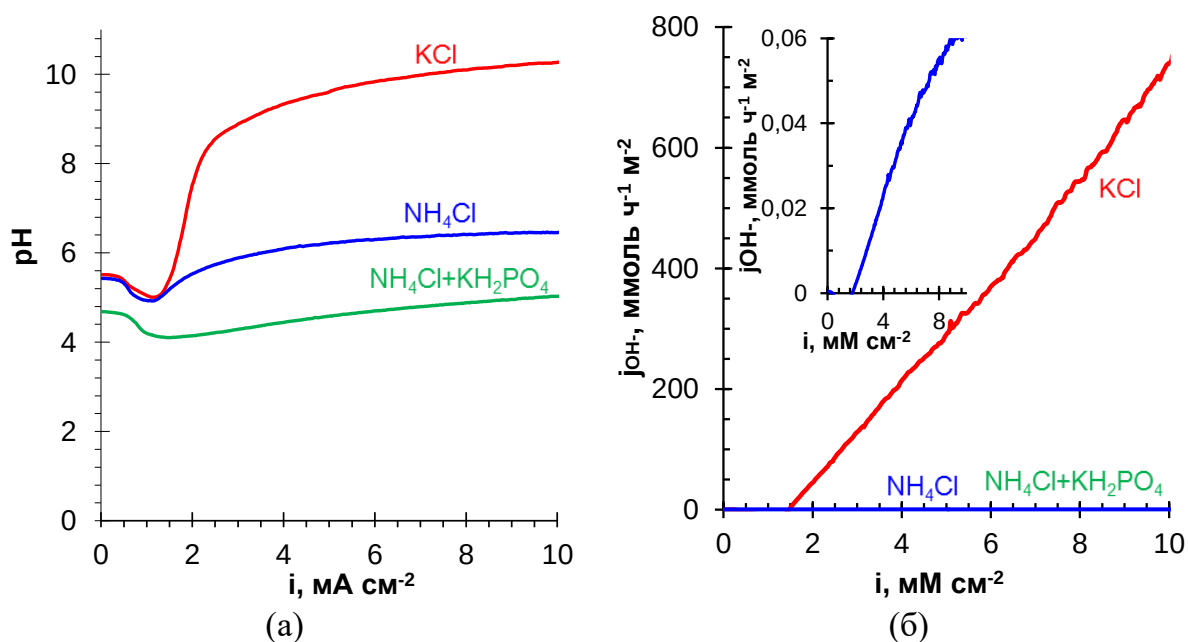


Рисунок 33 – Зависимости pH (а) и рассчитанные с их помощью зависимости плотности потока ионов гидроксила (б) на выходе из щелочной камеры БМЭД с двухкамерным элементарным звеном в зависимости от плотности тока. Подписи у кривых обозначают состав питающих растворов; мембранный пакет содержит мембраны Ralex CMH PES и TWEDBp-1

С учетом литературных данных [75], для сопряжения с ЖЖМК был выбран мембранный пакет с двухкамерным элементарным звеном. Он был сформирован чередованием катионообменных мембран Ralex CMH PES и биполярных мембран TWEDBp-1 или Neosepta Bp-1.

Перед проведением основной серии экспериментов был апробирован вариант, используемый многими исследователями [52, 64]: подготовленная сточная вода циркулирует в кислотном контуре БМЭД (рисунок 25а), аммиачный азот вместе с другими катионами переносится через КОМ в щелочной контур БМЭД, сопряженный с питающим раствором ЖЖМК.

В кислотном контуре БМЭД циркулировало 125 см³ имитата подготовленной

сточной воды, который изначально содержал $410 \pm 2 \text{ мМ NH}_4\text{Cl}$ и $20 \pm 2 \text{ мМ K}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$. В щелочном контуре БМЭД циркулировало 125 см^3 $0,41 \text{ М}$ раствора KCl . Поляризуемая площадь каждой из мембран составляла $7,3 \text{ см}^2$. Задаваемая плотность тока была минимальной из найденных в литературных источниках и равнялась 6 мА см^{-2} . Процесс осуществляли в циркуляционном режиме в течение 5 часов. По его окончанию измеряли объем раствора в щелочном контуре и концентрацию в нем NH_4^+ и фосфатов.

В результате в щелочную камеру БМЭД было всего перенесено $6,1 \text{ мМ NH}_4^+$. При такой незначительной концентрации аммиачного азота в питающем растворе рассчитанные значения плотности потока NH_3 в ЖЖМК не превысили бы $7,5 \text{ ммоль м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$ против почти $200 \text{ ммоль м}^{-2} \text{ ч}^{-1}$, достигаемых при концентрации $410 \pm 2 \text{ мМ NH}_4\text{Cl}$ в питающем контуре ЖЖМК. Выход по току по NH_4^+ при прокачке имитата сточной воды через кислотную камеру БМЭД составил 75% несмотря на то, что эксперимент проводили в допредельном для катионообменной мембраны режиме. Причиной снижения выхода по току стал конкурирующий перенос H^+ ионов из кислотной камеры БМЭД (рисунок 25а). Их рекомбинация с OH^- ионами в щелочной камере не позволила увеличить pH раствора на ее выходе выше $10,0 \pm 0,1$ ($\text{сOH}^- = 0,1 \text{ мМ}$), в то время как pH на выходе из кислотной камеры упал до $2,0 \pm 0,1$ ($\text{сH}^+ = 10 \text{ мМ}$).

Эти обстоятельства заставили предложить альтернативный общепринятому вариант. В последующих экспериментах имитат сточной воды циркулировал через в сопряженный контур питающего раствора ЖЖМК и щелочного раствора БМЭД (рисунок 25б).

4.4 Результаты сопряжения ЖЖМК с БМЭД и оптимизация токового режима его эксплуатации

Схема установки ЖЖМК+БМЭД показана на рисунке 34. Лабораторный электродиализатор БМЭД содержал катионообменную мембрану Ralex CMH PES (производитель MEGA, Чешская Республика) и биполярные мембраны Neosepta Br-1 (производитель Astom, Япония) или TWEDBr-1 (производитель Shandong Tianwei Membrane technology Co., Ltd., Китай). Рабочая площадь мембран равнялась $4,0 \pm 0,1 \text{ см}^2$, межмембранное расстояние – $6,15 \pm 0,1 \text{ мм}$. Лабораторный ЖЖМК содержал пучок мембран PSF2 из полисульфона, произведенных ООО Новая Сервисная Компания, Краснодар, Россия. Обоснование выбора этих мембран дано в разделе 3.5.

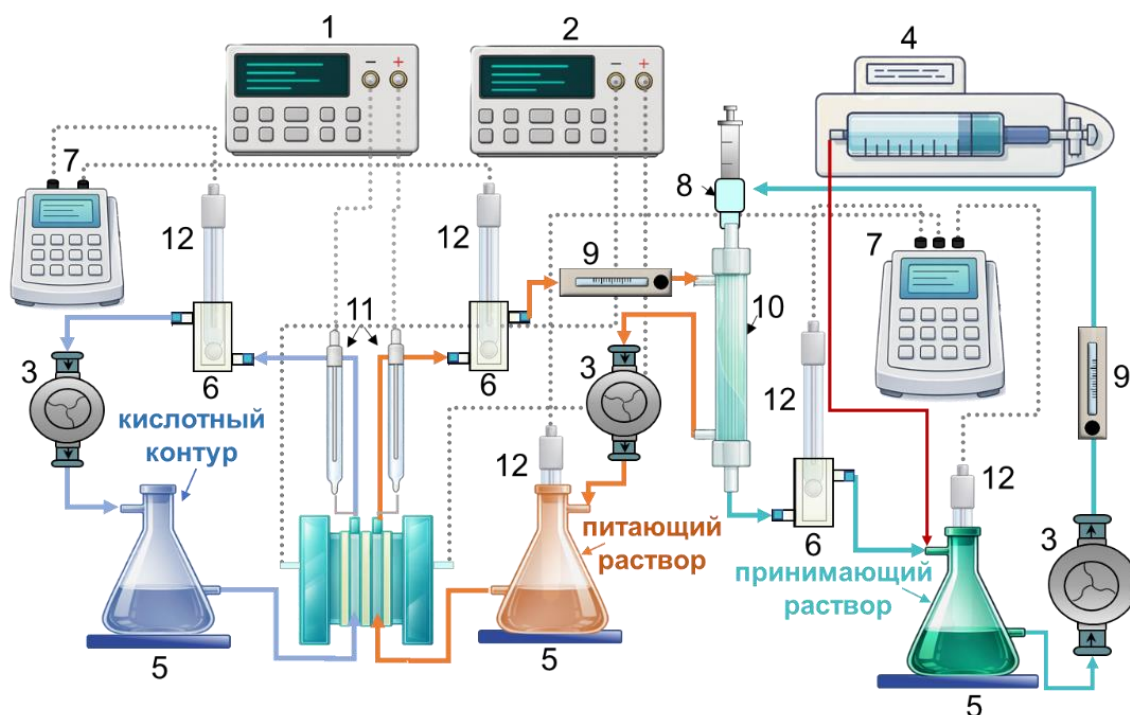


Рисунок 34 – Схема установки ЖЖМК+БМЭД: 1–вольтметр, 2–источник тока, 3– насос, 4– дозатор кислоты, 5– промежуточные емкости с мешалками, 6– проточные ячейки с комбинированными электродами (12) для измерения pH, 7– pH метры, 8– пробоотборник, 9–ротаметры, 10– мембранный контактор, 11, 12 – измерительные Ag/AgCl электроды и поляризующие электроды БМЭД

Суммарная площадь внешней поверхности PSF2 была $168 \pm 1 \text{ см}^2$. Средние линейные скорости потока питающего и принимающего растворов равнялись $0,4$ и $1,3 \text{ см с}^{-1}$, соответственно. Остальные параметры мембранного контактора не отличались от представленных в таблице 14, раздел 3.3.1. Перед началом процесса питающий раствор объемом $250 \pm 1 \text{ см}^3$ содержал $410 \pm 1 \text{ мМ NH}_4\text{Cl}$ и имел $\text{pH } 9,2 \pm 0,1$; принимающий раствор объемом $100 \pm 1 \text{ см}^3$ содержал 1 мМ HCl и имел $\text{pH } 3,0 \pm 0,1$. В случае реагентного процесса ЖЖМК, в контур питающего раствора непрерывно дозировали раствор КОН концентрацией $1000 \pm 1 \text{ мМ}$ (раздел 3.4.4). В случае малореагентного процесса ЖЖМК+БМЭД (рисунок 34), питающий раствор после ЖЖМК прокачивался ($0,4 \text{ см с}^{-1}$) через щелочную камеру БМЭД (рисунок 256) и вновь подавался в ЖЖМК. Через кислотную камеру БМЭД циркулировал $410 \pm 1 \text{ мМ}$ раствор KCl. Дозирование раствора кислоты концентрацией $400 \pm 1 \text{ мМ}$ в принимающий раствор ЖЖМК осуществлялось идентично в обоих процессах. Каждый из экспериментов длился 5 часов. Диапазон задаваемых плотностей тока (2 до $12 \text{ мА} \cdot \text{см}^{-2}$) на БМЭД не превышал значения $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$,

рассчитанного для мембраны RALEX CMH PES (46,71 мА см⁻²).

Энергозатраты на безреагентное поддержание рН в щелочном контуре ЖЖМК определены с использованием уравнения:

$$SEC = \frac{\left(I \int_0^t \Delta\varphi dt\right)}{M(n_0^i - n_t^i)} \quad (35)$$

где $\Delta\varphi$ – скачок потенциала на парной камере, I – сила тока, n_0^i и n_t^i масса (в моль) целевого компонента (ТАН в пересчете на N) в начале эксперимента и в момент времени t , M – молярная масса целевого компонента (N). В остальном экспериментальная установка и методика обработки получаемых данных не отличались от представленных в разделах 3.3 и 3.4.

Рисунок 35 обобщает данные измерения рН от длительности эксперимента в промежуточной между БМЭД и ЖЖМК емкости щелочного контура. На рисунке 36 представлены плотности потоков аммиака через мембраны PSF2 в зависимости от длительности эксперимента. Рисунок 37 обобщает результаты экспериментов. На нем показано количество аммиачного азота $n^{(NH_4^+)}$, извлеченного из питающего раствора и накопленного в принимающем растворе, а также удельные энергозатраты на безреагентное поддержание рН в щелочном контуре ЖЖМК в зависимости от плотности тока в БМЭД.

Эксплуатация БМЭД осуществляется при плотностях тока выше i_{cr} , при которой начинается генерация H^+ , OH^- ионов на биполярных переходах Neosepta BP-1 и TWEDBP-1. При этом максимальные значения $n^{NH_4^+}$ достигаются при плотности тока 2 мА см⁻², которая немногим превышает значения критической плотности тока. Эксплуатация БМЭД в выбранном диапазоне плотностей токов ($i_{cr \text{ БПМ}} \leq I < i_{limKOM}^{Lev}$), позволяет поддерживать рН питающего раствора на входе в ЖЖМК на уровне $9,2 \pm 0,3$ (рисунок 35) и извлекать из него аммиачный азот, количество которого сопоставимо с извлекаемым при использовании реагентного процесса (указано на рисунке 37 как полученное при $i=0$). Причем, при плотностях тока 2-6 мА см⁻² применение ЖЖМК+БМЭД обеспечивает более высокие значения $n^{NH_4^+}$ в сравнении с реагентным процессом ЖЖМК, по-видимому, благодаря снижению эмиссии аммиака в атмосферу. При $i > 6$ мА см⁻² применение Neosepta BP-1 становится менее эффективным в сравнении с TWEDBP-1. Увеличение задаваемой в БМЭД плотности тока приводит к ухудшению массообменных характеристик ЖЖМК+БМЭД процесса и сопровождается ростом энергозатрат на

безреагентную генерацию ионов H^+ , OH^- биполярными мембранами (рисунок 37).

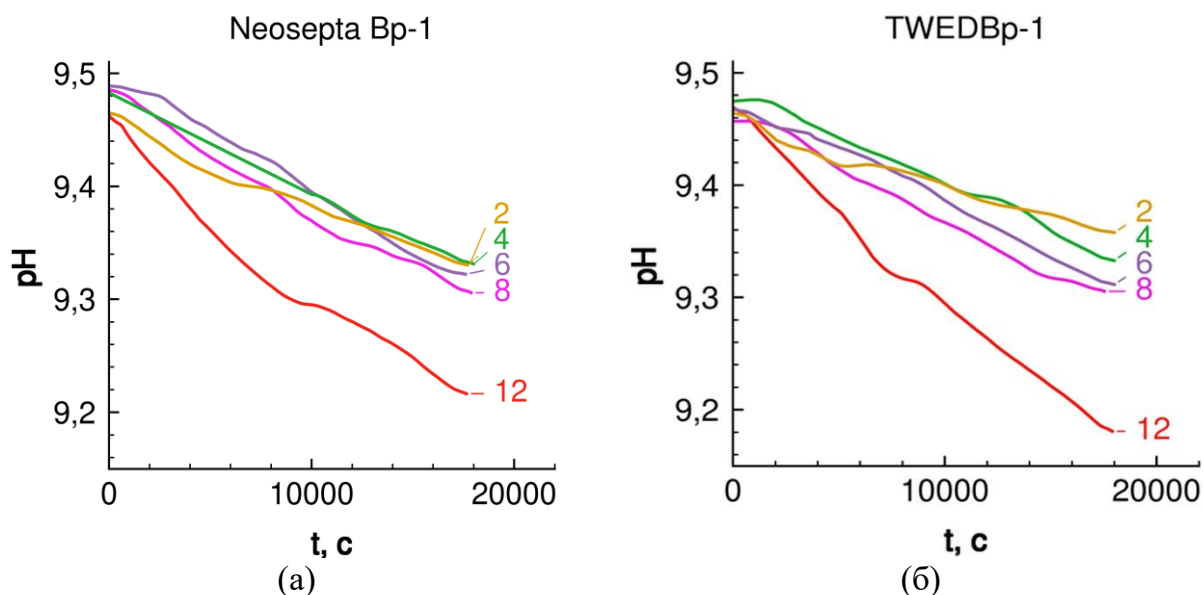


Рисунок 35 – Зависимость значений pH в промежуточной емкости сопряженного контура ЖЖМК+БМЭД от длительности эксперимента при использовании биполярных мембран Neosepta Bp-1(а) или TWEDBP-1 (б) в мембранном пакете БМЭД. Плотности тока (в $mA\ cm^{-2}$), задаваемые в БМЭД, обозначены цифрами над каждой кривой

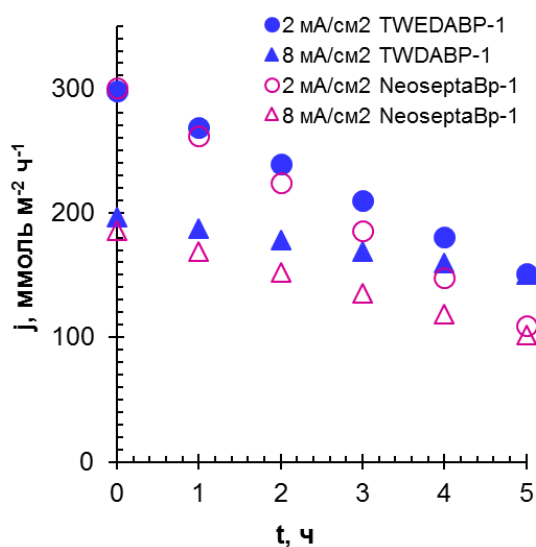


Рисунок 36 – ЖЖМК+БМЭД: плотности потоков аммиака через мембраны PSF2 в зависимости от длительности эксперимента и от плотности тока, задаваемой в БМЭД

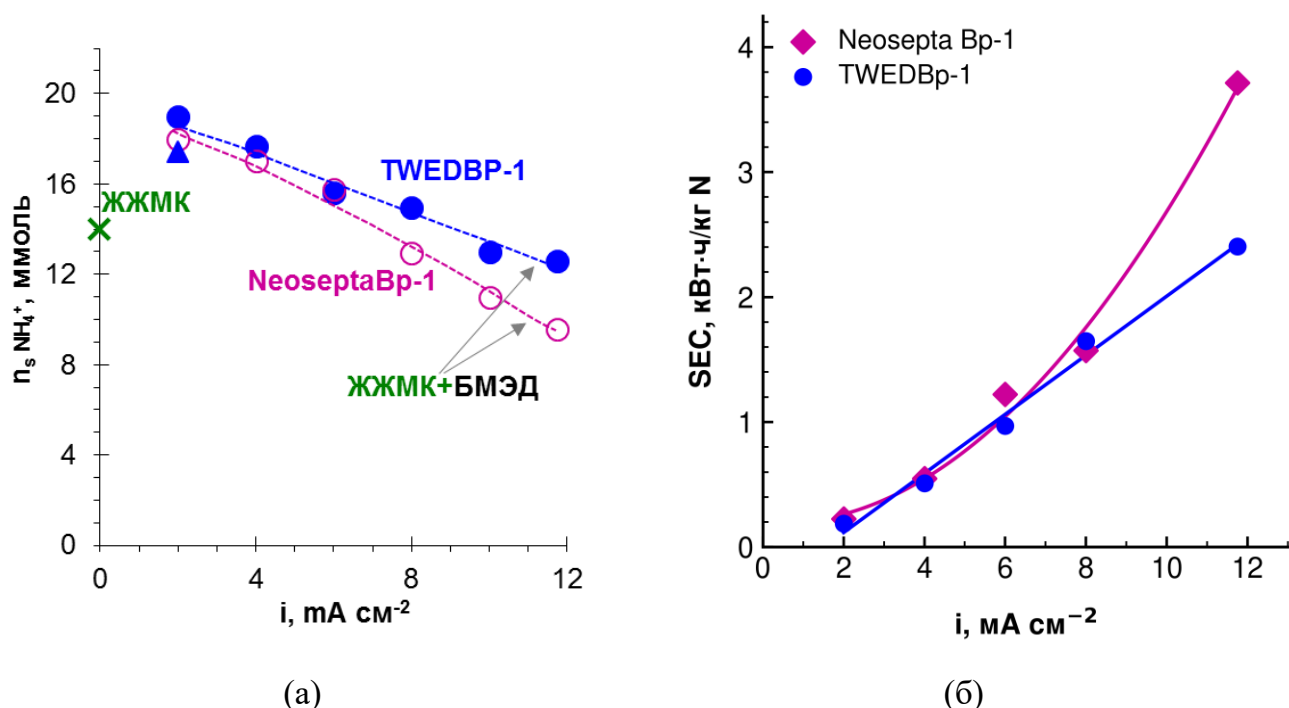


Рисунок 37 – ЖЖМК+БМЭД: количество аммиачного азота, извлекаемого из питающего раствора NH_4Cl (круги) или $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$ (треугольник) (а), а также удельные энергозатраты (б) на безреагентное поддержание pH в щелочном контуре ЖЖМК в зависимости от плотности тока, задаваемой в БМЭД. Реагентному способу с дозированием раствора KOH в питающий контур ЖЖМК соответствует $i=0$

По-видимому, рост плотности тока вызывает увеличение потока протонов из кислотной камеры БМЭД. Они переносятся через мембрану Ralex CMH PES в щелочную камеру и рекомбинируют с генерированными ионами OH^- , снижая pH питающего раствора (рисунок 35).

Краткое заключение к главе 4

Таким образом, анализ результатов исследования взаимодействия катионов K^+ и TAN через катионообменные мембраны позволил заключить, что, перенос TAN в них осуществляется в виде катионов NH_4^+ . Химическая природа материалов, из которых сделаны КОМ, объемная доля в них электронейтрального раствора и обменная емкость гелевой фазы не оказывают решающего влияния на этот перенос. Вместе с тем, увеличение толщины КОМ однозначно способствует снижению потерь TAN вследствие его переноса из щелочной камеры в кислотную камеру БМЭД с двухкамерным элементарным звеном. Толстые гетерогенные мембраны Ralex CMH PES обеспечивают

минимальные плотности потока NH_4^+ среди 9 изученных КОМ.

По совокупности свойств биполярные мембраны Neosepta Bp-1 и TWEDBp-1 являются наиболее перспективными из 5 изученных биполярных мембран различных производителей для использования в БМЭД, предназначенном для безреагентного поддержания значений pH в объединенном контуре ЖЖМК+БМЭД. Обе мембраны обладают низкими значениями критических плотностей тока и скачков потенциала, при которых начинается генерация H^+ , OH^- ионов на биполярном переходе. Кроме того, они имеют низкие значения предельных токов, что позволяет рассчитывать на минимальные потери TAN при его переносе через Neosepta Bp-1 и TWEDBp-1. Интенсивность генерации H^+ , OH^- ионов не зависит от состава электролитов в питающем растворе и от конфигурации мембранного пакета (двух- или трехкамерное элементарное звено) БМЭД. Предпочтительным является прокачивание питающего раствора (имитата сточных вод) через щелочную камеру БМЭД. Прокачивание этого раствора через кислотную камеру приводит к снижению концентрации TAN в щелочной камере и, соответственно, к резкому уменьшению количества TAN, поступающего в принимающий раствор ЖЖМК.

Применение БМЭД в сопряженном контуре питающего раствора ЖЖМК и щелочной камеры БМЭД для поддержания в нем заданного значения pH обеспечивает наименьшие энергозатраты и наибольшее извлечение аммиачного азота при плотности тока, равной 2 mA cm^{-2} . В этом случае в БМЭД обеспечивается режим, когда генерация и перенос H^+ , OH^- ионов на биполярном переходе БПМ уже является доминирующим механизмом транспорта электрического заряда. В то же время, конкурентный (с ионами K^+) перенос протонов из кислотной камеры БМЭД через катионообменную мембрану оказывает минимальное влияние на результирующее значение pH на выходе из щелочной камеры БМЭД. Вместе с тем, дальнейшая оптимизация условий функционирования БМЭД требует дополнительных исследований конкурентного переноса катионов и продуктов диссоциации воды через катионообменные мембраны и биполярные мембраны БМЭД. Данные, представленные в этой главе частично опубликованы в статье [179].

В целом, полученные данные доказывают перспективность применения БМЭД для снижения количества реагентов, требующихся при извлечении аммиачного азота из многокомпонентных растворов методом ЖЖМК.

ГЛАВА 5. РЕКУПЕРАЦИЯ ФОСФАТОВ ИЗ РЕТЕНТАТОВ ЖЖМК+БМЭД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОБЫЧНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

5.1 Принципы электродиализной переработки фосфатсодержащих ретентатов и проблемы, которые предстоит решить

Как уже упоминалось в главе 1, фосфор в составе фосфатов является лимитирующим биогеном для пресных водоемов [143]. Поэтому при оценке жизненного цикла (LCA) [144], предполагающей комплексный анализ экологического воздействия продукта, процесса или услуги на всех этапах его существования – от добычи сырья до утилизации, в методике ReCiPe2016 выделен потенциал эвтрофикации пресных вод (FER, Freshwater Eutrophication Potential). Для каждого отдельного вещества, аниона, катиона или химического элемента найдены коэффициенты характеристики эвтрофикационного потенциала, выраженные через кг Р-экв. или кг PO_4^{3-} экв. на кг его выброса [108]. Например, в общей категории эвтрофикации CML одному кг PO_4^{3-} экв. соответствуют 2,86 кг NH_3 (1/0,35), или 2,38 кг аммиачного азота N (1/0,42); это соотношение не относится к отдельной пресноводной категории FER [145]. С учетом определяющего вклада Р в составе фосфатов в эвтрофикацию пресных водоемов обезвреживание сточных вод производства минеральных удобрений не может считаться завершенным без удаления из них фосфатов.

В случае применения процесса, описанного в главе 4, фосфаты находятся в растворе, циркулирующем в контуре питающего раствора ЖЖМК, сопряженного с щелочной камерой БМЭД. При использовании мембранного контактора с большой площадью мембран или увеличении длительности процесса по сравнению с продемонстрированной в главе 4, практически весь аммиачный азот окажется в принимающем растворе. Таким образом, ретентат (раствор, остающийся после окончания процесса ЖЖМК+БМЭД) будет иметь $\text{pH } 9,3 \pm 0,3$ и, в основном, содержать ионы калия и/или натрия, фосфаты и хлориды и/или сульфаты. Наиболее целесообразными представляются два варианта его электродиализной переработки. Вариант 1 предполагает подкисление ретентата до $\text{pH } 4,4 \pm 0,1$ раствором, полученным в кислотном контуре БМЭД, с последующим применением обычного электродиализа (мембранный пакет с чередующимися КОМ и АОМ). В этом случае фосфаты преимущественно находятся в форме анионов H_2PO_4^- (99%); доля H_3PO_4 и HPO_4^{2-} не превышает 1%. Целью применения

ЭД является извлечение всех ионов из ретентата с получением чистой воды, которую можно вернуть в технологический процесс, и концентрата, пригодного для осаждения вивианита ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) путем добавления дешевых солей железа [146]. Вивианит является продуктом с высокой добавленной стоимостью (около 10 тыс. евро за тонну по оценке, приведённой в обзоре 2022 г. [147, табл. 1]) и, в частности, используется для изготовления электродов в литий-ионных аккумуляторах. Поэтому его получение может частично покрыть издержки на использование сложной комбинированной схемы рекуперации аммиачного азота и фосфатов. Для реализации этой идеи необходимо обеспечить максимально высокую скорость переноса фосфатов через АОМ при минимальных удельных затратах электроэнергии на ЭД процесс. Этому ретентату присвоено обозначение Ретентат–рН 4,4.

Вариант 2 предполагает обессоливание ретентата без предварительной предподготовки. В соответствии с рисунком 6б он содержит 99% анионов HPO_4^{2-} и небольшую долю анионов H_2PO_4^- и PO_4^{3-} . Ему присвоено обозначение Ретентат–9,3.

В ряде опубликованных схем предподготовленная сточная вода циркулирует в кислотном контуре БМЭД [52, 64]. В этом случае фосфаты остаются в ретентате кислотного контура БМЭД и находятся в виде смеси молекул фосфорной кислоты и анионов H_2PO_4^- . В частности, результатом апробации такой схемы (раздел 4.3.2) стал ретентат с рН $2,0 \pm 0,1$, который содержит 58% ортофосфорной кислоты и 42% анионов H_2PO_4^- . Этому ретентату присвоено обозначение Ретентат–2,0. Наиболее рациональным приемом его переработки представляется накопление молекул фосфорной кислоты в контуре обессоливания обычного электродиализатора благодаря переносу катионов NH_4^+ и анионов Cl^- в камеру концентрирования. Успешное разделение фосфатов и сульфатов подобным образом продемонстрировано Rotta с соавторами [80] применительно к извлечению биогенных элементов из муниципальных сточных вод.

Из анализа научно-технических источников (глава 1) следует, что при любом из способов применения ЭД эффективность процесса будет во многом зависеть от поведения анионообменных мембран в фосфатсодержащих растворах. Вместе с тем, достигнутый уровень знаний о механизмах их переноса в системах с ионообменными мембранами является недостаточным для обеспечения высоких выходов по току и низких энергозатрат на ЭД. Пробелы в фундаментальных знаниях являются особенно существенными в области понимания взаимосвязи: рН перерабатываемых

фосфатсодержащих растворов – перенос фосфатов через АОМ с сильноосновными и слабоосновными фиксированными группами.

В главе 5 представлены результаты исследований, направленные на сокращение этих пробелов и использование полученных знаний для совершенствования электродиализного процесса рекуперации фосфатов из сточных вод.

5.2 Химический состав и транспортные характеристики исследованных анионообменных мембран

Сравнительный анализ транспортных характеристик анионообменных мембран ASE, CJMA-3 и CJMA-6 позволил выявить разницу в поведении АОМ с сильноосновными и слабоосновными фиксированными группами. Базовые характеристики этих АОМ, которые предоставлены производителями или найдены в литературных источниках, обобщены в разделе 2.2. Перед экспериментами все мембраны прошли солевую предподготовку [148], а затем уравнивались с исследуемым раствором не менее 8 часов.

Растворы готовили из дистиллированной воды (удельная электропроводность $1,0 \pm 0,1$ мкСм см^{-1} , pH $5,6 \pm 0,1$) и кристаллических солей NaCl и NaH_2PO_4 аналитической чистоты (ОАО «Вектон», Россия). Растворы NaCl имели pH $5,5 \pm 0,1$. Приготовление 20 мМ раствора с pH $4,4 \pm 0,1$ осуществлялось растворением кристаллической соли NaH_2PO_4 в дистиллированной воде. При приготовлении 20 мМ растворов фосфатов с pH $6,6 \pm 0,1$ и $10,0 \pm 0,2$ вместе с водой добавляли 0,1 М раствор NaOH (ОАО «Вектон», Россия).

В соответствии с распределением мольных долей различных форм фосфорной кислоты в зависимости от pH (рисунок 6б), 20 мМ растворы $\text{Na}_x\text{H}_{3-x}\text{PO}_4$ имеют состав, представленный в таблице 19.

На рисунке 38 показаны ИК-спектры, которые в целом подтверждают разрозненную информацию о химическом составе исследованных гомогенных АОМ [149, 150, 151]. В спектре CJMA-3 наблюдаются полосы 1168 и 877 см^{-1} , а также поглощение в области 1200–1300 см^{-1} . Совокупность этих спектральных признаков согласуется с присутствием поливинилиденфторида (ПВДФ) [152]. ИК-спектр мембраны CJMA-6 имеет пики, связанные с колебаниями растяжения связей C-C (1303 см^{-1}) и C-H (860 см^{-1}), характерными для полиолефинов. Кроме того, в ИК-спектрах мембран CJMA-3 и CJMA-6 наблюдаются полосы, включая пик около 1403 см^{-1} и менее интенсивное поглощение в

областях 970–980 см^{-1} и 1610–1650 см^{-1} .

Таблица 19. Состав 20 мМ растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$, которые были использованы в исследованиях

рН	Концентрация, мМ		
	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4	Na_3PO_4
4,4	19,97	$3,16 \cdot 10^{-2}$	$3,35 \cdot 10^{-10}$
6,6	15,97	4,03	$6,77 \cdot 10^{-6}$
6,9	13,42	6,58	$2,39 \cdot 10^{-5}$
10,0	$1,98 \cdot 10^{-2}$	19,8	$1,33 \cdot 10^{-1}$

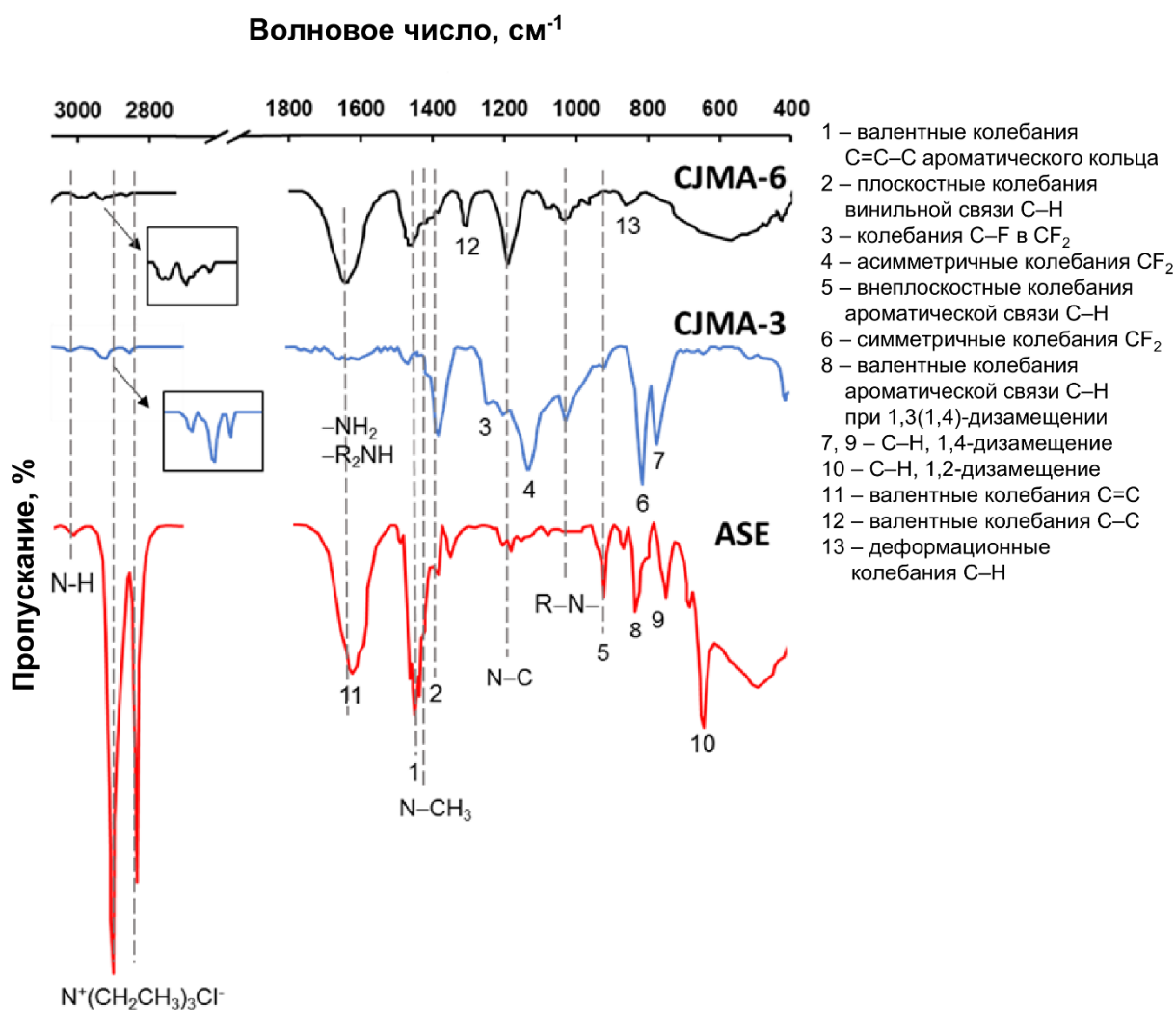


Рисунок 38 – ИК-спектры анионообменных мембран ASE, CJMA-3 и CJMA-6

Совокупность этих признаков согласуется с присутствием ароматических фрагментов [122], но не позволяет установить их химическую функцию или принадлежность именно к сшивающему агенту. В ИК-спектрах всех мембран наблюдаются полосы в области 2817–3030 см^{-1} , прежде всего, характерные для

валентных колебаний C–H алкильных групп [153]. Эти полосы характерны четвертичных аммониевых групп, но перекрываются полосами, характерными для OH групп, которые имеются в АОМ в составе воды. Спектры мембран ASE и CJMA-3 имеют пики в области 1426 см^{-1} , которые характерны для колебаний связи N–CH₃ [148]. В случае мембраны ASE они наиболее четко выражены. Для CJMA-3 и CJMA-6 эти пики менее выражены, по-видимому, из-за более низкой концентрации фиксированных групп в этих мембранах. Полосы в области $1075\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ наблюдаются в спектрах CJMA-3 и CJMA-6; с учетом состава матрицы они могут включать вклад C–N, но не являются однозначным признаком алифатических аминов [148]. В спектре CJMA-6 есть полоса в области около 1200 см^{-1} , которая может включать вклад колебаний C–N. Однако эта область не позволяет однозначно отличить четвертичные аммониевые группы от третичных аминов [123, 154]. В том же спектре наблюдается полоса в области $1620\text{--}1630\text{ см}^{-1}$, которую в ряде публикаций относят к плоскостным деформационным колебаниям групп R–NH₂ или R₂NH [123]. Аналогичная, менее выраженная полоса присутствует в спектре CJMA-3. Таким образом, мембрана ASE в основном содержит фиксированные группы, которые являются четвертичными аммониевыми основаниями. Те же группы, но в меньших количествах, присутствуют в мембранах CJMA-3 и CJMA-6. Мембрана CJMA-6 содержит заметное количество слабоосновных фиксированных групп: вторичных и первичных аминов. Эти различия в составе фиксированных групп определяют особенности поведения мембран, в первую очередь, в фосфатсодержащих растворах.

На рисунке 39 представлены концентрационные зависимости удельной электропроводности исследуемых АОМ в растворах NaCl с pH $5,5\pm 0,1$ и Na_xH_(3-x)PO₄ с pH $4,4\pm 0,1$. В случае растворов NaCl (рисунок 39а) они находятся в хорошем согласии с аналогичными зависимостями для гомогенных мембран, которые получены другими исследователями [155, 156, 157]. Результаты обработки этих зависимостей (растворы NaCl) с использованием микрогетерогенной модели [128] обобщены в таблице 20. Краткое описание микрогетерогенной модели дано в разделе 2.4.2. При концентрациях NaCl, близких к точке изоэлектропроводности, c_{iso} (диапазон от 10 до 40 ммоль/л), проводимость мембраны в основном определяется концентрацией противоионов в гелевой фазе. Эту концентрацию можно оценить по значению обменной емкости гелевой фазы мембраны, $\bar{Q}$, которая практически равна концентрации противоионов благодаря доннановскому исключению коионов (таблица 20). Чем выше $\bar{Q}$, тем выше $\bar{\kappa}$, и,

соответственно, проводимость мембран, κ^* . Действительно, проводимость исследованных мембран в разбавленных растворах растет в той же последовательности, что и значение $\bar{Q}$: CJMA-3 < CJMA-6 < ASE (рисунок 39, таблица 20). В области децимолярных и более концентрированных растворов основной вклад в значения κ^* дает проводимость межгелевого пространства. Чем выше значение f_2 (таблица 20) тем больше наклон кривой на рисунке 39а.

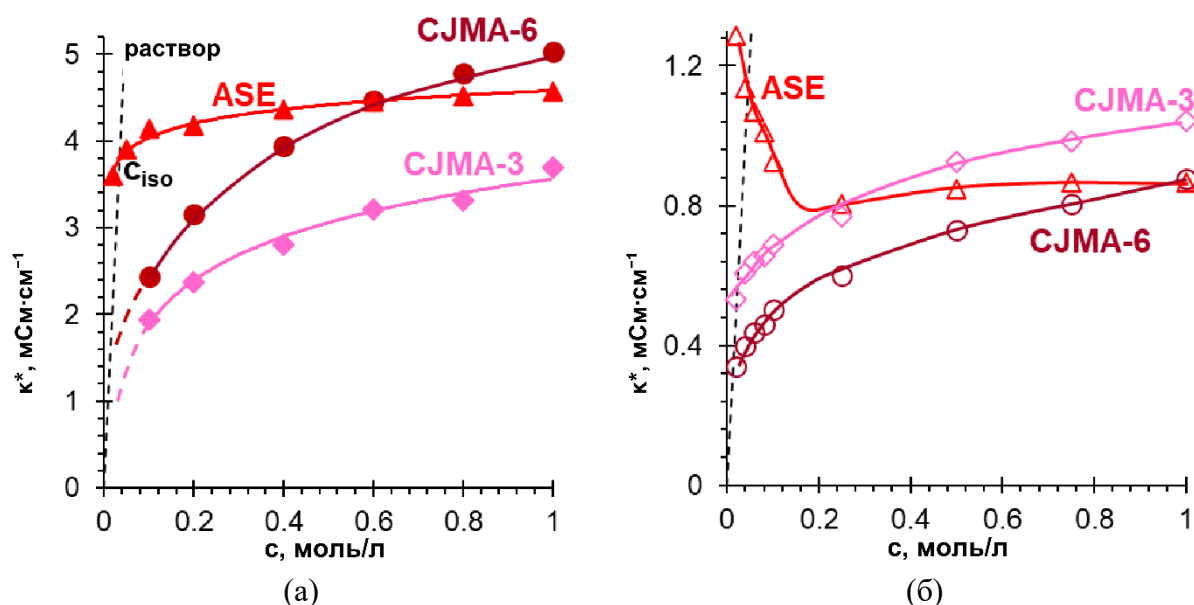


Рисунок 39 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран ASE, CJMA-3 и CJMA-6 в растворах NaCl с pH 5.5 ± 0.1 (а) и NaH_2PO_4 с pH 4.4 ± 0.1 (б)

Таблица 20. Некоторые характеристики исследованных мембран

Параметр	ASE	CJMA-3	CJMA-6	CJMA-2
Обменная емкость гелевой фазы мембран, $\bar{Q}, \text{ммоль} \cdot \text{см}^{-3}_{\text{wet}}$	2,0 $\pm 0,1$	0,9 $\pm 0,1$	1,4 $\pm 0,1$	0,7 $\pm 0,1$
Объемная доля электронейтрального раствора в мембранах, f_2	$0,08 \pm$ $0,01$	0,12 $\pm 0,02$	0,17 $\pm 0,02$	0,13 $\pm 0,02$

Заметим, что микрогетерогенная модель принимает во внимание только электростатические взаимодействия между фиксированными группами и противоионами. Кроме того, она не рассматривает возможность изменения компонентного состава электролита в гелевой фазе по сравнению с электронейтральным раствором в центре мезо- и макропор. Вместе с тем именно такие явления имеют место в случае фосфат-содержащих растворов, как было показано в предшествующих исследованиях [93]. Например, попадая в гелевую фазу мембраны однозарядные анионы H_2PO_4^- частично превращаются в двухзарядные анионы HPO_4^{2-} . Причиной этого

превращения является участие H_2PO_4^- в реакциях протонирования-депротонирования с образованием анионов HPO_4^{2-} и протонов, которые являются коионами и исключаются из мембраны благодаря эффекту Доннана. Удвоение электрического заряда противоионов ведет к увеличению $\bar{\kappa}$. Это следует из известного уравнения:

$$\bar{\kappa} = \frac{z_1 \bar{D}_1 \bar{Q} F^2}{RT} \quad (36)$$

где z_1 – модуль зарядового числа противоиона; $\bar{D}$ – коэффициент диффузии противоиона в гелевой фазе; F , R и T – константа Фарадея, универсальная газовая постоянная и температура, соответственно.

Доннановское исключение усиливается с разбавлением внешнего раствора [71]. Поэтому удельная электропроводность анионообменных мембран растет с разбавлением раствора NaH_2PO_4 (мембрана ASE на рисунке 39б), в то время, как в случае растворов электролитов, которые не участвуют в реакциях протонирования-депротонирования (NaCl), она падает (рисунок 39а). Мембраны CJMA-3 и CJMA-6 имеют достаточно низкую обменную емкость гелевой фазы (таблица 20). Соответственно, доннановское исключение коионов (протонов) в гелевой фазе этих мембран ослаблено по сравнению с ASE. Поэтому обогащение мембраны двухзарядными анионами фосфорной кислоты формально проявляется как уменьшение на $9 \pm 1\%$ значения f_2 по сравнению с раствором NaCl .

Примем во внимание, что коэффициенты диффузии анионов в растворе равны $2,032 \cdot 10^{-5}$ (Cl^-), $0,959 \cdot 10^{-5}$ (H_2PO_4^-) и $0,759 \cdot 10^{-5}$ (HPO_4^{2-}) $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ [121]. Предположим, что отношение подвижностей этих анионов в растворе и в гелевой фазе мембраны остаются одинаковыми. В соответствии с уравнением (36) мы можем ожидать, что в близких к C_{iso} (40 мМ) растворах NaH_2PO_4 проводимость исследованных мембран снизится в 2,1 (гелевая фаза содержит 100% анионов H_2PO_4^-) и 1,3 (гелевая фаза содержит 100% анионов HPO_4^{2-}) по сравнению с проводимостью в растворе NaCl . Вместе с тем, только мембрана CJMA-3 демонстрирует снижение удельной электропроводности в прогнозируемом диапазоне (таблица 21). Снижение удельной электропроводности ASE и CJMA-6 является более существенным (таблица 21).

Таблица 21. Проводимости исследованных мембран в 0,04 М растворах NaCl и NaH₂PO₄

Мембраны	Удельная электропроводность мембран в 0,04 М растворах, мСм см ⁻¹		$\kappa_{NaCl}^*/\kappa_{NaH_2PO_4}^*$
	NaCl	NaH ₂ PO ₄	
CJMA-3	1,1± 0,1	0,6± 0,1	1,8
CJMA-6	1,8± 0,1	0,4± 0,1	4,5
ASE	3,8± 0,1	1,1± 0,1	3,5

Низкие значения f_2 мембраны ASE (таблица 20) свидетельствуют о высокой степени сшивки ее ароматической матрицы. По-видимому, большие и сильно гидратированные анионы фосфорной кислоты встречают стерические затруднения при транспорте в этой матрице. Напротив, мембрана CJMA-6 имеет самое высокое значение f_2 (таблица 20), которое свидетельствует о слабой сшивке и наличии достаточно крупных пор в ионообменной матрице. В этом случае стерические затруднения вряд ли являются главной причиной снижения проводимости CJMA-6 в растворе NaH₂PO₄ в сравнении с NaCl. Известно, что pH внутреннего раствора АОМ всегда на 2-3 единицы выше, чем у внешнего раствора [93]. В этих условиях слабоосновные группы АОМ могут подвергнуться депротонированию [158], что равносильно снижению обменной емкости мембран. В растворах сильных электролитов это явление имеет обратимый характер: обменная емкость АОМ увеличивается при подкислении внешних растворов, соответственно, электропроводность мембран увеличивается. В случае CJMA-6 этот прием не приводит к заметному увеличению ее удельной электропроводности после контакта с фосфатсодержащими растворами. Поэтому более вероятной причиной наблюдаемого поведения CJMA-6 являются специфические взаимодействия ее слабоосновных фиксированных групп с анионами фосфорной кислоты. Наиболее ярко этот эффект проявляется в наложенном электрическом поле.

5.3 Характеристики анионообменных мембран в электрическом поле

5.3.1 Растворы NaCl

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мембран ASE, CJMA-3 и CJMA-6 в 20 мМ растворе NaCl представлены на рисунке 40а. Рисунок 40б показывает зависимости разности pH на выходе и входе камеры обессоливания от плотности тока, полученные параллельно с ВАХ. Плотность тока нормирована на теоретическую предельную

плотность тока ($i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$), рассчитанную по уравнению Левека (9).

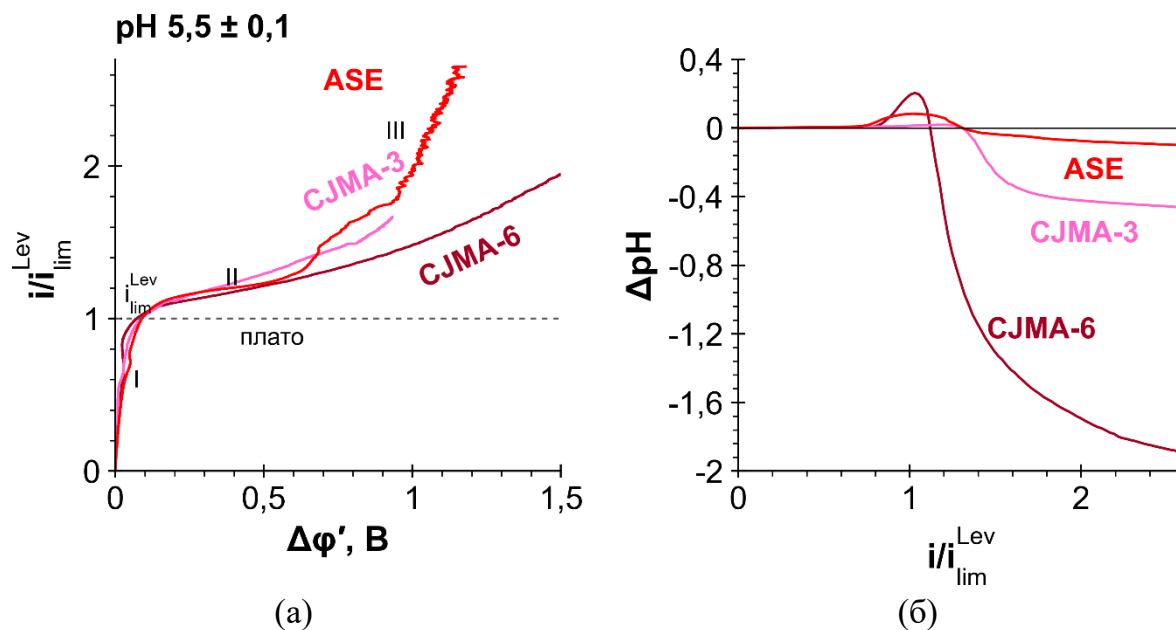


Рисунок 40 – Вольтамперные характеристики исследуемых мембран в 20 мМ растворе NaCl (а), а также зависимости разности рН на выходе и входе камеры обессоливания ЭД от плотности тока (б)

Форма ВАХ (рисунок 40а) является аналогичной многим кривым, полученным для гомогенных мембран в растворах электролитов, которые не участвуют в реакциях протонирования-депротонирования [151]. Начальный участок I сменяется участком наклонного плато II. Точка пересечения касательных к этим участкам дает значение экспериментального предельного тока, $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$, которое близко к теоретическому предельному току $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. Превышение на 5-7% $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ над $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ вызвано развитием электроконвекции по механизму электроосмоса I [159, 160, 161]. При $i > i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ на границе АОМ/обедненный раствор стартует каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп мембран (КДВ), которая приводит к подкислению раствора на выходе канала обессоливания. КДВ является минимальной в случае ASE, которая практически не содержит каталитически активных к этой реакции слабоосновных фиксированных групп [70, 162] и имеет достаточно гладкую поверхность [163], которая не способствует формированию застойных зон. Напротив, поверхность мембраны CJMA-3 является очень волнистой [163]. Застойные зоны на дне «впадин» приводят к усилению КДВ у поверхности CJMA-3 в сравнении с ASE (рисунок 40б). Самое значительное подкисление раствора имеет место в случае мембраны CJMA-6. Оно вызвано участием первичных, вторичных и третичных аминов в реакциях переноса протона [70, 164],

которые выполняют роль катализаторов реакции диссоциации воды на границе АОМ/обедненный раствор. В случае CJMA-6 КДВ приводит к уменьшению размеров электроконвективных вихрей и замедлению скорости их вращения [165]. Поэтому проводимость этой мембранной системы в сверхпредельных токовых режимах уменьшается. Соответственно, наклон участка III на ВАХ растет. Форма ВАХ мембраны CJMA-3 при $i > i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ является промежуточной между наблюдаемой для мембран ASE и CJMA-6 вследствие одновременного развития КДВ и электроконвекции.

5.3.2 Растворы $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$

Вольтамперные характеристики исследуемых мембран в $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ растворах представлены на рисунке 41.

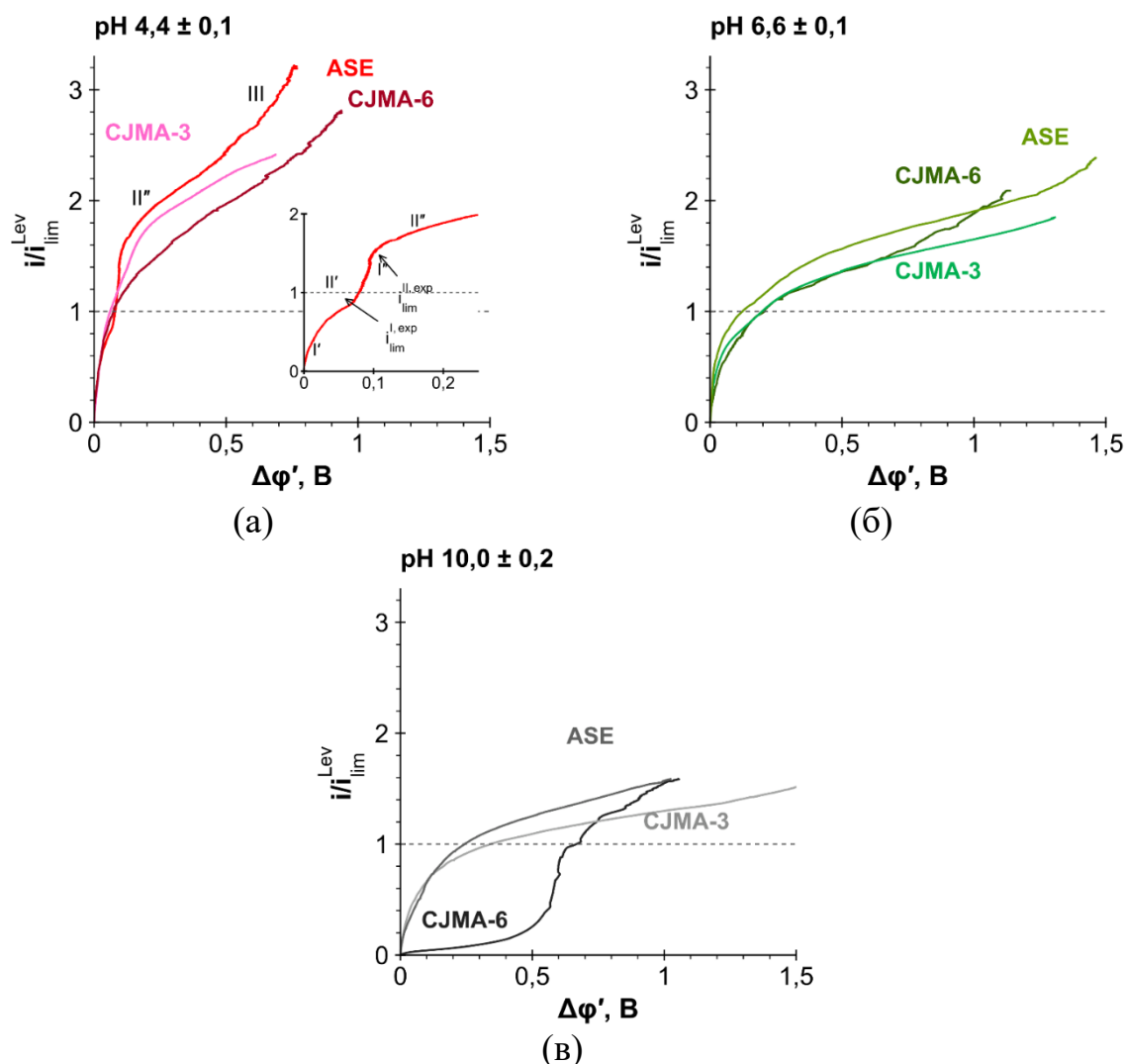


Рисунок 41 – Вольтамперные характеристики мембран CJMA-3, CJMA-6 и ASE в 20 мМ растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с pH 4,4±0,1 (а), 6,6±0,1 (б) и 10,0±0,2 (в)

Генерация H^+ , OH^- ионов в этом случае осуществляется по двум механизмам. Механизм, названный для краткости “диссоциация кислоты” (ДК) [93], развивается благодаря участию фосфатов в реакциях переноса протона. Например, раствор $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с $\text{pH } 4,4 \pm 0,1$ содержит 99% анионов H_2PO_4^- (таблица 19). Попадая в АОМ, эти анионы диссоциируют с образованием протонов и двухзарядных анионов HPO_4^{2-} (рисунок 42). Благодаря доннановскому исключению коионов, усиленному протеканием электрического поля, протоны попадают в обессоливаемый раствор, а двухзарядные фосфат анионы переносятся через мембрану в концентрируемый раствор.

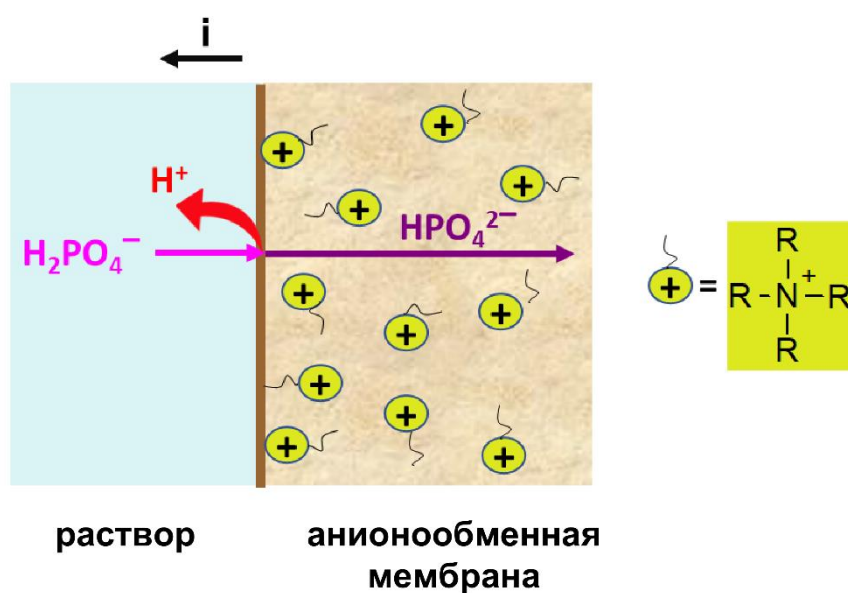


Рисунок 42 – Схематическое представление влияния явления «диссоциации кислоты» на генерацию протонов и перенос анионов фосфорной кислоты в АОМ, которая содержит только сильноосновные фиксированные группы

Установлено [93], что это явление имеет место при любых плотностях тока, в том числе, в допредельных токовых режимах. Следствием развития ДК является появление двух наклонных плато на ВАХ мембран ASE и CJMA-3 (рисунок 41а). Первое плато Π' в окрестностях $i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ имеет такую же природу, как и в случае растворов NaCl . Оно соответствует резкому росту сопротивления обедненного раствора на границе АОМ, вызванному электродиффузионными ограничениями доставки электролита (NaH_2PO_4) из ядра потока к границе АОМ/обессоливаемый раствор. Снижение концентрации электролита на этой границе стимулирует усиление доннановского исключения коионов H^+ из мембраны и ее обогащение анионами HPO_4^{2-} , результатом которого является рост плотности тока между плато Π' и Π'' . Плато Π'' соответствует истощению источника

протонов при переносе через АОМ преимущественно двухзарядных анионов HPO_4^{2-} . Мембрана ASE имеет более высокую обменную емкость по сравнению с мембраной CJMA-3 (таблица 20). Это значит, что и доннановское исключение протонов в ASE усиливается вследствие более высокой силы электростатического отталкивания по сравнению с CJMA-3 [71, 166]. Соответственно, значение плотности тока, соответствующей плато II'', выше в случае ASE по сравнению с CJMA-3, но само плато II' в случае CJMA-3 является более размытым. Механизм ДК обеспечивает подкисление раствора на выходе из каналов обессоливания, сформированных из вспомогательной катионообменной мембраны МК-40 и исследуемых мембран ASE и CJMA-3, при $i \ll i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ (рисунок 43а).

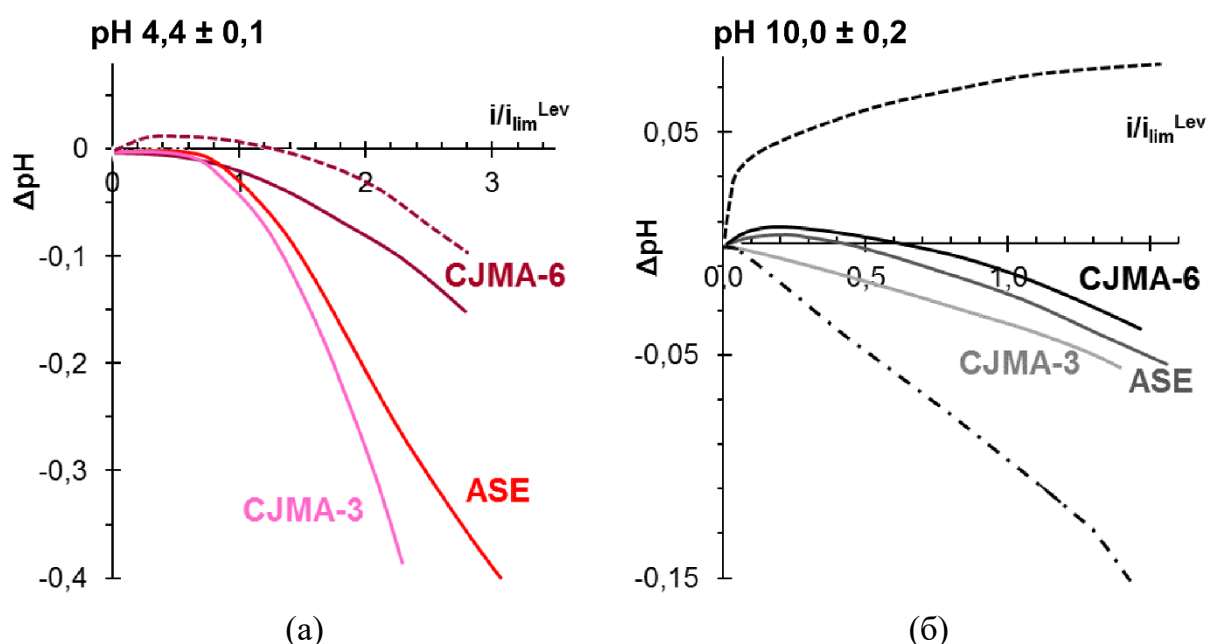


Рисунок 43 – Разность pH на выходе и входе канала обессоливания от плотности тока, нормированной на теоретический предельный ток. Данные получены параллельно с измерением ВАХ исследуемых мембран в 20 мМ растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с pH $4,4 \pm 0,1$ (а) и $10,0 \pm 0,2$ (б). Сплошные линии соответствуют предварительной проработке мембран под током в течение 1 часа. Пунктирные и штрих-пунктирные линии соответствуют образцам CJMA-6, время предварительной проработки которых равнялась 0 и 5 часов

Менее жесткая сшивка ионообменной матрицы CJMA-3, о которой косвенно свидетельствует более высокое значение f_2 (таблица 20), по-видимому, облегчает поступление протонов из этой мембраны в раствор. В результате обессоливаемый раствор подкисляется сильнее, чем в случае мембраны ASE, при заданной в эксперименте скорости развертки тока ($0,02 \text{ mA} \cdot \text{s}^{-1}$). По мере увеличения плотности тока мембраны все

сильнее обогащаются двухзарядными анионами. Это обогащение вызывает замедление скорости поступления протонов в обедненный раствор. Дефицит носителей электрического заряда (H^+) в этом растворе стимулирует хорошо известный механизм генерации протонов и ионов гидроксила – КДВ – при плотностях тока в окрестностях плато II". Механизмы КДВ и ДК реализуются параллельно в сверхпредельных токовых режимах (участок III на ВАХ) [93].

Раствор $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ с pH $10,0 \pm 0,2$ содержат около 99% HPO_4^{2-} и около 1% PO_4^{3-} (таблица 19). Значение псевдо-мономолекулярной константы скорости лимитирующей стадии реакции $HPO_4^{2-} \leftrightarrow PO_4^{3-} + H^+$ является очень низким [120]. Поэтому для конверсии анионов HPO_4^{2-} в PO_4^{3-} по механизму ДК требуются значительно более высокие, чем в эксперименте скачки потенциала. Следовательно, этот механизм практически не влияет на форму ВАХ мембран ASE и CJMA-3 (рисунок 41в). Она остается примерно такой же, как в случае растворов NaCl (рисунок 40). Подкисление обессоливаемого раствора при $i < i_{lim}^{Lev}$ не превышает экспериментальной ошибки (рисунок 43б), но становится более существенным при $i > i_{lim}^{Lev}$.

ВАХ, полученные в растворе $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ с pH $6,6 \pm 0,1$, который содержит около 20% HPO_4^{2-} и 80% $H_2PO_4^-$ (таблица 19), имеют промежуточную форму (рисунок 41б). Раствор обладает буферными свойствами. Поэтому ДК и КДВ не влияют на pH обессоливаемого раствора. Таким образом, формы ВАХ и способность мембран ASE, CJMA-3 к подкислению обессоливаемого раствора не противоречат результатам, которые получены ранее для других АОМ (AMX, AMX-sb, AX by Astom, Japan [93]) с доминированием четвертичных аммониевых групп.

Мембрана CJMA-6 ведет себя иначе. В растворах $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ с pH $4,4 \pm 0,1$ или $6,6 \pm 0,1$ ВАХ имеют только одно плато (рисунок 41а,б). Причем, подкисление обессоленного раствора оказывается менее значительным, чем в случае мембран ASE и CJMA-3 (рисунок 43), но растет с увеличением длительности воздействия тока на мембрану CJMA-6. В растворе $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ с pH $10,0 \pm 0,2$ ВАХ мембраны CJMA-6 имеет форму (рисунок 41в), характерную для биполярных мембран [70] (рисунок 31, раздел 4.3). При длительной проработке в наложенном электрическом поле обессоливаемый раствор подкисляется сильнее по сравнению с мембранами ASE и CJMA-3 (рисунок 43б). Причиной разного поведения ASE, CJMA-3 и CJMA-6 является наличие в CJMA-6 слабоосновных фиксированных групп.

5.4 Влияние слабоосновных фиксированных групп на транспортные и электрохимические характеристики АОМ в фосфатсодержащих растворах

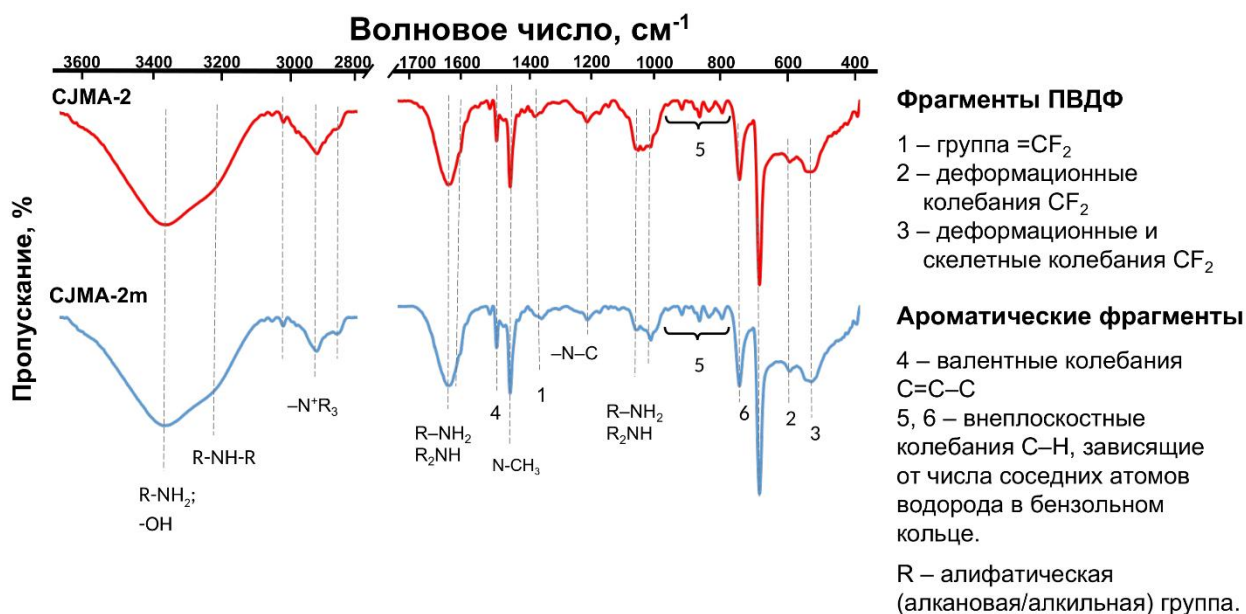
Чтобы уточнить роль химической природы фиксированных групп в поведении АОМ в фосфатсодержащих растворах, была использована мембрана CJMA-2 (производитель Hefei Chemjoy Polymer Materials Co. Ltd., Китай). По данным производителя, эта мембрана может содержать первичные и вторичные амины. Кроме того, обменная емкость ее гелевой фазы ($0,7 \pm 0,1$ ммоль $\text{см}^{-3}_{\text{wet}}$) и значения объемной доли электронейтрального раствора ($0,13 \pm 0,02$) значительно ближе к характеристикам CJMA-3 в сравнении с CJMA-6, что позволяет провести более корректное сравнение свойств этих мембран между собой.

Чтобы оставить неизменными структурные параметры CJMA-2 и изменить только химический состав фиксированных групп, лист мембраны разделили на 2 части. Один образец оставили неизменным, другой образец поместили на 8 часов в водный раствор (2,5 масс%) поликвартерниума-22 (ПК-22), производитель CAS No. 53694-17-0, Career Henan Chemical, Zhengzhou, Китай. Известно [118], что полимер ПК-22 представляет собой сополимер диаллилдиметиламмоний хлорида и акриловой кислоты. Он содержит четвертичные амины, бидентатно связанные с алифатической матрицей, а также карбоксильные группы в соотношении 2:1.

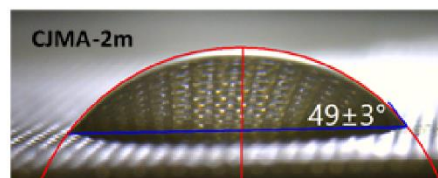
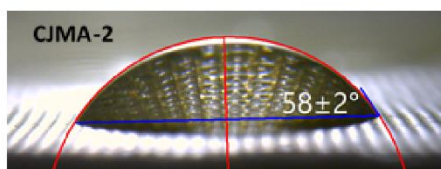
Исследования исходной (CJMA-2) и модифицированной (CJMA-2m) мембран осуществлялись в растворах и лабораторных электродиализаторах, аналогичных применённым для изучения ASE, CJMA-3 и CJMA-6.

Рисунок 44 суммирует ИК-спектры исходной (CJMA-2) и модифицированной (CJMA-2m) мембран, а также результаты изучения гидрофильно-гидрофобного баланса их поверхности.

Пики, регистрируемые на обоих ИК-спектрах, практически совпадают с пиками, характерными для мембраны CJMA-3 (рисунок 38), что указывает на полимерную матрицу, изготовленную из ПВДФ [152]. Кроме того, наблюдаются полосы, характерные для ароматических фрагментов [122], которые, как правило, принадлежат сшивающим агентам. Полосы в областях $1650\text{--}1620$ и $1075\text{--}1020$ см^{-1} , а также полоса в области 1200 см^{-1} могут указывать на наличие N–H и C–N третичных алифатических аминов, но не служат уникальными признаками [123].



а



б

Рисунок 44 – ИК-спектры (а) и оптические изображения капель воды (б) исходной мембраны CJMA-2 и модифицированной мембраны CJMA-2m. Контактные углы измерены через 20 с после нанесения капли; мембраны предварительно выдержаны в 0,02 М NaCl [167]

Значимые различия в ИК спектрах CJMA-2 и CJMA-2m мембран наблюдаются только в области 1100-1000 см⁻¹ [167]. В случае CJMA-2m пики 1075-1020 см⁻¹, которые характерны для первичных и вторичных аминов, становятся менее выраженными. Кроме того, в этой области появляется пик в области 1027 см⁻¹, который относят к колебаниям C-N в составе диаллиламмоний хлорида. Полоса C=O недиссоциированной карбоксильной группы в области 1725–1700 см⁻¹ [123] не обнаружена. Этот результат не исключает присутствие карбоксилатных групп ПК-22 и сам по себе не доказывает их экранирование слабоосновными группами исходной мембраны. При этом, амидные связи (которые также не обнаружены на ИК спектрах) не формируются. Таким образом, основой исходной мембраны CJMA-2 является ионообменная матрица из ПВДФ. Сшивающие агенты содержат ароматические фрагменты. Сильноосновные четвертичные

аммониевые группы, которые имеют алифатические ($-\text{CH}_3$) радикалы, являются фиксированными группами мембраны CJMA-2. Кроме того, мембрана содержит слабоосновные фиксированные группы. Мы полагаем, что четвертичные аммониевые группы вступают с модификатором ПК-22 только в электростатические взаимодействия (рисунок 45а). В случае протонсодержащих слабоосновных аминогрупп взаимодействия, вероятно, аналогичны тем, которые вызывают образование «связанных частиц» в нативных структурах [168] (рисунок 45б). Они являются совокупностью донорно-акцепторных и водородных связей, формирование которых [169] может удерживать модификатор на поверхности и в объеме АОМ в течение 100 и более часов непрерывной эксплуатации в электрическом поле.

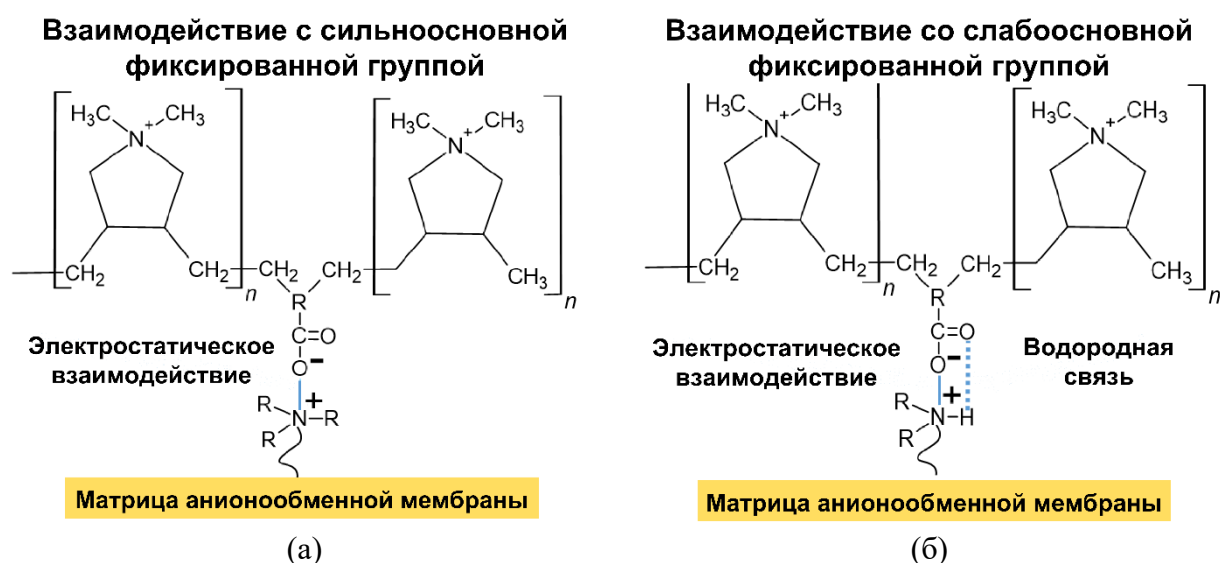


Рисунок 45 – Возможное взаимодействие модификатора ПК-22 с сильноосновными (а) и слабоосновными (б) фиксированными группами анионообменной мембраны. Тонкие синие сплошные линии указывают на электростатическое взаимодействие. Пунктирная синяя линия указывает на водородную связь

Поверхность мембраны CJMA-2 является более гидрофильной в сравнении с поверхностью CJMA-2m (рисунок 44б). Увеличение гидрофильности CJMA-2m, вероятно, является следствием увеличения концентрации положительно заряженных фиксированных аммониевых групп на ее поверхности в результате модификации. Аналогичный эффект наблюдался при модифицировании мембран МА-41Р (ООО Щекиноазот, Россия) и Ralex AMH PES (MEGA, Чехия) тем же модификатором [118].

Установлено (таблица 22), что удельная электропроводность мембраны CJMA-2 снижается приблизительно в 2,9 раза при замене 500 мМ раствора NaCl на раствор

NaH_2PO_4 той же молярной концентрации. Эта величина оказывается больше ожидаемой, исходя из отношения коэффициентов диффузии противоионов Cl^- и H_2PO_4^- или HPO_4^{2-} (2,1 и 2,7, соответственно). Более значительное снижение удельной электропроводности мембраны CJMA-2 предполагает специфические взаимодействия фосфатов с ее слабоосновными группами.

Таблица 22. Некоторые характеристики мембран CJMA-2 и CJMA-2m

Мембраны	Обменная емкость, ммоль $\text{г}^{-1}_{\text{dry}}$	Содержание воды, $\text{г H}_2\text{O} / \text{г}_{\text{dry}}$, %	Электропроводность в 500 мМ растворах, мСм см^{-1}	
			NaCl (pH 5,4)	NaH_2PO_4 (pH 4,4)
CJMA-2	$0,9 \pm 0,1$	35 ± 5	$2,3 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$
CJMA-2m	$1,0 \pm 0,1$	35 ± 5	$3,0 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,1$

В модифицированной мембране CJMA-2m слабоосновные группы экранированы сильноосновными группами модификатора, и поэтому не подвергаются депротонированию, которое ведет к потере обменной емкости и, в соответствии с уравнением (36), потере электропроводности. По-видимому, это же экранирование приводит к увеличению почти в 2 раза проводимости мембраны CJMA-2m в сравнении с CJMA-2 в растворе NaH_2PO_4 с $\text{pH } 4,4 \pm 0,1$.

Рисунок 46 содержит спектры электрохимического импеданса исходной и модифицированной мембран в 20 мМ растворе NaCl с $\text{pH } 4,4 \pm 0,1$. Арка Геришера на спектре импеданса CJMA-2m становится менее выраженной по сравнению с исходной мембраной CJMA-2). Значение эффективной константы скорости генерации H^+ , OH^- ионов по механизму КДВ, которое найдено по частоте в точке максимума арки Геришера [120], уменьшается почти в 7 раз: с 1740 с^{-1} (CJMA-2) до 250 с^{-1} (CJMA-2m). Такое поведение CJMA-2m является дополнительным доказательством экранирования слабоосновных фиксированных групп исходной мембраны CJMA-2 с высокой каталитической активностью к КДВ четвертичными аммониевыми основаниями (CJMA-2m) с низкой каталитической активностью [70, 164].

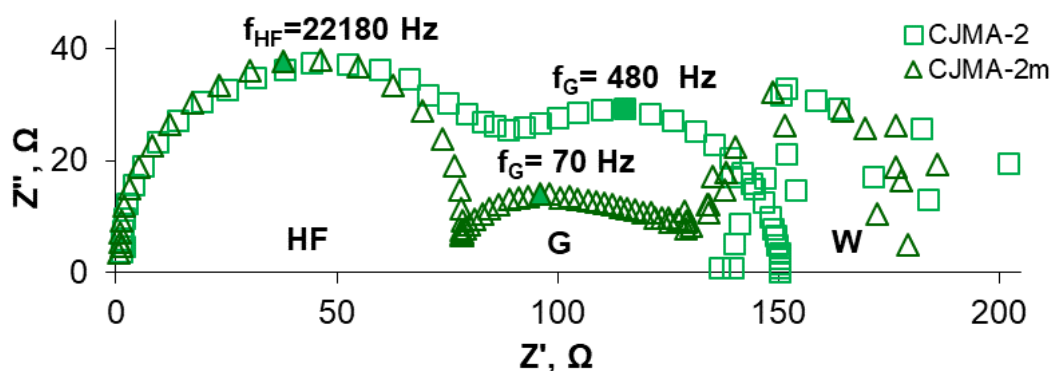


Рисунок 46 – Спектры электрохимического импеданса мембраны CJMA-2 и модифицированной мембраны CJMA-2m в 20 мМ растворе NaCl с pH $4,4 \pm 0,1$. Спектры получены при $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} = 1,5$. Буквами обозначены высокочастотная арка (HF), а также арки Варбурга (W) и Геришера (G)

Таким образом, модифицирование мембраны CJMA-2 модификатором ПК-22 не приводит к изменению ее структурных характеристик, но вызывает экранирование слабоосновных фиксированных групп сильноосновными аммонийными основаниями модификатора. В результате поведение модифицированной мембраны в фосфатсодержащих растворах существенно изменяется.

На рисунках 47 и 48 показаны ВАХ мембран CJMA-2 и CJMA-2m в 20 мМ растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с pH $4,4 \pm 0,1$, $6,9 \pm 0,1$, и $10,0 \pm 0,1$.

Независимо от pH фосфатсодержащего раствора форма ВАХ мембраны CJMA-2 оказывается сходной с уже описанной нами формой ВАХ для мембраны CJMA-6 (раздел 5.3), которая тоже имеет слабоосновные фиксированные группы. Увеличение времени эксплуатации CJMA-2 в электрическом поле от 1 до 15 часов приводит к существенному искажению формы кривой: она все больше напоминает ВАХ биполярной мембраны. Эффект усиливается с увеличением pH внешнего раствора. Напротив, поведение модифицированной мембраны в электрическом поле напоминает наблюдавшееся для мембраны CJMA-3, которая содержит только сильноосновные четвертичные аммониевые основания: отдельные участки ВАХ становятся более четкими (рисунок 47а) и не содержат фрагментов, характерных для БПМ (рисунок 47а); подкисление обессоливаемого фосфатсодержащего раствора с pH $4,4 \pm 0,1$ (рисунок 47б) снижается в сравнении с мембраной CJMA-2. Растворы с pH $6,9 \pm 0,1$ и $10,0 \pm 0,1$ обладают буферными свойствами, что не позволяет проследить воздействие модифицирования на развитие КДВ и ДК.

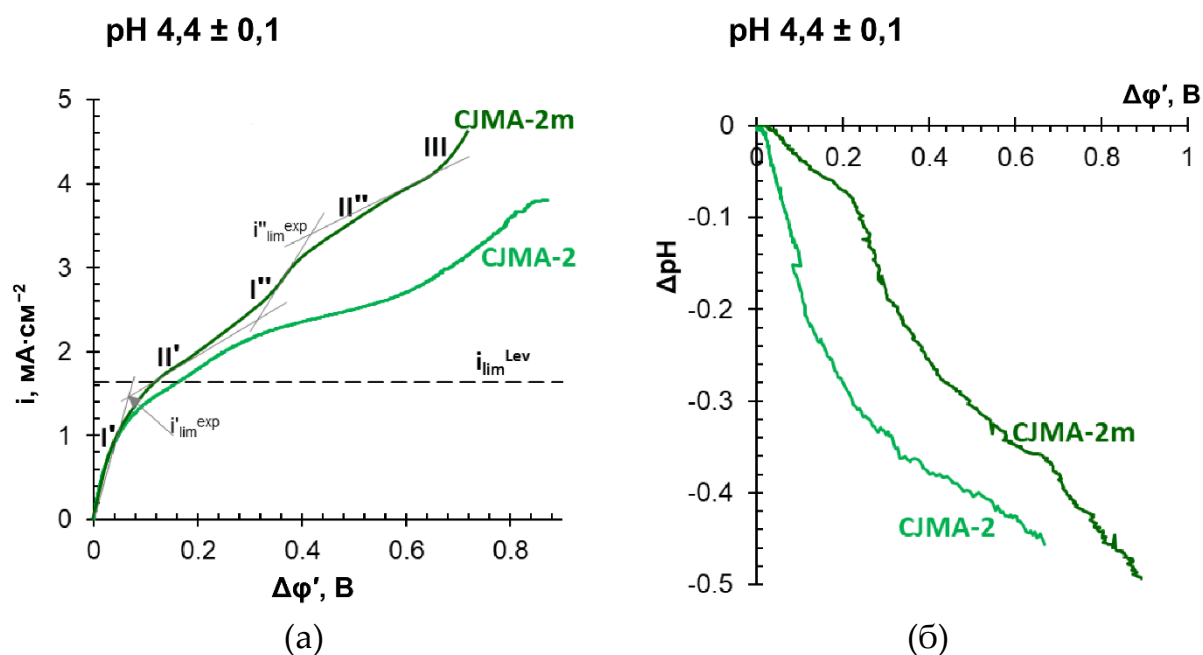


Рисунок 47 – Вольтамперные характеристики мембраны CJMA-2 и модифицированной мембраны CJMA-2m в 20 мМ растворе $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ с pH 4,4±0,1 (а), а также разница pH раствора на входе и выходе из камеры обессоливания, полученные одновременно с измерением ВАХ (б). Пунктирная линия указывает значение теоретического предельного тока, $i_{lim}^{Lev} = 1,62 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

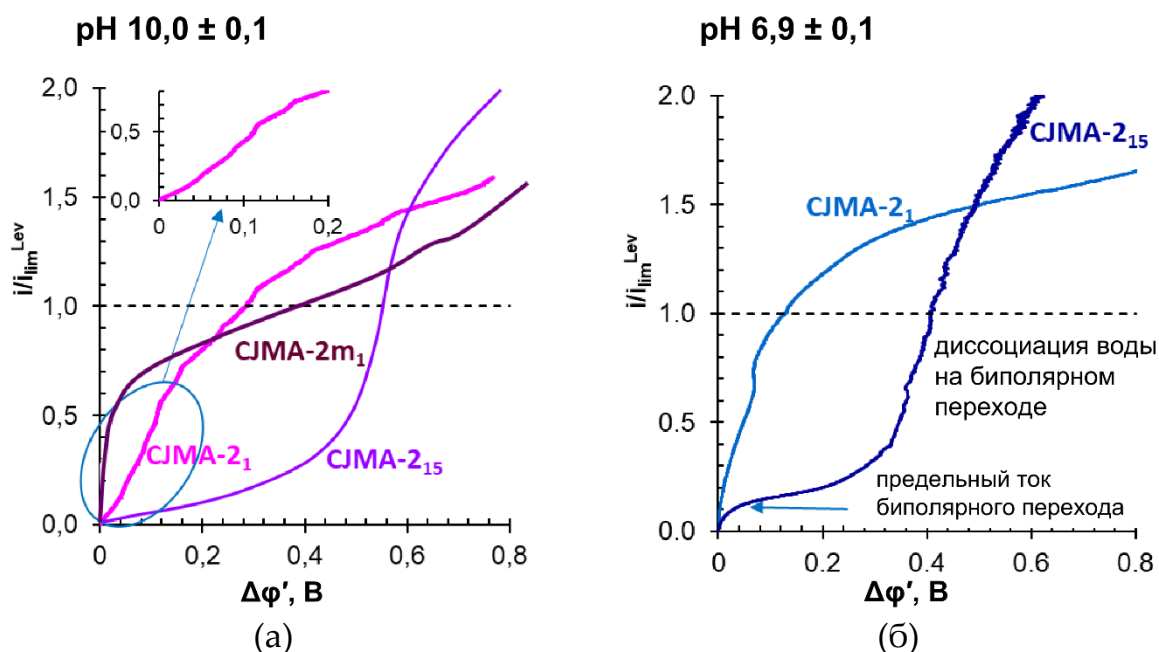


Рисунок 48 – Вольтамперные характеристики мембран CJMA-2 и CJMA-2m в 20 мМ растворах $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ с pH 10,0 ± 0,1 (а) и 6,9±0,1 (б). Индексы 1 и 15 соответствуют продолжительности (в часах) работы мембран в электрическом поле до проведения измерений. Пунктирная линия соответствует i_{lim}^{Lev}

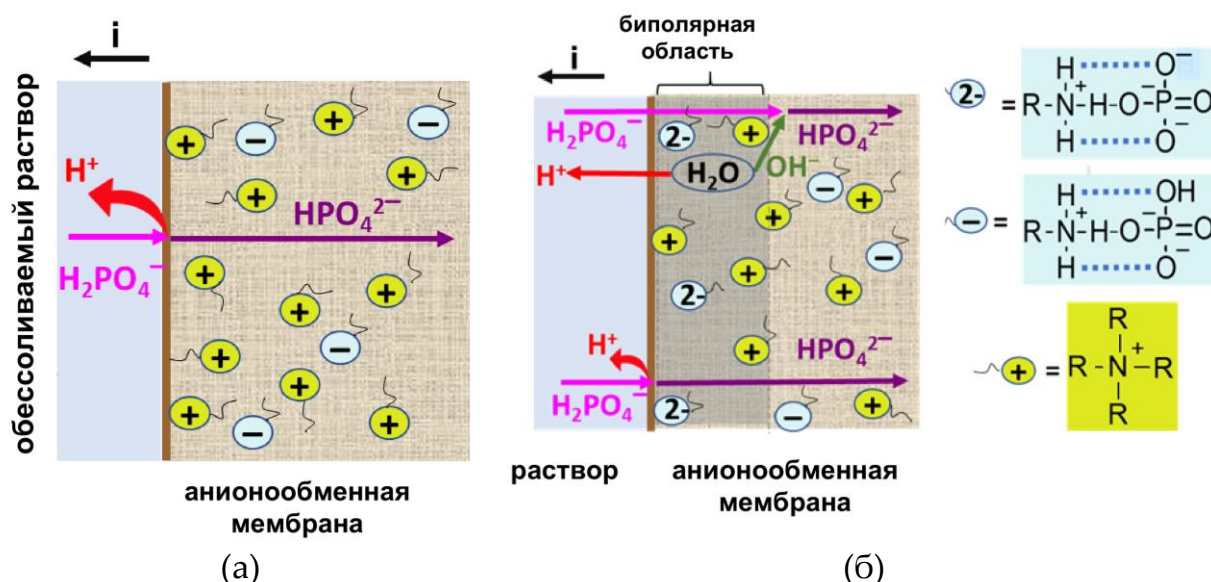
Мы полагаем, что специфические взаимодействия фосфатов с первичными и вторичными аминами могут быть сходными с теми, которые обсуждаются в исследованиях [168, 170, 171, 172] применительно к биологическим объектам и аналитическим датчикам на фосфор.

Согласно модели переключения электростатических/водородных связей, которая описывает такие взаимодействия [168] реакции переноса протона способствуют формированию «связанных частиц» с участием аминогрупп и протонсодержащих анионов оксокислот. Эти взаимодействия в случае первичных аминов можно схематично представить, как:



Известно [168], что случае участия анионов HPO_4^{2-} константа связывания для «связанных частиц» на порядок выше по сравнению с частицами, образованными двухзарядными анионами оксалата или серной кислоты. Помимо водородных связей между атомами водорода аминов и атомами кислорода фосфатов, возможно донорно-акцепторное обобществление протона, являющегося «собственностью» аминов или анионов фосфорной кислоты [168]. Поэтому между фиксированными группами и фосфатами возможны взаимодействия, схематично показанные на рисунке 49. Согласно расчетам, выполненным в рамках модели [168] с использованием уравнений (37)–(41), для раствора с 20 мМ фосфатов в диапазоне pH 4–10 преобладают частицы $[(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4]^0$ и $\text{R}[(\text{NH}_3)\text{HPO}_4]^-$. При pH ниже 4 модель предсказывает преобладание соединений типа RN^+H_3 , а при pH выше 10 – типа RNH_2 . Напомним, что константы равновесия протонирования-депротонирования первичных и вторичных алифатических аминов составляют $10^{-3} - 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ ммоль}^{-1}$ [167]. Поэтому, в случае растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с pH $4,4 \pm 0,1$ протонированные RN^+H_3 слабоосновные фиксированные группы располагаются в основном на поверхности CJMA-2. Эти группы активно участвуют в генерации H^+ , OH^- ионов по механизму КДВ, как и в случае растворов NaCl [164] (рисунок 47б). Внутренний pH АОМ может смещаться в щелочную область вследствие доннановского исключения H^+ ; величина сдвига зависит от состава раствора и мембраны [93]. Эти значения pH

благоприятны для образования нейтральных частиц $[(\text{NH}_3)\text{H}_2\text{PO}_4]^0$ и отрицательно заряженных $\text{R}[(\text{NH}_3)\text{HPO}_4]^-$ «связанных частиц» (рисунок 49а), которые снижают обменную емкость и препятствуют переносу фосфатов в АОМ. Следствием этого подавления является увеличение сопротивления анионообменной мембраны со слабоосновными фиксированными группами по сравнению с мембранами, которые в основном содержат четвертичные аммониевые группы.



Анионообменная мембрана содержит смесь сильноосновных и слабоосновных фиксированных аминогрупп

В растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с $\text{pH } 6,9 \pm 0,1$ и $10,0 \pm 0,1$, слабоосновные фиксированные группы CJMA-2, по-видимому, являются практически полностью депротонированными на поверхности и внутри мембраны. Объем АОМ содержит высокую долю двухзарядных анионов фосфатов. Поэтому наиболее вероятным является образование отрицательно заряженных «связанных частиц» (рисунок 49б). Как и в подкисленном растворе $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$, их формирование подавляет явление ДК, что выражается в наличии только одного наклонного плато на ВАХ, полученной в растворах $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с $\text{pH } 6,9 \pm 0,1$ (рисунок 48б).

Как уже упоминалось ранее, в случае растворов $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с $\text{pH } 6,9 \pm 0,1$ и $10,0 \pm 0,1$, концентрация анионов PO_4^{3-} в АОМ не является высокой в равновесных условиях. Однако усиление выноса из АОМ протонов под действием электрического поля, по-видимому, смещает равновесие в пользу образования анионов PO_4^{3-} . Эти анионы

формируют двухзарядные «связанные частицы» типа $R[(NH_3)PO_4]^{2-}$ с депротонированными первичными и вторичными аминами. Усиление доннановского исключения путем снижения концентрации электролита в обедненном растворе способствует их образованию на границе раздела фаз (рисунок 49б). Слой, богатый такими частицами, и распределенные в объеме АОМ положительно заряженные фиксированные группы образуют биполярный переход, как в случае биполярных мембран [70]. Формирование такого биполярного перехода занимает время. Чем шире становится отрицательно заряженный слой вблизи поверхности АОМ, тем длиннее становится плато, наблюдаемое на ВАХ исследованных мембран (рисунки 41в, 48). Высокие значения pH ($10,0 \pm 0,1$) способствуют формированию биполярного перехода. По-видимому, высокая интенсивность генерации на нем H^+ , OH^- ионов является причиной снижения выходов по току. Дополнительное депротонирование слабоосновных фиксированных групп при переносе через мембраны OH^- ионов увеличивает сопротивление и, соответственно, энергозатраты на процесс переработки фосфатсодержащих растворов.

Полученные результаты дают основание для корректировки традиционной стратегии выбора анионообменных мембран, предназначенных для ЭД переработки фосфатсодержащих растворов:

- 1) необходимо использовать коммерческие АОМ, которые содержат только четвертичные аммониевые основания в качестве фиксированных групп;
- 2) в том случае, если коммерческие АОМ содержат вторичные и первичные амины, эффективность ЭД процесса можно увеличить, применив ПК-22 или аналогичные бифункциональные модификаторы для экранирования слабоосновных фиксированных групп бидентатно связанными с полимерной матрицей четвертичными аминами;
- 3) существенное различие в радиусах гидратированных фосфатов и хлоридов (или подобных анионов) можно использовать, выбирая АОМ с сильно сшитой ионообменной матрицей для разделения этих ионов или АОМ со слабосшитой ионообменной матрицей для одновременного извлечения из растворов всех ионов, включая фосфаты.

Эти принципы реализованы при апробации различных способов ЭД переработки фосфатсодержащих ретентатов ЖЖМК+БМЭД с разными значениями pH.

5.5 Электродиализная переработка фосфатсодержащих ретентатов с разными значениями pH

Схема установки для осуществления обычного электродиализа представлена на рисунке 50. Лабораторный ЭД модуль содержит пакет с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами, образующими двухкамерную элементарную ячейку (парную камеру), состоящую из камеры обессоливания, КО, и камеры концентрирования, КК. Поляризующие платиновые электроды предназначены для наложения электрического поля. Капилляры Луггина-Габера, соединенные с микроемкостями, в которые погружены измерительные Ag/AgCl электроды, предназначены для измерения скачка потенциала на АОМ или парной камере ЭД. Специальные устройства ввода и вывода жидкости [120] обеспечивают ламинарный гидравлический режим, что позволяет использовать уравнение Левека и его обобщение для тернарного электролита (раздел 2.4.3) для оценки теоретических предельных токов, как и при изучении электрохимических характеристик АОМ. Питающий раствор циркулирует в контуре обессоливания, который содержит промежуточную емкость. Погруженные в нее комбинированный pH электрод и кондуктометрическая ячейка соединены с pH метром и кондуктометром, соответственно. Они связаны с ПК для непрерывного фиксирования pH и электропроводности раствора, поступающего в КО электродиализатора. Контур концентрирования и контур промывки электродных камер устроены аналогичным образом. Электродиализ осуществляют в порционном (batch) режиме, выбирая соотношение скоростей протока растворов, их объемы и значения задаваемых плотностей тока так, чтобы скорость изменения концентраций в промежуточных емкостях КО и КК не превышала 1%/мин. Все эксперименты выполнялись при температуре $25 \pm 0,5$ °C. Подробное описание установки и методики осуществления обычного ЭД представлены в статьях [148, 167].

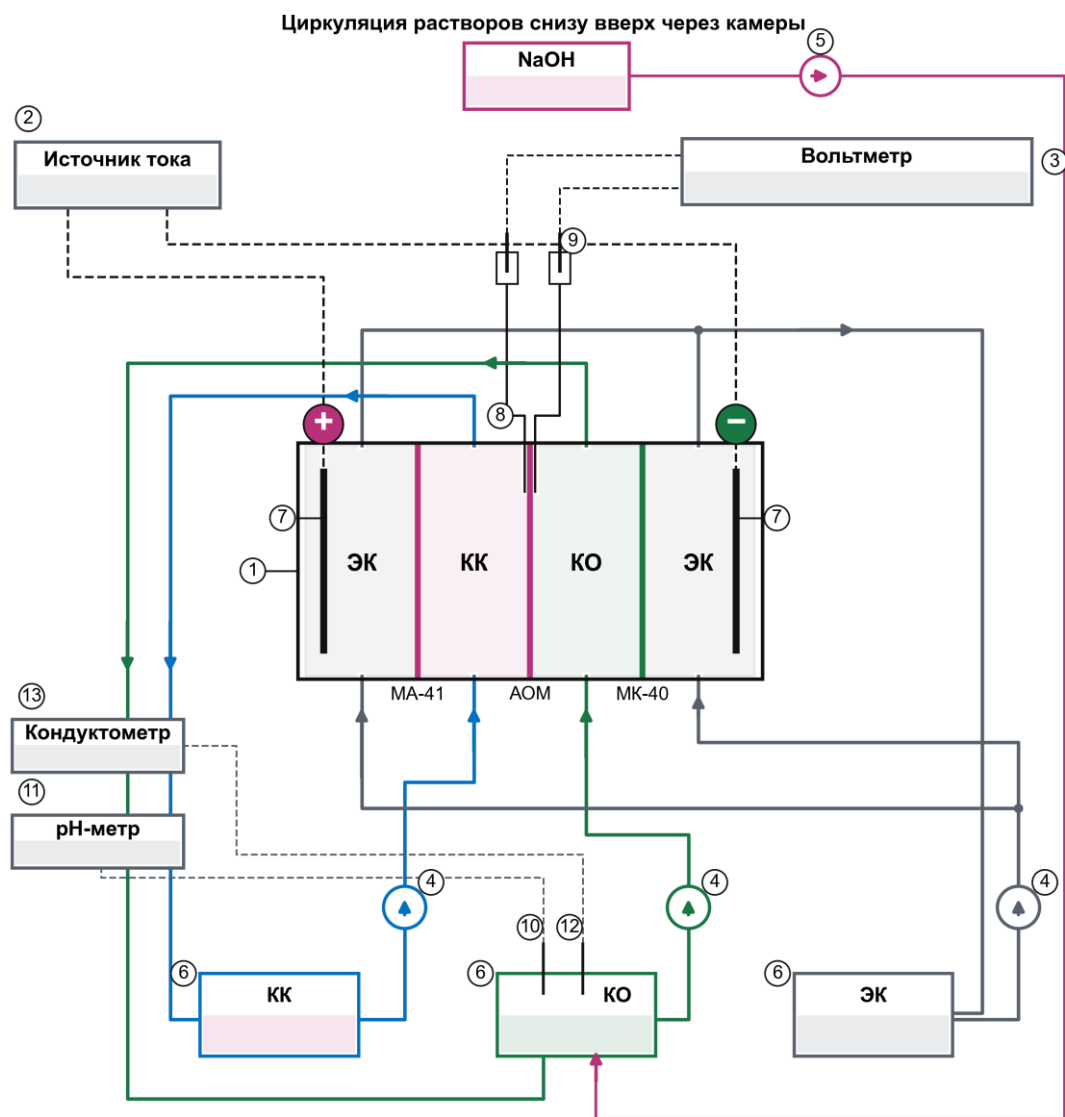


Рисунок 50 – Схема установки для осуществления обычного электродиализа: 1 - электродиализатор; 2 - источник тока; 3 - высокоомный вольтметр; 4 - насосы; 5 - дозирование щёлочи плунжерным насосом; 6 - промежуточные ёмкости; 7 - поляризующие электроды; 8 - капилляры Лутгина–Габера с микроёмкостями; 9 - измерительные Ag/AgCl-электроды; 10 - pH-электрод; 11 - pH-метр; 12 - кондуктометрическая ячейка; 13 - кондуктометр. Зелёные линии - контур КО, - синие линии - контур КК и малиновые линия –контур дозирования щёлочи, серые линии – контур промывка электродных камер (ЭК); пунктир - электрическая цепь. Пересечения без точки не обозначают соединение потоков

Степень извлечения компонента i из обессоливаемого (питающего) раствора находили, как:

$$\gamma_i = \frac{c_{i,0} - c_{i,t}}{c_{i,0}} \cdot 100\% \quad (42)$$

где $c_{i,0}$ и $c_{i,t}$ обозначают концентрации компонента i в контуре обессоливания в начале опыта и в момент времени t соответственно.

Для определения переноса через мембрану при отборе проб и изменении объёма использовали баланс количества вещества:

$$\Delta n_i = c_{i,0}V_0 - c_{i,t}V_t - \sum_{j=1}^r c_{i,j}v_j \quad (43)$$

$$\gamma_i = \frac{\Delta n_i}{c_{i,0}V_0} \cdot 100 \% \quad (44)$$

где $c_{i,j}$ и v_j - концентрация компонента и объём j -й пробы; r - число отборов. При c в моль/л и V в л величина Δn_i выражена в молях; вещество в пробах не включали в перенос через мембрану.

Выход по току, η_i (%) и количество затраченного электричества, Q , определяли по уравнениям:

$$\eta_i = \frac{|z_i| F \Delta n_i}{Q} \cdot 100\% \quad (45)$$

$$Q = I t \quad (46)$$

где z_i – заряд иона; F – константа Фарадея, равная $96\,485 \text{ А с моль}^{-1}$; Δn_i – перенесённое количество вещества (моль); I – сила тока (А); t – время (с). В случае фосфатов учитывали заряд преобладающей ионной формы при данном рН.

Удельные энергозатраты, SEC_i (кВт·ч/кг) вычисляли по уравнению (35), раздел 4.4. Для их вычисления затраченную на процесс электрическую энергию W (Вт·ч) находили интегрированием хронопотенциограммы, полученной в течение эксперимента для парной камеры ЭД; в случае, когда зависимость $\Delta\phi$ - t не удавалось аппроксимировать одним уравнением, расчет проводили по уравнению:

$$W = \frac{I}{3600} \sum_{j=1}^{J-1} \frac{\Delta\phi_j + \Delta\phi_{j+1}}{2} (t_{j+1} - t_j) \quad (47)$$

где j - номер точки регистрации, J - число точек.

Массы P в составе фосфатов, m_P , и N в составе ионов аммония, m_N , (мг) определяли как:

$$m_P = \frac{c_{PO_4} V}{1000} \cdot \frac{M_P}{M_{PO_4}} \quad (48)$$

$$m_N = \frac{c_{NH_4} V}{1000} \cdot \frac{M_N}{M_{NH_4}} \quad (49)$$

где c_{PO_4} и c_{NH_4} - массовые концентрации фосфатов и аммония в пересчёте на

соответствующий ион (мг л^{-1}); V – объём раствора в соответствующем контуре (мл); M_P, M_{PO_4} и M_N – молярные массы ионов PO_4^{3-} или NH_4^+ в массу Р или N, соответственно.

Количество генерируемых единицей поверхности АОМ протонов определяли по количеству дозированной в питающий раствор щелочи:

$$q_{\text{H}^+} = \frac{\Delta n_{\text{NaOH}}}{S} \quad (50)$$

где S – поляризованная площадь АОМ (см^2), Δn_{NaOH} количество дозированной щёлочи (в ммоль).

Плотность потока компонента i через АОМ и отношение плотностей потоков хлоридов и фосфора в составе фосфатов оценивали как:

$$j_i = \frac{dn_i}{dtS} \quad (51)$$

$$\frac{j_{\text{Cl}}}{j_P} = \frac{\Delta m_{\text{Cl}} / M_{\text{Cl}}}{\Delta m_P / M_P} \quad (52)$$

где Δm_{Cl} и Δm_P разность масс хлоридов или фосфора в КО в начале и конце эксперимента за вычетом массы, удалённой с пробами; M_{Cl} и M_P их молярные массы.

Коэффициент накопления фосфора в контуре обессоливания S определяли по уравнению:

$$S = \frac{n_{P,t} \cdot n_{\text{Cl},0}}{n_{\text{Cl},t} \cdot n_{P,0}} = \frac{c_{P,t} \cdot c_{\text{Cl},0}}{c_{\text{Cl},t} \cdot c_{P,0}} \quad (53)$$

где $n_{P,0}$, $n_{\text{Cl},0}$ и $n_{P,t}$, $n_{\text{Cl},t}$ – количество (в ммоль) Р и Cl в КО в начале эксперимента и в момент t ; c_P и c_{Cl} – соответствующие молярные концентрации. Коэффициент S является безразмерным. В случае $S > 1$ этот коэффициент характеризует обогащение ретентата фосфатами относительно хлоридов, но не обязательно означает увеличение абсолютной концентрации Р.

5.5.1 Ретентат питающего раствора ЖЖМК+БМЭД с pH 4,4

В данном разделе продемонстрирована принципиальная возможность ЭД извлечения фосфатов из Ретентата–pH 4,4 питающего раствора ЖЖМК-БМЭД в рамках реализации его переработки по варианту 1 (подкисление ретентата до pH 4,4±0,1 раствором, полученным в кислотном контуре БМЭД, с последующим применением обычного ЭД для получения очищенной воды и увеличения концентраций фосфатов до значений, пригодных для осаждения вивианита).

На первом этапе процесс ЭД обессоливания осуществляли при $2,46 \text{ мА см}^{-2}$ с использованием 30 мМ раствора NaH_2PO_4 ($\text{pH } 4,4$) и мембранных пакетов, состоящих из чередующихся анионообменных мембран CJMA-3 или CJMA-6 и катионообменных мембран МК-40. Концевыми (соседствующими с электродами) мембранами были гетерогенные мембраны МА-41 и МК-40. Мембрана CJMA-3 содержала только четвертичные аммониевые основания. Мембрана CJMA-6 содержала некоторое количество первичных и вторичных аминов (раздел 5.3). Максимальное упрощение состава модельного ретентата сделано для облегчения аналитического сопровождения эксперимента. Оно основано на предположении, что перенос хлоридов не встретит стерических препятствий, если их не встречают фосфаты.

Объём раствора в КО составлял 100 см^3 , в остальных контурах циркулировало по 1000 см^3 растворов; скорость потока растворов равнялась $0,40 \text{ см/с}$. Значение pH в КО контуре поддерживали дозированием $0,1 \text{ М NaOH}$, скачок потенциала измеряли на АОМ. Неизменность pH в контуре КО позволяла сохранять мольную долю анионов H_2PO_4^- , равной $99 \pm 1\%$ определять концентрацию NaH_2PO_4 кондуктометрическим методом с использованием предварительно полученной градуировочной зависимости $k(\text{pH const}) - \text{с}$.

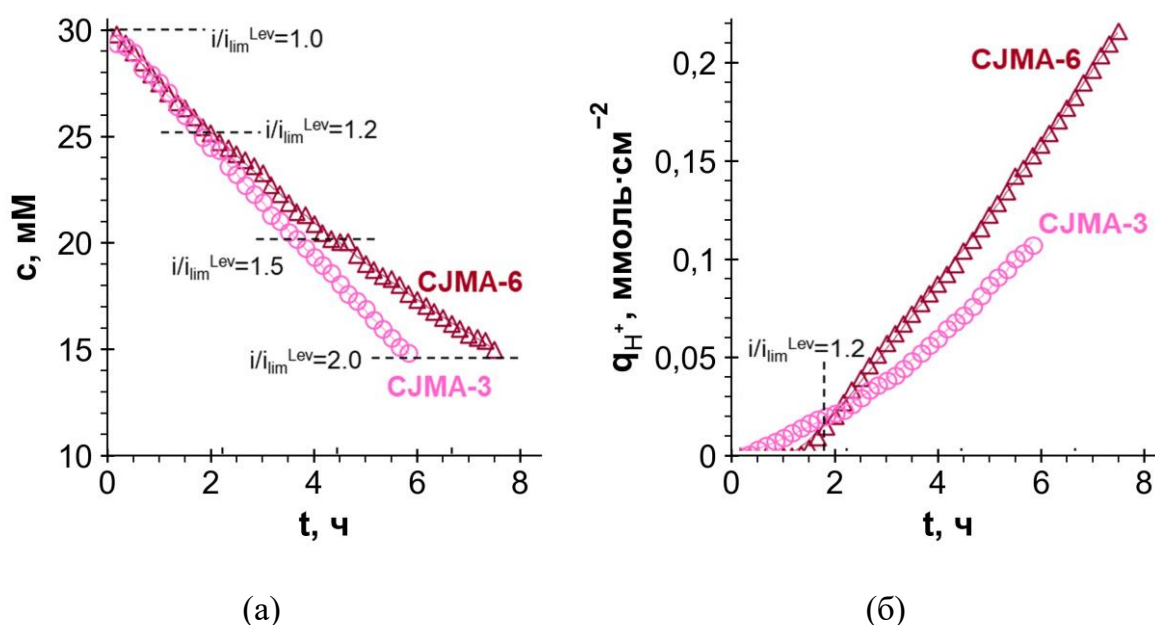


Рисунок 51 – Концентрация NaH_2PO_4 в обессоливаемом растворе (а) и удельное количество генерируемых анионообменными мембранами протонов (б) в зависимости от длительности электролиза при плотности тока $2,46 \text{ мА см}^{-2}$. Пояснения в тексте

На рисунке 51 приведены зависимости концентрации NaH_2PO_4 в контуре обессоливания и удельного количества генерируемых протонов от продолжительности ЭД процесса. На рисунке 52 показана степень извлечения P в зависимости от энергозатрат W , рассчитанных по скачку потенциала на АОМ.

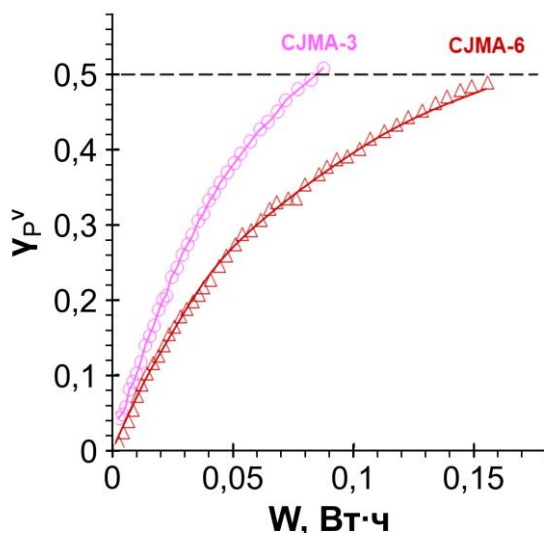


Рисунок 52 – Степень извлечения пятивалентного фосфора в составе фосфатов из контура обессоливания в зависимости от энергозатрат

При использовании CJMA-3 двукратное снижение концентрации P достигалось в 1,3 раза быстрее и требовало в 1,9 раза меньше электроэнергии, чем при использовании CJMA-6 [148]. С уменьшением концентрации электролита отношение $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ увеличивалось от 1,0 до 2,0. На начальном этапе ЭД (первые 6000 с) незначительная генерация протонов наблюдается в случае использования мембраны CJMA-3 и практически не регистрируется в случае мембраны CJMA-6. При таких плотностях тока ($i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} < 1,2$) выброс протонов в канал обессоливания осуществляется благодаря механизму ДК (рисунок 51б). По-видимому, формирование «связанных частиц» с участием слабоосновных фиксированных групп и анионов ортофосфорной кислоты, снижает вклад ДК в генерацию протонов мембраной CJMA-6. При $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}} > 1,2$ ($t > 6000$ с) наблюдается заметное снижение скорости обессоливания раствора NaH_2PO_4 в случае CJMA-6 по сравнению с CJMA-3. Это снижение вызвано более интенсивной генерацией протонов мембраной CJMA-6 со слабоосновными фиксированными группами (и, соответственно, более интенсивным переносом через мембрану двухзарядных анионов

НРО₄²⁻) благодаря формированию биполярного перехода (рисунок 49б) в приповерхностных слоях мембраны CJMA-6.

Эти эксперименты подтвердили негативное влияние слабоосновных фиксированных групп АОМ на эффективность ЭД фосфатсодержащих растворов.

На втором этапе для ЭД переработки Ретентата–рН 4,4 использовали мембранный пакет, образованный чередующимися анионообменными мембранами CJMA-2 или CJMA-2m и МК-40. CJMA-2 и CJMA-2m не обнаружили стерических затруднений при переносе фосфатов. Мембрана CJMA-2 содержит вторичные и первичные амины. В мембране CJMA-2m эти группы экранированы модификатором и заменены на четвертичные аммониевые основания (раздел 5.4). Условия проведения экспериментов не отличались от использованных на этапе 1. Задаваемые плотности токов и соответствующие им значения i/i_{lim}^{Lev} даны в таблице 23.

Таблица 23. Некоторые характеристики процесса электродиализа при извлечении из питающего раствора 40 % Р^v в составе фосфатов

$i, \text{мА см}^{-2}$	i/i_{lim}^{Lev}		Мембрана	Длительность ЭД, с	$qH^+, \text{ммоль см}^{-2}$
	$\gamma_P = 0 \%$	$\gamma_P = 40$			
1,63	0,66	1,10	CJMA-2	20700	0,09
			CJMA-2m	16600	0,03
2,46	1,00	1,65	CJMA-2	14100	0,09
			CJMA-2m	13500	0,08
3,25	1,30	2,20	CJMA-2	12300	0,12
			CJMA-2m	11400	0,10
3,75	1,52	2,54	CJMA-2	9300	0,13
			CJMA-2m	11400	0,13

На рисунках 53-55 показаны некоторые характеристики ЭД процесса, в зависимости от его длительности. Из полученных данных следует, что концентрации фосфатов в контуре обессоливания снижаются быстрее (рисунок 53а), а количество протонов, поступающих из мембраны в контур обессоливания уменьшается (рисунок 53б), если заменить мембрану CJMA-2 модифицированной мембраной CJMA-2m. Кроме того, скачок потенциала в случае мембраны CJMA-2m оказывается ниже, чем в случае мембраны CJMA-2 (рисунок 53в). Эти изменения приводят к существенному (почти в 2 раза) снижению энергозатрат для достижения заданной степени извлечения фосфатов из питающего раствора, если мембранный пакет ЭД содержит модифицированную мембрану (рисунок 54а) и осуществляется при $i = 1,63 \text{ мА см}^{-2}$ ($0,66 < i/i_{lim}^{Lev} < 1,1$). На

извлечение 40% фосфатов требуется приблизительно в 1,25 раза меньше времени (20 700 и 16 600 с соответственно) (таблица 23).

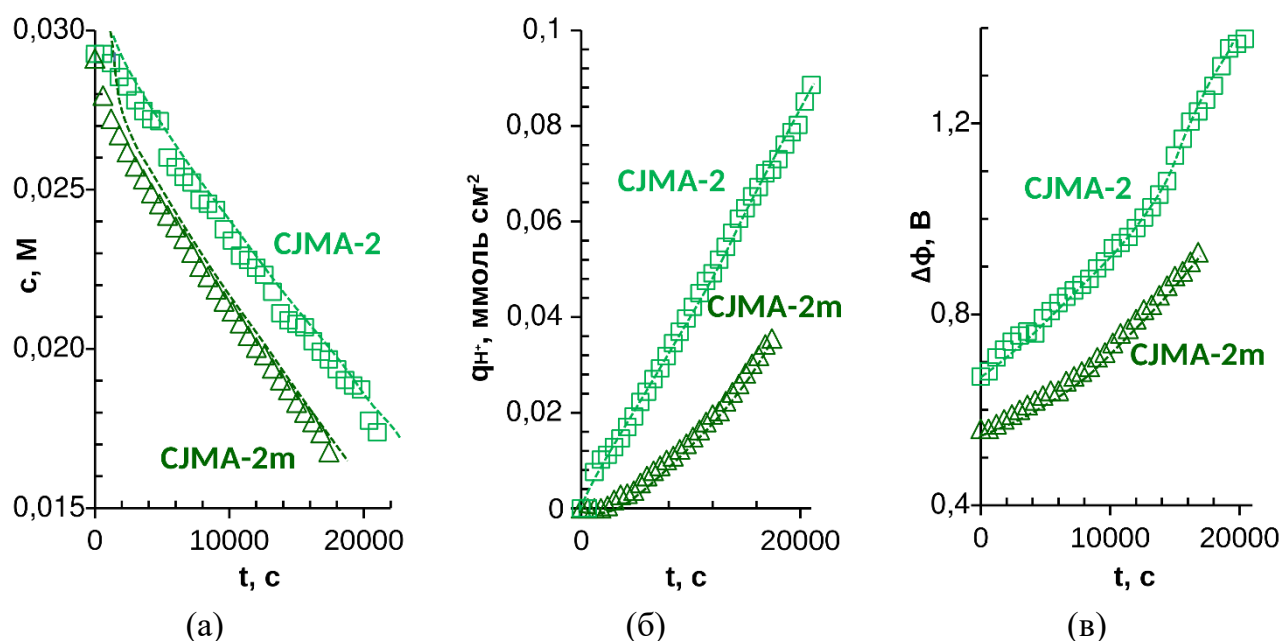


Рисунок 53 – Концентрации электролита (а), количество протонов, поступающих из исследуемой АОМ в контур обессоливания (б), и скачки потенциала на исследуемой АОМ и прилегающих к ней слоях раствора (в) в зависимости от длительности электродиализа, осуществляемого при $i = 1,63 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

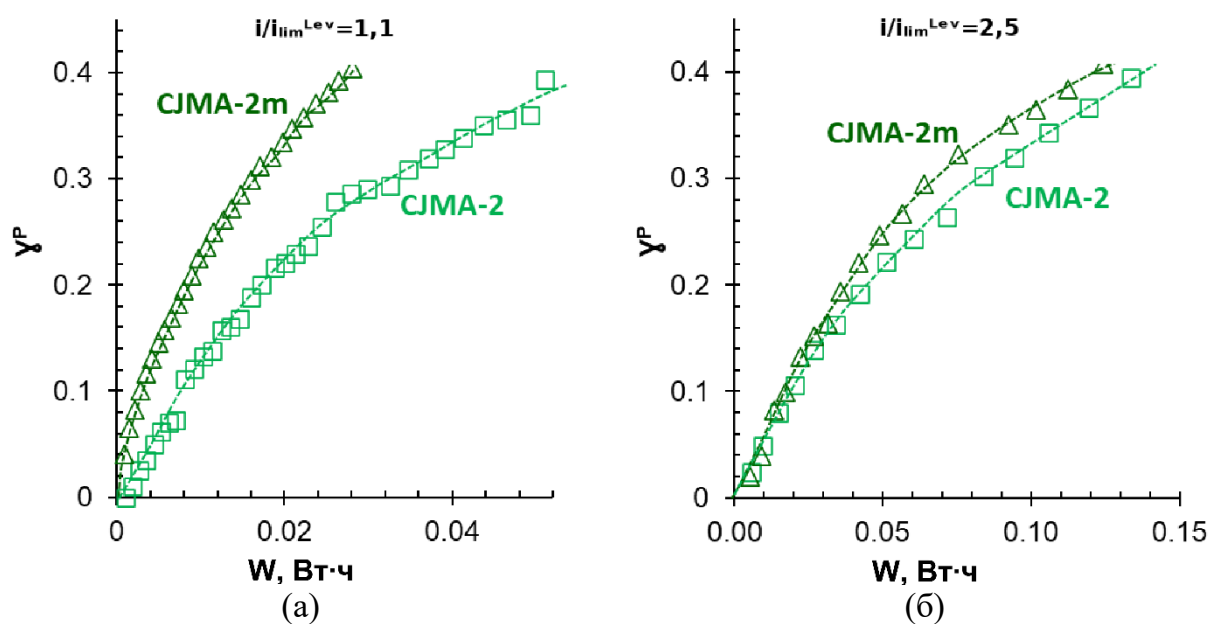


Рисунок 54 – Степень извлечения P в составе фосфатов от энергозатрат при задаваемых плотностях тока $1,63 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (а) и $3,75 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (б)

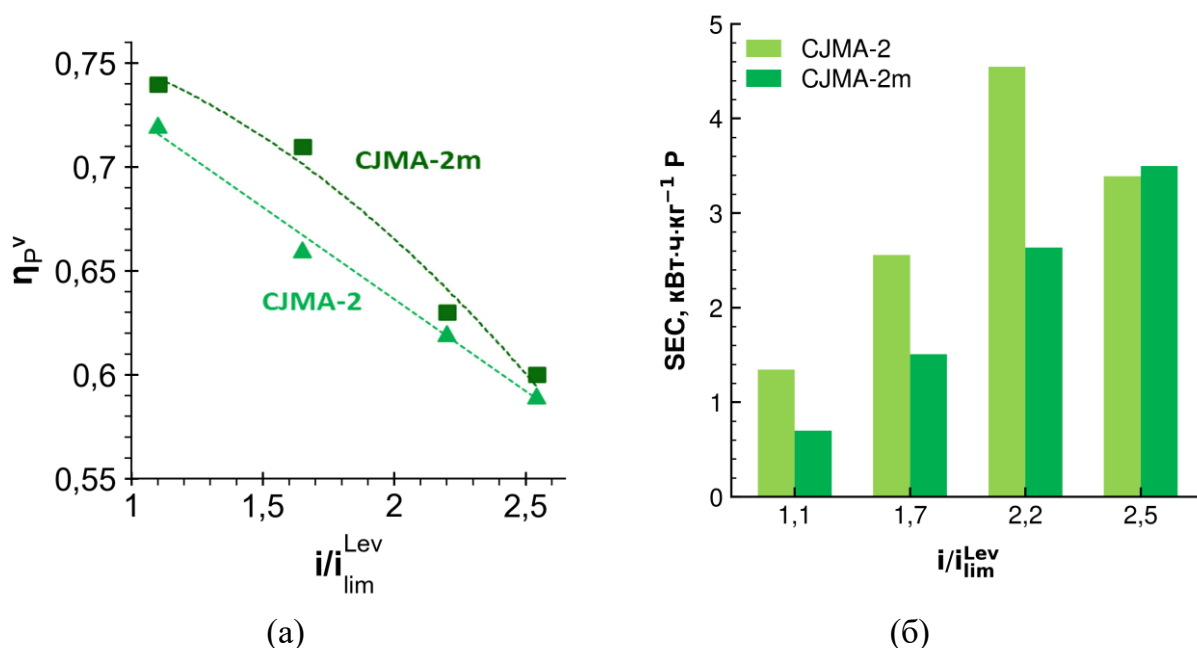


Рисунок 55 – Выходы по току по Р при извлечении 40 % фосфатов (а) и удельные энергозатраты на его извлечение (б) в зависимости от плотности тока, нормированной на теоретический предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека (9)

Независимо от типа исследуемой мембраны увеличение задаваемой плотности тока приводит к сокращению длительности электролиза (таблица 23), но сопровождается снижением выходов по току в расчете на Р (рисунок 55а). Причем, в случае CJMA-2 имеет место линейная зависимость $\eta^{PV} - i/i_{lim}^{Lev}$, тогда как в случае CJMA-2m значительное падение выходов по току наблюдается при $i \geq 1,5i_{lim}^{Lev}$ (здесь и далее приводятся предельные токи, которые соответствуют обессоливанию раствора на 40%). Значения η^{PV} для обеих мембран сближаются, а разница в измеряемых скачках потенциала стремительно сокращается при $i \geq 2,0i_{lim}^{Lev}$, когда на обеих мембранах начинается активная генерация H^+ , OH^- ионов по механизму КДВ. Тем не менее, даже при таких токовых режимах имеет место небольшой выигрыш в энергопотреблении при использовании мембраны CJMA-2m в сравнении с CJMA-2 (рисунок 54б).

Оценки, выполненные путем аппроксимации зависимостей γ -с и $\Delta\phi$ -с (скачок потенциала измерен на парной камере) для оптимальной из исследованных плотности тока ($1,63 \text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$) дают удельные энергозатраты $0,528 \text{ кВт}\cdot\text{ч м}^{-3}$ (CJMA-2) и $0,266 \text{ кВт}\cdot\text{ч м}^{-3}$ (CJMA-2m), если исходная концентрация фосфатов в Ретентате-рН 4,4 равняется 20 мМ. Снижение SEC составляет 49 %, если использовать модифицированную мембрану.

Представленные экспериментальные данные демонстрируют явное преимущество

использования модифицированной мембраны CJMA-2m в сравнении с CJMA-2 при извлечении фосфатов из Ретентата–рН 4,4 в допредельных токовых режимах и подтверждают перспективность применения обычного ЭД.

5.5.2 Ретентат питающего раствора ЖЖМК+БМЭД с рН 9,3

В этом разделе представлены данные, подтверждающие принципиальную возможность реализации варианта 2 ЭД переработки Ретентата–рН 9,3 питающего раствора ЖЖМК+БМЭД (ретентат не подвергается подготовке перед осуществлением ЭД).

Мембранный пакет ЭД содержал анионообменную мембрану с четвертичными аммониевыми основаниями Ralex AMH PES и катионообменную мембрану Ralex CMH PES (раздел 2.2). Поляризуемая площадь мембран равнялась 7,3 см². В эксперимент 1 обессоливаемый раствор содержал 410 мМ KCl и 20 мМ KН₂PO₄. Он имитировал начальный состав Ретентата–рН 9,3. В эксперименте 2 обессоливаемый раствор содержал 40 мМ KCl и 20 мМ KН₂PO₄ (40 мг-экв л⁻¹ KCl и 40 мг-экв л⁻¹ KН₂PO₄). Он имитировал Ретентат–рН 9,3 на финишной стадии очистки. Соседние камеры концентрирования (KK1, граничащая с КОМ и KK2, граничащая с АОМ) изначально содержали 410 мМ KCl (эксперимент 1) или 41 мМ KCl (эксперимент 2) – вкладка на рисунке 56б. Объемы растворов во всех контурах составляли 100 мл. Пробы по 1 мл отбирали из КО и KK2 еже часно, из KK1 в конце эксперимента. Плотность тока составляла 4 мА см⁻² и была выбрана таким образом, чтобы обеспечить допредельный токовый режим в течение эксперимента 1. Каждый эксперимент длился 5 часов. В остальном условия проведения экспериментов не отличались от описанных в разделе 5.5.1.

На рисунках 56 и 57 представлены некоторые характеристики ЭД процесса. Как и следовало ожидать, уменьшение концентраций хлоридов и фосфора в составе фосфатов в контуре обессоливания сопровождается увеличением этих концентраций в контуре концентрирования, граничащей с АОМ (рисунок 56). Однако скорость извлечения хлоридов, о которой можно судить по плотностям потоков Cl⁻ и P в составе фосфатов через АОМ (таблица 24) превышает скорость извлечения фосфатов.

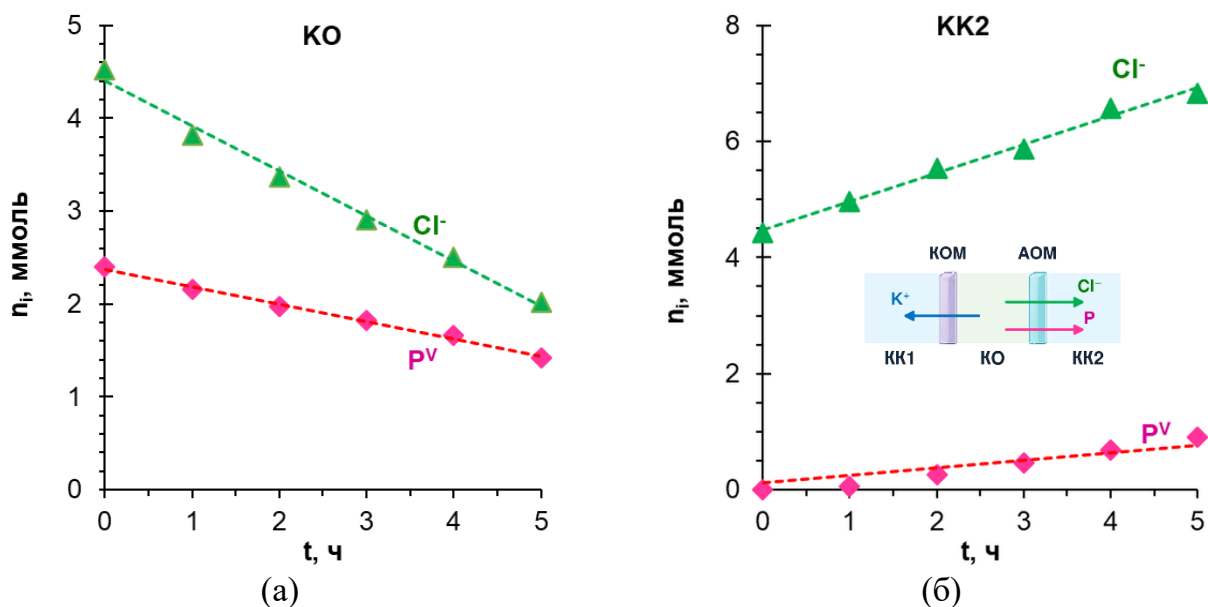


Рисунок 56 – Изменение концентраций хлоридов и фосфора в составе фосфатов в камере обессоливания (а) и камере концентрирования, граничащей с АОМ (б) в зависимости от длительности эксперимента 2

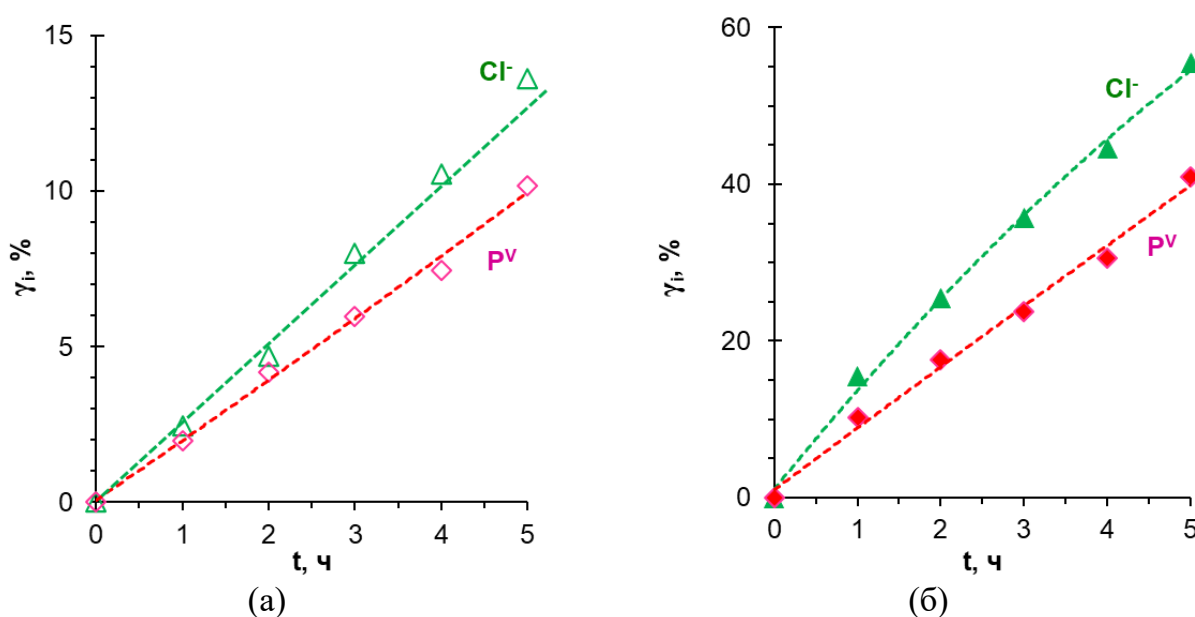


Рисунок 57 – Степень обессоливания растворов в эксперименте 1 (а) и эксперименте 2 (б) в зависимости от длительности эксперимента

Отношение плотностей потоков Cl^- и P в составе фосфатов через АОМ камеры обессоливания ЭД составило 25 (эксперимент 1) и 2,5 (эксперимент 2). Эти показатели подтверждают известный факт: с уменьшением концентрации макрокомпонента (Cl^-) скорость извлечения микрокомпонента (P в составе фосфатов) увеличивается. При этом селективность мембраны Ralex AMH PES к фосфатам, найденная как $S = \frac{j_{\text{P}} \cdot c_{\text{Cl}}}{j_{\text{Cl}} \cdot c_{\text{P}}}$

составляет $0,79 \pm 0,2$ соответственно при соотношениях концентраций хлоридов и фосфатов 410:20 (эксперимент 1) и 40:20 (эксперимент 2). Этот результат косвенно указывает на некоторые стерические затруднения при переносе фосфатов через Ralex AMH PES. Эти затруднения возникают несмотря на то, что мембрана имеет достаточно высокое значение параметра f_2 , равного 0,15 (таблица 9). Этот параметр является интегральной величиной, учитывающей содержание электронейтрального раствора во всех порах мембраны. По-видимому, высокая доля этого раствора содержится в макропорах, формирующихся на границах раздела ионообменной смолы и инертного связующего, а также между ионообменным композитом и армирующей тканью. Собственно ионообменный материал является достаточно жестко сшитым. Скорость массопереноса фосфатов можно увеличить, если использовать АОМ с сильноосновными фиксированными группами (как и в случае Ralex AMH PES), но с большим диаметром пор в гелевой фазе (собственно, ионообменном материале).

Таблица 24. Некоторые характеристики процесса ЭД извлечения хлоридов и фосфатов из Ретентата –рН 9,3

№	Плотность потока, ммоль ч ⁻¹ м ⁻²		Выход по току		Удельные энергозатраты на удаление 40% Р, кВт ч м ⁻³
	Cl ⁻	P	Cl ⁻	P	
*Эксп 1	1601±10	63±10	95±3	5±3	1,36
**Эксп 2	663±10	255±10	46±3	18±3	-

* концентрации электролитов обессоливаемого раствора в начале эксперимента равны 410 мМ KCl и 20 мМ KН₂PO₄ (*) и 40 мМ KCl и 20 мМ KН₂PO₄(**).

При переработке более минерализованного ретентата (эксперимент 1) суммарный выход по току по извлекаемым компонентам равен 100%. При переходе к менее минерализованным растворам (эксперимент 2) суммарный выход по току по хлоридам и фосфатам снижается до 64%. Это значит, что часть энергозатрат идет на генерацию Н⁺, ОН⁻ ионов по механизму КДВ. Для снижения возможных потерь электроэнергии, в дальнейшем можно предложить использование динамического токового режима, при котором плотность тока в ЭД модуле будет снижаться с уменьшением минерализации обессоливаемого раствора.

5.5.3 Ретентат фосфорсодержащего кислотного контура БМЭД с pH 2,0±0,1

Этот раздел содержит результаты апробации варианта 3, предназначенного для ЭД извлечения фосфатов из Ретентата–pH 2,0, образующегося при циркулировании предподготовленных сточных вод в кислотном контуре БМЭД (накопление фосфатов в контуре обессоливания ЭД благодаря высокому содержанию в ретентате молекул фосфорной кислоты и стерическим затруднениям переноса фосфатов через мембраны с сильно сшитой ионообменной матрицей).

Обессоливаемый раствор, моделирующий ретентат БМЭД, имел pH 2,0±0,1 и содержал 289 мМ (10 275±10 мг/л) Cl^- , 14 мМ фосфатов (1341±10 мг/л в пересчете на PO_4^{3-}), 36 мМ (1394±10 мг/л) K^+ и 349 мМ (6281±10 мг/л) NH_4^+ . Он был получен в эксперименте, описанном в разделе 4.3.2) В соответствии с зависимостью соотношения мольных долей различных форм фосфорной кислоты от pH (рисунок 6б) фосфаты находились в форме молекул H_3PO_4 (58±1%) и однозарядных анионов H_2PO_4^- (42±1%). Растворы в контурах концентрирования КК1 и КК2 изначально содержали 400 мМ KCl . В каждом из контуров циркулировало 100 см³ раствора. Схема мембранного пакета не отличалась от описанной в разделе 5.5.2 и показана на вкладке рисунка 56б. Электродиализ осуществляли в течение 5 ч без pH статирования обессоливаемого и концентрируемого растворов при задаваемых плотностях тока 10 (допредельный токовый режим) и 30 (сверхпредельный токовый режим) мА·см⁻². Отбор проб (1,25 мл) из КО и КК1, КК2 делали каждый час. Концентрации ионов Cl^- , PO_4^{3-} , K^+ и NH_4^+ в пробах определяли с использованием жидкостной ионной хроматографии.

На рисунке 58 показаны зависимости изменения количества вещества компонентов Ретентата–pH 2,0 в зависимости от длительности ЭД, осуществляемого при плотности тока 10 мА см⁻². Аналогичные зависимости получены для плотности тока 30 мА см⁻². Рисунок 59 содержит зависимости степени извлечения иона i из контура обессоливания от длительности ЭД. Рисунок 60 демонстрирует значения pH на выходе из камеры обессоливания ЭД модуля и зависимости коэффициента накопления фосфора (P^V) в составе фосфатов от длительности эксперимента.

Как и следовало ожидать, катионы K^+ , NH_4^+ , присутствующие в ретентате, переносятся через катионообменную мембрану Ralex CMH PES из КО в КК1 и постепенно накапливаются там (рисунок 58а). Несмотря на разницу в концентрациях,

степени извлечения этих ионов являются практически одинаковыми для каждой из задаваемых плотностей тока (рисунок 59). Сходность зависимостей $\gamma_{K^+} - t$ и $\gamma_{NH_4^+} - t$ обусловлена одинаковыми стоковскими радиусами катионов K^+ и NH_4^+ . Анионы (хлориды и фосфаты) переносятся через анионообменную мембрану Ralex AMH PES из КО в КК2 (рисунок 58в). Однако, значения γ_{Cl^-} оказываются существенно выше, чем γ_{P^V} , и разница между ними растет с увеличением длительности ЭД процесса (рисунок 59).

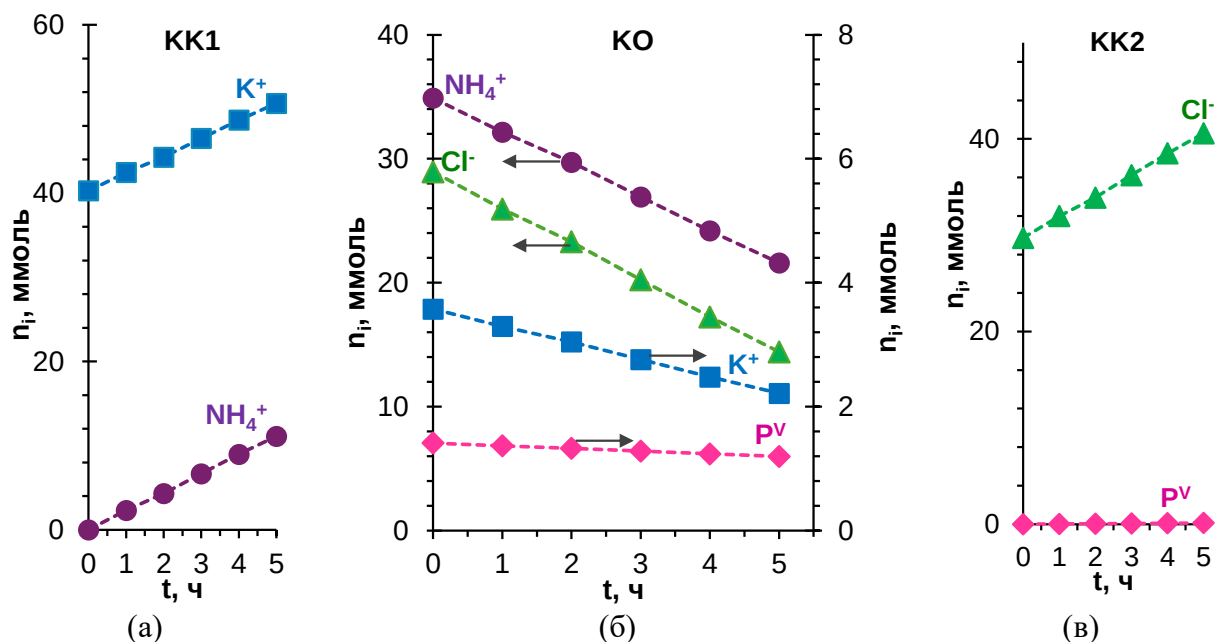


Рисунок 58 – Зависимости изменения количества вещества компонентов ретентата кислого контура БМЭД в контурах КК1 (а), КО (б) и КК2 (в) в зависимости от длительности ЭД, осуществляемого при плотности тока 10 mA cm^{-2}

Результатом этой разницы становится постепенное накопление Р в составе фосфатов в контуре обессоливания (рисунок 60б). В условиях проведения эксперимента коэффициент накопления фосфора в составе фосфатов достигает значений 1,70 при 10 mA cm^{-2} и 3,3 при 30 mA cm^{-2} . Причем, при примерно тех же концентрациях хлоридов и фосфатов в обессоливаемом растворе с рН 9,3 (Ретентат–рН 9,3) не наблюдается значимого обессоливания растворов в контуре обессоливания (рисунок 60б). Предпочтительное извлечение анионов Cl^- из контура обессоливания обусловлено их меньшим стоковским радиусом в сравнении с молекулами H_3PO_4 и однозарядными анионами $H_2PO_4^-$. Кроме того, через АОМ могут переноситься только анионы, в то время как молекулы кислоты остаются в КО.

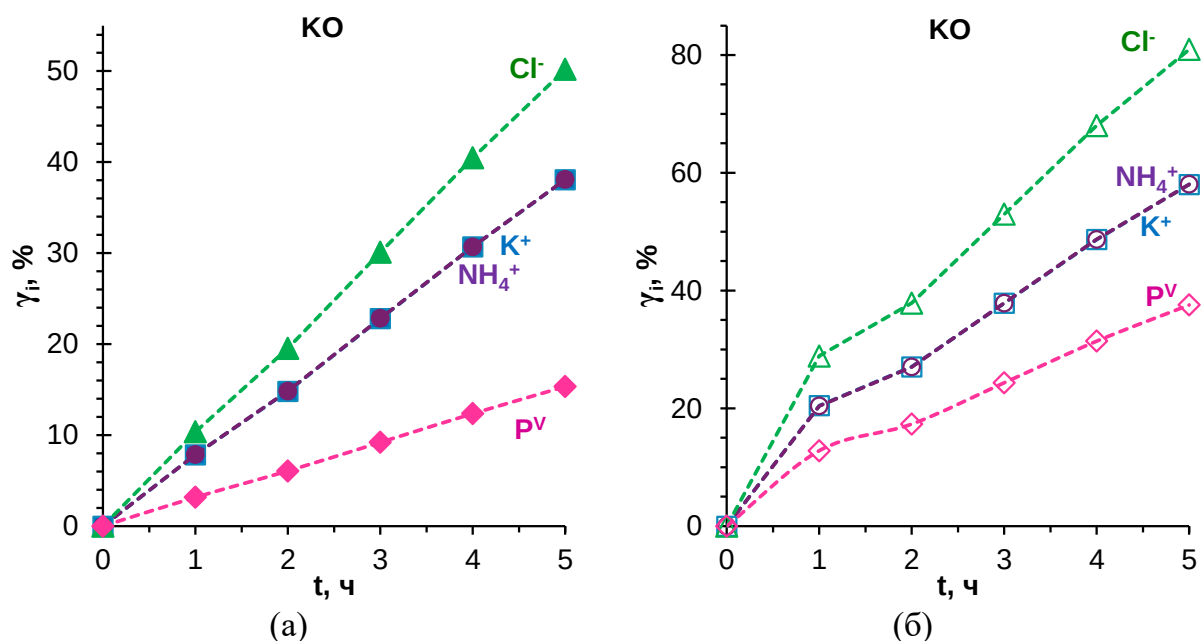


Рисунок 59 – Зависимости степени извлечения ионов из контура обессоливания от длительности ЭД при плотностях тока 10 (а) и 30 (б) mA cm^{-2}

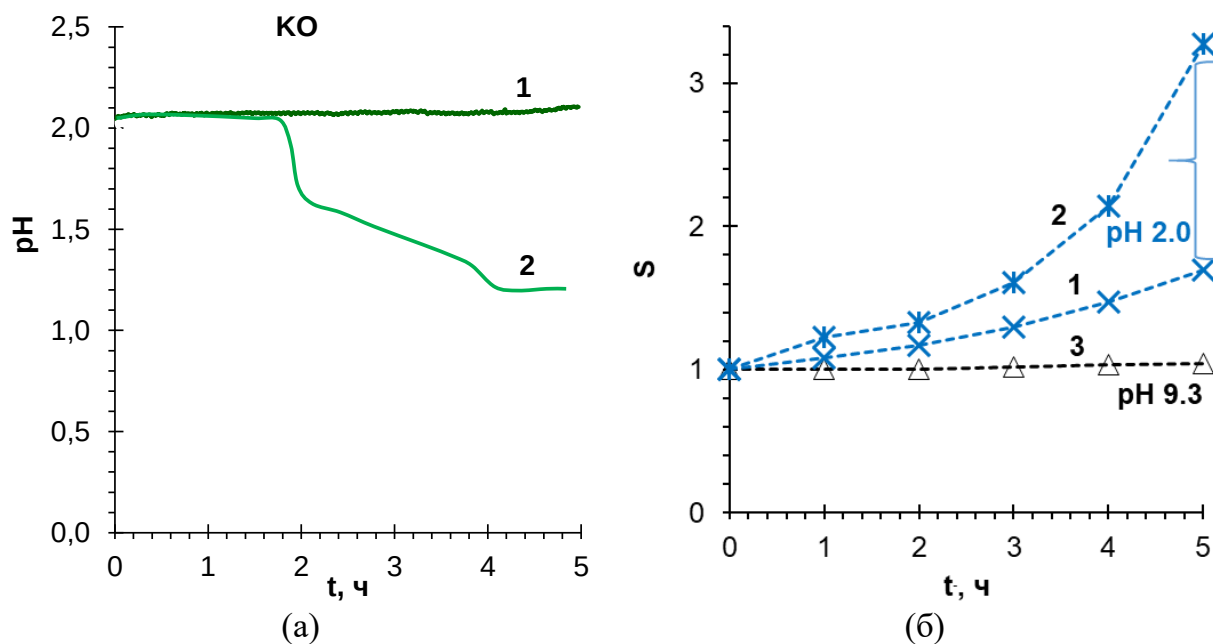


Рисунок 60 – Значения pH на выходе из камеры обессоливания ЭД модуля (а) и зависимости коэффициента накопления фосфора в составе фосфатов от длительности экспериментов (б), полученные при плотностях тока 10 (кривая 1) и 30 (кривая 2) mA cm^{-2} при обессоливании Ретентата–pH 2,0. Кривая 3 получена при обессоливании Ретентата–pH 9,3 (эксперимент 1)

Заметим, что снижение минерализации раствора в контуре обессоливания с увеличением длительности ЭД приводит к увеличению отношения $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$. Судя по

подкислению обессоливаемого раствора (рисунок 60а) в случае использования плотности тока, равной 30 mA cm^{-2} , примерно после 2-х часов ЭД процесса значение $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ становится достаточным для начала интенсивной КДВ у поверхности Ralex AMH PES. Появление в межмембранном пространстве камеры обессоливания протонов и перенос через АОМ ионов гидроксидов приводят к возникновению комплекса явлений, вызывающих изменение формы зависимостей $\gamma_i - t$ (рисунок 59б) в сравнении с полученными при $i=10 \text{ mA cm}^{-2}$. В частности, в случае фосфатов вероятным является превращение молекул H_3PO_4 , пересекших границу обедненный раствор/АОМ, в анионы H_2PO_4^- в более щелочной среде внутреннего раствора мембраны. Движущей силой диффузии молекул фосфорной кислоты является их высокая концентрация в приемлемом растворе и отсутствие H_3PO_4 внутри АОМ. Следствием этого явления становится увеличение потерь Р в составе фосфатов в результате его переноса из КО в КК2 при переходе от плотности тока 10 mA cm^{-2} к 30 mA cm^{-2} . К моменту окончания эксперимента (через 5 часов) общая убыль фосфатов из КО, 15 и 38 % соответственно.

Результаты этого эксперимента демонстрируют принципиальную возможность извлечения хлоридов из контура обессоливания ЭД модуля и накопления в нем фосфатов. Причем, подкисление ретентата до значений pH 2,0 и менее являются ключевым фактором для разделения фосфатов и хлоридов. Увеличению коэффициента накопления Р в КО способствует частичное нахождение фосфатов в молекулярной форме фосфорной кислоты. Влияние токовых режимов на процесс накопления Р в КО требует дальнейших исследований для нахождения компромисса между скоростью обогащения ретентата Р в составе фосфатов и их потерями, вызванными, по-видимому, превращением части молекул ортофосфорной кислоты в анионы при ее вхождении в АОМ в сверхпредельных токовых режимах.

5.6 Предлагаемый комбинированный мембранный процесс для извлечения биогенных компонентов из сточных вод производства азотно-минеральных удобрений и его экологическая оценка

Итогом исследований, представленных в главах 3, 4 и разделах 5.1 и 5.5 является схема комбинированного мембранного процесса (рисунок 61). Схема содержит ЖЖМК, БМЭД и ЭД. Принимающий раствор, в который непрерывно дозируется кислота, циркулирует через внутренний канал полого волокна. Питающий раствор – это

предподготовленная сточная вода производства минеральных удобрений, основными компонентами которых являются аммиачный азот, фосфаты, а также K^+ (Na^+), Cl^- или близкие им по свойствам ионы. Этот раствор циркулирует через пространство между волокнами внутри корпуса ЖЖМК, через щелочную камеру БМЭД и промежуточную емкость ПЕ1. Ретентат питающего раствора накапливают в промежуточной емкости ПЕ2 и подают в контур обессоливания ЭД. При реализации варианта 1 перед подачей в ЭД раствор в ПЕ2 подкисляют до pH 4,4 ретентатом кислотной камеры БМЭД, который хранится в промежуточной емкости ПЕ3. При реализации варианта 2 в промежуточную емкость ПЕ2 не требуется добавлять какие-либо реагенты.



Рисунок 61 – Предлагаемый комбинированный процесс извлечения аммиачного азота и фосфатов из сточных вод азотно-фосфорных удобрений с циркулированием сточных вод через питающий контур ЖЖМК, сопряженный с щелочной камерой БМЭД

Предлагаемый процесс отличается от общепринятых в настоящее время, где предподготовленные сточные воды циркулируют в кислотном контуре БМЭД, из

которого аммиачный азот попадает в щелочную камеру БМЭД. Проведенные нами исследования показывают, что реализация традиционной схемы циркулирования сточной воды через кислотную камеру БМЭД не обеспечивает необходимых плотностей потока аммиака через полуволоконные мембраны ЖЖМК при экономически целесообразных энергозатратах на процесс безреагентного подщелачивания питающего раствора.

Еще одним отличием от предлагаемых в научно-технической литературе процессов является рекуперация фосфатов из ретентатов ЖЖМК-БМЭД. Апробация для этих целей обычного ЭД дает весьма обнадеживающие результаты по разделению хлоридов и фосфатов, находящихся в ретентате кислотного контура БМЭД. Однако оптимизация этого процесса требует дополнительных исследований. Поэтому экологические оценки сделаны только для комбинированного мембранного процесса, представленного на рисунке 61.

Заметим, что, как правило, экологическая оценка целесообразности применения того или иного процесса (технологии) защиты окружающей среды осуществляется с использованием показателей, достигнутых на установках промышленного масштаба. В данном исследовании сделаны лишь первые шаги в этом направлении. Поэтому приведенные далее оценки имеют предварительный характер. Они справедливы только для тех условий, в которых проводились эксперименты для длительности каждого из рассматриваемых процессов, равной 5 часов. В случае электродиализной переработки Ретентата–рН 4,4 и Ретентата–рН 9,3 сделано дополнительное сравнение для степени извлечения фосфатов, равной 40%. По результатам исследований для экологической оценки отобраны только те мембранные пакеты и условия их эксплуатации, которые обеспечивают максимальное извлечение целевых компонентов при минимальных удельных энергозатратах или расходах реактивов:

- ЖЖМК (мембранный контактор содержит пучок полуволоконных мембран PSF2);

- ЖЖМК+БМЭД (мембранный контактор содержит пучок полуволоконных мембран PSF2; БМЭД сформирован биполярными мембранами TWEDBP-1 и катионообменными мембранами RALEX CHM PES, плотность тока равна $2,0 \text{ mA cm}^{-2}$);

- ЖЖМК+БМЭД+ЭД_{рН4,4} (мембранный контактор содержит пучок полуволоконных мембран PSF2; БМЭД сформирован биполярными мембранами TWEDBP-1 и катионообменными мембранами RALEX CHM PES, плотность тока равна 2 mA cm^{-2} ; ЭД

переработка Ретентата–рН 4,4 осуществляется в мембранном пакете, сформированном катионообменными мембранами МК-40 и анионообменными мембранами CJMA-2m, плотность тока равна $1,6 \text{ mA cm}^{-2}$;

ЖЖМК+БМЭД+ЭД_{рН9,3} (мембранный контактор содержит пучок полуволоконных мембран PSF2; БМЭД сформирован биполярными мембранами TWEDBP-1 и катионообменными мембранами RALEX CHM PES, плотность тока равна 2 mA cm^{-2} ; ЭД переработка Ретентата–рН 9,3 осуществляется в мембранном пакете, сформированном катионообменными мембранами RALEX CHM PES и анионообменными мембранами RALEX ANM PES, плотность тока равна 4 mA cm^{-2} .

Из 13 параметров, которые обычно используются в методологии оценки экологических и экономических показателей жизненного цикла мембранных технологий извлечения аммиачного азота и фосфатов из сточных вод [58], выбраны два. Это: потенциал глобального потепления (Global Warming Potential), GWP, и предотвращенный потенциал эвтрофикации (Prevented Eutrofication Potential), PEP.

GWP это относительный показатель, который позволяет переводить выбросы разных парниковых газов от различных производств в единую меру - CO₂экв. (углеродный след). В случае экологической оценки производства электроэнергии GWP является мерой тепла, удерживаемого в атмосфере парниковыми газами, эмиссия которых происходит на всех этапах жизненного цикла получения электричества.

Из оценок, сделанных Zhang и соавторами [58], следует, что экологическая целесообразность ЖЖМК наиболее чувствительна к количеству потребленных на этот процесс реагентов (в первую очередь, кислоты и щелочи), в то время как в случае ЭД – это энергопотребление. Поэтому в случае ЖЖМК принимали во внимание затраты сухого КОН на извлечение 1 кг N в составе NH₄⁺. Уравнение для оценки углеродного следа от потребления КОН имело вид:

$$GWP_{\text{KOH}} = \frac{n_f^{\text{OH}^-} M_{\text{KOH}}}{n_s^{\text{H}^+} M_N} \cdot EF_{\text{KOH}} \quad (54)$$

Здесь $n_f^{\text{OH}^-}$ - количество (в молях) гидроксид-ионов, введенных в питающий раствор; $n_s^{\text{H}^+}$ - количество (в молях) кислоты, израсходованной на поглощение аммиака принимающим раствором (уравнение (26)); M_{KOH} и M_N – молярные массы КОН и N. В зависимости от способа получения щелочи значение эмиссионного фактора EF_{KOH} варьируется от 1,255 [173] до 1,94 кг CO₂-экв·кг⁻¹ [174]. В расчетах он принят равным 1,94 кг CO₂-экв·кг⁻¹.

В случае ЭД углеродный след, оценивали с использованием удельных энергозатрат, SEC (кВт·ч·кг⁻¹), то есть энергии, затраченной на извлечение 1 кг аммиачного азота или Р в составе фосфатов:

$$GWP_{el} = SEC \cdot EF_{el} \quad (55)$$

где EF_{el} - эмиссионный фактор производства электроэнергии, кг CO₂-экв.(кВт·ч)⁻¹. Величина EF_{el} зависит от типа электростанции и источника получения электроэнергии. Например, при оценке выбросов за жизненный цикл для газовых ТЭС EF_{el} равен 0,45–0,55 кг CO₂ экв. (кВт·ч)⁻¹; для угольных ТЭС – 0,82–1,05 кг CO₂ экв. (кВт·ч)⁻¹ [175]. В наших расчетах EF_{el} принят равным 0,45 кг CO₂-экв.·(кВт·ч)⁻¹, согласно округлённому среднему значению 449 г CO₂ экв.(кВт·ч)⁻¹, указанному для России в Global Electricity Review 2025 [176]. Значение SEC рассчитывали по уравнению (35), используя зависимости скачков потенциала от длительности процесса, измеренные на фрагменте мембранного пакета, включающем КОМ и БПМ (БМЭД) или КОМ и АОМ (ЭД). Значения SEC_{exp} (кВт ч кг⁻¹), найденные для использованного в экспериментах объема перерабатываемого имитата сточной воды V_{exp} приводили к объему 1 м³ (V_{м³}):

$$SEC = SEC_{exp} \frac{\Delta m_{1м^3}}{V_{1м^3}}; \quad (56)$$

где $\Delta m_{1м^3}$ убыль массы N или Р (кг) в пересчете на объем 1 м³ V_{1м³} перерабатываемого раствора.

PER, это экологическая метрика, которая количественно оценивает снижение нагрузки аммиачного азота и фосфора в составе фосфатов, содержащихся в сточных водах, на водные системы в результате использования процессов очистки. Согласно методике CML [107, 145], PER выражают в эквивалентах массы фосфора Р в сточных водах до и после их переработки (кг Р-экв/кг или кг Р-экв/м³). Применительно к предмету рассмотрения педотвращенный потенциал эвтрофикации, PER, можно представить, как разность потенциала эвтрофикации исходных имитатов сточных вод и оставшихся после их переработки растворов:

$$PER = (\bar{n}_0^N - \bar{n}_t^N) M_N EPF_P^N + (\bar{n}_0^P - \bar{n}_t^P) M_P EPF_P^P \quad (57)$$

где $\bar{n}_0^N, \bar{n}_0^P$ и $\bar{n}_t^N, \bar{n}_t^P$ – приведенные к 1 м³ перерабатываемого раствора количества вещества (моль) аммиачного азота и фосфатов вначале и в конце переработки имитата сточной воды; M_N и M_P – молярные массы азота и фосфора (кг·моль⁻¹); EPF_P^P и EPF_P^N – весовые коэффициенты эквивалентности потенциала эвтрофикации для фосфора в составе фосфатов и для азота в составе TAN, соответственно. Расчет значений этих

коэффициентов базируется на известном стехиометрическом соотношении Редфилда [145, 177], принимающем во внимание средний состав биомассы водорослей: $C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P$. Исходя из этого состава, для связывания в биомассе одного моля фосфора необходимо 16 молей азота, то есть 1 моль Р является эквивалентным 16 молям N. Тогда для записи уравнения (57) в молярной форме $EPF_P^P = 1$, $EPF_P^N = \frac{1}{16} = 0,0625$; для записи уравнения (57) в общепринятом виде, где в рассмотрение принимаются массы фосфора и азота, коэффициенты приобретают значения $EPF_P^P = 1$ и $EPF_P^N = \frac{1}{16} \frac{M_P}{M_N} = \frac{1}{16} \frac{31}{14} = 0,138$.

Результаты предварительных экологических оценок GWP и PEP представлены в таблицах 25 и 26

Таблица 25. Предварительные оценки GWP и PEP для процессов по извлечению N в составе аммиачного азота (длительность эксперимента 5 ч)

	$n_f^{OH^-}$	$n_s^{H^+}$	V_{exp}	GWP _{кон}	SEC	GWP _{el}	PEP ^N
	10^{-3} моль		10^{-3} м ³	кг CO ₂ экв кг ⁻¹	кВт ч кг ⁻¹	кг CO ₂ экв кг ⁻¹	10^5 кг Р-экв кг ⁻¹
ЖЖМК	6,9	13,8	0,250	3,89	-	-	2,7
ЖЖМК + БМЭД	0,00	17,7	0,250	0,00	0,07	0,04	3,5

Таблица 26. Предварительные оценки GWP для процессов по извлечению Р в составе фосфатов в ретентатах ЖЖМК + БМЭД

	n_0	n_t	V_{exp}	SEC	GWP _{el}	PEP ^P
	10^{-3} моль		10^{-3} м ³	кВт ч кг ⁻¹	кг CO ₂ экв(кВт ч) ⁻¹	10^5 кг Р-экв кг ⁻¹
	длительность эксперимента 5 ч					
ЭД _{рН 4,4}	2,00	0,94	0,100	1,31	0,59	3,29
ЭД _{рН 9,3}	2,00	1,38	0,100	4,07	1,83	1,92
	степень извлечения фосфатов 40%					
ЭД _{рН 4,4}	2,00	1,20	0,100	1,31	0,59	2,48
ЭД _{рН 9,3}	2,00	1,20	0,100	8,50	4,23	2,48

Результирующая таблица предварительных экологических оценок предложенных комбинированных мембранных процессов

Таблица 27. Результаты предварительной экологической оценки предложенных комбинированных мембранных процессов (для длительности эксперимента 5 ч)

	ЖЖМК	ЖЖМК + БМЭД	ЖЖМК + БМЭД + ЭД (Ретентат-рН 4,4)	ЖЖМК + БМЭД + ЭД (Ретентат-рН 9,3)
GWP, кг CO ₂ - экв/м ³	3,00	0,07	0,26	0,42
PER, кг P-экв/м ³	0,11	0,14	0,47	0,33

Из таблицы 27 следует, что применение ЖЖМК в комбинации с БМЭД снижает углеродный след от дозирования щелочи почти на 2 порядка и увеличивает предотвращенный потенциал эвтрофикации переработанных сточных вод примерно на 30%. Дополнение комбинированного процесса ЖЖМК+БМЭД электродиализной переработкой оставшегося после извлечения TAN ретентата, подкисленного до рН 4,4, при извлечении 40% фосфатов увеличивает в 3 раза PER, то есть существенно снижает опасность эвтрофикации водоемов. С учетом меньшего углеродного следа, более экологически целесообразной, по-видимому, является ЭД переработка ретентата, подкисленного до рН 4,4.

Подчеркнем, что эти предварительные оценки сделаны для мембранных модулей лабораторного масштаба и соответствуют условиям проведенных экспериментов. Значения GWP и PER могут существенно измениться при переходе к укрупненным мембранным модулям, потому что их производительность и энергопотребление во многом зависят от компонентного состава и концентрации аммиачного азота и фосфатов в сточных водах, применяемых гидродинамических условиях и токовых режимах, рабочей площади мембран и многих других параметров. Вместе с тем, значение $GWP=2,29$ кг CO₂-экв/кг, которое получено Zang и соавторами [58] для ЖЖМК с дозируемыми в его контуры кислотой и щелочью имеет тот же порядок, что и полученное нами. Литературные данные по удельным энергозатратам (и, соответственно, углеродному следу) на осуществление БМЭД для безреагентной генерации OH⁻ ионов и поддержание рН≤9 в питающем растворе значительно различаются. Они составляют от 3,5 до 22 кВт·ч/кг и дают углеродный след 1,6-9,9 кг CO₂-экв/кг [52,62,72,103] (раздел 1.7). Мы полагаем, что столь разительная разница между полученными нами и литературными данными вызвана принципиально разной организацией потоков в камерах БМЭД. В представленных данных прокачку имитата предподготовленной сточной воды осуществляется через щелочную камеру. В этом случае для достижения

искомых рН на выходе из щелочной камеры БМЭД достаточно задать плотность тока, которая на порядок меньше той, которую задают в известных нам исследованиях. Необходимость задания высоких плотностей тока диктуется прокачкой подготовленной сточной воды через кислотную камеру БМЭД и желанием увеличить поток ионов аммония через КОМ, чтобы увеличить концентрацию аммиачного азота в щелочной камере (эта проблема обсуждалась в главе 4). Разброс удельных энергозатрат (и углеродный след) на ЭД переработку фосфатсодержащих растворов является слишком большим. Он варьируется от 22,9 кВт кг⁻¹ [104] до 130 кВт кг⁻¹ [178]. Но эти данные нельзя сравнивать с представленными в данном исследовании, так как они получены для другого класса сточных вод (жидкие дигестаты коммунальных стоков) в условиях фаулинга мембран.

Краткое заключение к главе 5

Проведенные исследования позволили выявить не описанную ранее причину снижения выходов по току и увеличения энергозатрат на процесс электродиализной переработки фосфатсодержащих растворов. Она состоит в формировании «связанных частиц» между фосфатами и слабоосновными фиксированными аминогруппами анионообменных мембран. Этот процесс усиливается в случае щелочных питающих растворов и длительной эксплуатации электродиализных модулей в интенсивных токовых режимах.

Чтобы повысить выход по току и уменьшить энергозатраты на удаление фосфатов, необходимо применять АОМ без слабоосновных фиксированных аминогрупп либо экранировать эти группы модификатором. Перспективным модификатором является ПК-22, содержащий бидентатно связанные четвертичные аммониевые группы и карбоксильные группы. Его применение (мембрана CJMA-2m) снизило вклад АОМ в энергопотребление при ЭД извлечении Р из подкисленного ретентата ЖЖМК+БМЭД (Ретентат– рН 4,4) в 1,98 раза при условии, что электродиализ осуществляется в допредельных токовых режимах ($i=1,6$ мА см⁻²).

Применение RALEX AMH PES, которая содержит только четвертичные аммониевые основания, но имеет толщину в 4 раза превышающую толщину CJMA-2m, обеспечивает приемлемые отношения плотностей потоков извлекаемых хлоридов и

фосфатов (25,3–2,5) из Ретентата–рН 9,3 в процессе электродиализного обессоливания при использовании допредельного токового режима ($i=4,0 \text{ мА см}^{-2}$). Однако, по расчетной оценке для условий проведения экспериментов удельные энергозатраты на извлечение 40% фосфатов увеличиваются примерно в 4,2 раза (до $5,5 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг Р}$) в сравнении с достигнутыми при ЭД обессоливания Ретентата–рН 4,4. Найденное значение селективности RALEX AMH PES к фосфатам по сравнению с хлоридами косвенно указывает на некоторые стерические затруднения при переносе фосфатов. Поэтому дальнейшее совершенствование этого способа переработки Ретентата–рН 9,3 может быть связано с уменьшением толщины анионообменных мембран с сильноосновными группами и с увеличением пор в их ионообменном материале.

В Ретентате–рН 2,0, который может образоваться при прокачивании имитата сточных вод через кислотный контур БМЭД, 58% фосфатов находятся в виде молекул H_3PO_4 . В этом случае из контура обессоливания ЭД идет извлечение анионов Cl^- и накопление в нем фосфора в составе $\text{H}_x\text{PO}_4^{3-x}$. Применение сверхпредельных токовых режимов сопровождается генерацией H^+ , OH^- ионов, которая способствует росту коэффициента накопления фосфатов. В условиях проведения эксперимента достигнут коэффициент накопления, равный 3,3. Однако одновременно наблюдается увеличение концентрации фосфатов в очищенном имитате сточной воды в контуре концентрирования. Через 5 часов с момента начала ЭД переработки Ретентата–рН 2,0 общая убыль фосфатов из КО, достигает 15 (допредельный токовый режим) и 38 (сверхпредельный токовый режим) процентов. Влияние токовых режимов на процесс накопления Р в контуре обессоливания ЭД требует дальнейших исследований для минимизации потерь фосфатов.

Предварительная экологическая оценка, выполненные для предложенных мембранных процессов, которые продемонстрировали максимальное извлечение целевых компонентов при минимальном энергопотреблении или использовании химических реагентов показывает следующее. Применение ЖЖМК в комбинации с БМЭД снижает углеродный след от дозирования щелочи почти на 2 порядка и увеличивает предотвращенный потенциал эвтрофикации переработанных сточных вод примерно на 66%. Дополнение комбинированного процесса ЖЖМК+БМЭД электродиализной переработкой оставшегося после извлечения аммиачного азота ретентата, подкисленного до рН 4,4, при извлечении 40% фосфатов увеличивает в 2,2 раза предотвращенный

потенциал эвтрофикации переработанных сточных вод, то есть существенно снижает опасность эвтрофикации водоемов при их попадании в окружающую среду. С учетом меньшего углеродного следа, более экологически целесообразной, по-видимому, является ЭД переработка ретентата, подкисленного до pH 4,4.

Подчеркнем, что эти предварительные оценки сделаны для мембранных модулей лабораторного масштаба и соответствуют условиям проведенных экспериментов. Порядок полученных величин, в целом, соответствует литературным данным.

Результаты, представленные в этой главе опубликованы в статьях [148,167].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что традиционные методы очистки этих сточных вод азотно-фосфорных производств не отвечают парадигме перехода к замкнутым циклам по ценным веществам, развиваемой в рамках «зеленой» экономики. Природоподобные мембранные процессы позволяют избирательно извлекать аммиачный азот и фосфаты из сточных вод в форме, пригодной для последующего технологического использования. Установлено, что жидкостно-жидкостные мембранные контакторы (ЖЖМК) продуцируют высокий углеродный след вследствие необходимости дозирования щелочи и кислоты; использование обычного электродиализа (ЭД) или электродиализа с биполярными мембранами (БМЭД) для снижения потребления реагентов требует высоких энергозатрат, эквивалентных высокому углеродному следу, вследствие недостаточной изученности механизмов переноса аммиачного азота и фосфатов в их мембранных пакетах, а также не оптимальных условий их эксплуатации.

2. Предложенная методика анализа транспортных характеристик полуволоконных газопроницаемых мембран в составе жидкостно-жидкостного мембранного контактора (ЖЖМК) и способ обработки данных позволяют в экспресс-режиме отделять дефектные пучки полуволоконных мембран, прогнозировать чистоту получаемой аммонийной соли и корректно рассчитывать общие коэффициенты массопереноса NH_3 в случае дозирования щелочи в питающий раствор и кислоты в принимающий раствор ЖЖМК при извлечении аммиачного азота из многокомпонентных растворов – имитатов сточной воды производства азотно-фосфатных удобрений.

3. Полуволоконные мембраны из полисульфона характеризуются конкурентоспособными коэффициентами массопереноса аммиака в случаях, когда суммарная толщина их скин-слоя и переходного слоя не превышает 300 нм. Такими свойствами обладают образцы мембран PSF1 и PSF2, демонстрирующие стабильные массообменные характеристики в условиях проведения экспериментов (рН питающего раствора $9,3 \pm 0,1$; рН принимающего раствора $3,0 \pm 0,1$) и позволяющие получать растворы аммонийных солей из многокомпонентных имитатов сточных вод с примесями менее 3%.

4. Катионообменная мембрана Ralex CMH PES обеспечивает минимальные потери аммиачного азота; биполярные мембраны TWEDBr-1 или Neosepta Br-1 характеризуются самыми низкими ($\leq 1,6 \text{ mA cm}^{-2}$) критическими плотностями тока и высокой скоростью генерации H^+ , OH^- ионов. Их использование в составе мембранного пакета БМЭД позволяют безреагентно поддерживать рН питающего раствора ЖЖМК на уровне $9,3 \pm 0,3$. Эксплуатация

БМЭД при плотности тока 2 мА/см^2 увеличивает на 28% количество извлекаемого NH_3 и снижает на 2 порядка углеродный след в случае применения комбинированного ЖЖМК+БМЭД процесса в сравнении с ЖЖМК процессом.

5. Использование обычного и традиционного электродиализа для извлечения фосфатов из ретентатов ЖЖМК+БМЭД в 2,7 раза увеличивает предотвращенный потенциал эвтрофикации очищенных имитатов сточных вод. Наименьший углеродный след от применения ЭД обеспечивают мембранные пакеты с анионообменными мембранами, которые не содержат слабоосновных фиксированных групп или модифицированные анионообменные мембраны с экранированными слабоосновными фиксированными группами. Использование этих мембран предотвращает специфические взаимодействия между фосфатами и слабоосновными фиксированными группами, которые являются причиной увеличения энергозатрат и снижения выходов по току при электродиализе.

6. По совокупности значений потенциала глобального потепления и предотвращенного потенциала эвтрофикации пресных водоемов, достигнутых в условиях проведения экспериментов, из трех апробированных вариантов наиболее экологически целесообразной представляется ЭД переработка ретентата ЖЖМК+БМЭД, предварительно подкисленного до pH 4,4. В целом, полученные результаты показали перспективность разработки комбинированных мембранных процессов ЖЖМК+БМЭД+ЭД позволяют избирательно извлекать аммиачный азот и фосфаты из сточных вод, пригодны для последующего технологического использования и снижают антропогенную нагрузку сточных вод на окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet / W. Steffen, K. Richardson, J. Rockström [et al.] // *Science*. – 2015. – Vol. 347. – № 6223. – Art. 1259855. – DOI: 10.1126/science.1259855.
2. Controlling Eutrophication: Nitrogen and Phosphorus / D. J. Conley, H. W. Paerl, R. W. Howarth [et al.] // *Science*. – 2009. – Vol. 323. – № 5917. – P. 1014–1015. – DOI: 10.1126/science.1167755.
3. Smith, C. Current and future role of Haber–Bosch ammonia in a carbon-free energy landscape / C. Smith, A. K. Hill, L. Torrente-Murciano // *Energy & Environmental Science*. – 2020. – Vol. 13. – № 2. – P. 331–344. – DOI: 10.1039/c9ee02873k.
4. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Inorganic fertilizers. 2002–2023. Rome : FAO, 2025. (FAOSTAT Analytical Briefs ; № 108). – DOI: 10.4060/cd5938en.
5. International Energy Agency. Ammonia Technology Roadmap: Towards more sustainable nitrogen fertiliser production. Paris : OECD Publishing, 2021. 168 p. – DOI: 10.1787/f6daa4a0-en.
6. Macro-nutrients recovery from liquid waste as a sustainable resource for production of recovered mineral fertilizer: Uncovering alternative options to sustain global food security cost-effectively / B. Sniatala, T. A. Kurniawan, D. Sobotka [et al.] // *Science of The Total Environment*. – 2023. – Vol. 856. – Art. 159283. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.159283.
7. Global and regional potential of wastewater as a water, nutrient and energy source / M. Qadir, P. Drechsel, B. Jiménez Cisneros [et al.] // *Natural Resources Forum*. – 2020. – Vol. 44. – № 1. – P. 40–51. – DOI: 10.1111/1477-8947.12187.
8. Nonpoint pollution of surface waters with phosphorus and nitrogen / S. R. Carpenter, N. F. Caraco, D. L. Correll [et al.] // *Ecological Applications*. – 1998. – Vol. 8. – № 3. – P. 559–568. – DOI: 10.1890/1051-0761(1998)008[0559:nposww]2.0.co;2.
9. Wastewater Engineering : Treatment and Reuse / G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel ; Metcalf & Eddy, Inc. 4th ed. New York : McGraw-Hill, 2003. 1819 p.
10. Comprehensive characterization of the liquid fraction of digestates from full-scale anaerobic co-digestion / A. Akhlar, A. Battimelli, M. Torrijos, H. Carrere // *Waste Management*. – 2017. – Vol. 59. – P. 118–128. – DOI: 10.1016/j.wasman.2016.11.005.

11. The Characterization of Feces and Urine: A Review of the Literature to Inform Advanced Treatment Technology / C. Rose, A. Parker, B. Jefferson, E. Cartmell // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. – 2015. – Vol. 45. – № 17. – P. 1827–1879. – DOI: 10.1080/10643389.2014.1000761.
12. Reverse osmosis treatment of condensate from ammonium nitrate production: Insights into membrane performance / H. C. Duong, H. T. Cao, N. B. Hoang, L. D. Nghiem // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9. – № 6. – Art. 106457. – DOI: 10.1016/j.jece.2021.106457.
13. Gouider, M. Separative recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H_3PO_4 , HF and/or H_2SiF_6 / M. Gouider, M. Feki, S. Sayadi // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 170. – № 2–3. – P. 962–968. – DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.067.
14. Warmadewanthi. Study of struvite crystallization from fertilizer industry wastewater by using fluidized bed reactor / Warmadewanthi, Y. Fitri Rajabi Bachtiar // *MATEC Web of Conferences*. – 2019. – Vol. 276. – Art. 06006. – DOI: 10.1051/mateconf/201927606006.
15. Bhandari, V. M. Industrial wastewater treatment for fertilizer industry—A case study / V. M. Bhandari, L. G. Sorokhaibam, V. V. Ranade // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – Vol. 57. – № 57. – P. 27934–27944. – DOI: 10.1080/19443994.2016.1186399.
16. Nyers J. M., Rawlings G. D., Mullen E. A., Moscowitz C. M., Reznik R. B. Source Assessment: Phosphate Fertilizer Industry. EPA-600/2-79-019c. Washington, D. C. : U. S. Environmental Protection Agency, 1979. 203 p.
17. Fertilizer industrial effluents: Physico-chemical characterization and water quality parameters evaluation / U. Younas, S. Iqbal, A. Saleem [et al.] // *Acta Ecologica Sinica*. – 2017. – Vol. 37. – № 4. – P. 236–239. – DOI: 10.1016/j.chnaes.2017.02.002.
18. Smith, V. H. Eutrophication science: where do we go from here? / V. H. Smith, D. W. Schindler // *Trends in Ecology & Evolution*. – 2009. – Vol. 24. – № 4. – P. 201–207. – DOI: 10.1016/j.tree.2008.11.009.
19. Diaz, R. J. Spreading Dead Zones and Consequences for Marine Ecosystems / R. J. Diaz, R. Rosenberg // *Science*. – 2008. – Vol. 321. – № 5891. – P. 926–929. – DOI: 10.1126/science.1156401.
20. Ocean Deoxygenation: A Primer / K. E. Limburg, D. Breitburg, D. – P. Swaney,

G. Jacinto // One Earth. – 2020. – Vol. 2. – № 1. – P. 24–29. – DOI: 10.1016/j.oneear.2020.01.001.

21. Schmidtko, S. Decline in global oceanic oxygen content during the past five decades / S. Schmidtko, L. Stramma, M. Visbeck // Nature. – 2017. – Vol. 542. – № 7641. – P. 335–339. – DOI: 10.1038/nature21399.

22. Trophic status strongly regulates nitrous oxide but not methane production in global freshwater lake sediments / Y. Yang, H. Zhang, C. W. Herbold [et al.] // Nature Communications. – 2026. – Vol. 17. – Art. 3791. – DOI: 10.1038/s41467-026-72269-z.

23. Aqueous Ammonia Equilibrium Calculations: Effect of pH and Temperature / K. Emerson, R. C. Russo, R. E. Lund, R. V. Thurston // Journal of the Fisheries Research Board of Canada. – 1975. – Vol. 32. – № 12. – P. 2379–2383. – DOI: 10.1139/f75-274.

24. Nitrogen removal from wastewater: A comprehensive review of biological nitrogen removal processes, critical operation parameters and bioreactor design / S. Mishra, V. Singh, L. Cheng [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2022. – Vol. 10. – № 3. – Art. 107387. – DOI: 10.1016/j.jece.2022.107387.

25. Techno-economic analysis of sidestream ammonia removal technologies: Biological options versus thermal stripping / P. Ochs, B. Martin, E. Germain-Cripps, T. Stephenson, M. van Loosdrecht, A. Soares // Environmental Science and Ecotechnology. – 2023. – Vol. 13. – Art. 100220. – DOI: 10.1016/j.es.2022.100220.

26. Ravishankara, A. R. Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century / A. R. Ravishankara, J. S. Daniel, R. W. Portmann // Science. – 2009. – Vol. 326. – № 5949. – P. 123–125. – DOI: 10.1126/science.1176985.

27. Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review / C. M. Mehta, W. O. Khunjar, V. Nguyen [et al.] // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. – 2015. – Vol. 45. – № 4. – P. 385–427. – DOI: 10.1080/10643389.2013.866621.

28. Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: a systematic review / D. Lorick, B. Macura, M. Ahlström, A. Grimvall, R. Harder // Environmental Evidence. – 2020. – Vol. 9. – Art. 27. – DOI: 10.1186/s13750-020-00211-x.

29. Phosphorus removal and recovery: state of the science and challenges / M. A. Zahed, S. Salehi, Y. Tabari [et al.] // Environmental Science and Pollution Research. – 2022. – Vol. 29. – № 39. – P. 58561–58589. – DOI: 10.1007/s11356-022-21637-5.

30. Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment / L. Kinidi, I. A. W. Tan, N. B. Abdul Wahab [et al.] // International Journal of Chemical Engineering. – 2018. – Vol. – 2018. – P. 1–14. – DOI: 10.1155/2018/3181087.
31. Harb, M. Anaerobic Membrane Bioreactor Effluent Reuse: A Review of Microbial Safety Concerns / M. Harb, P.-Y. Hong // Fermentation. – 2017. – Vol. 3. – № 3. – Art. 39. – DOI: 10.3390/fermentation3030039.
32. Simultaneous recovery of nutrients and power generation from source-separated urine based on bioelectrical coupling with the hydrophobic gas permeable tube system / C. Han, X. Yuan, S. Ma [et al.] // Science of The Total Environment. – 2022. – Vol. 824. – Art. 153788. – DOI: 10.1016/j.scitotenv.2022.153788.
33. Ion Exchange Membranes: Constructing and Tuning Ion Transport Channels / P. Zuo, Z. Xu, Q. Zhu [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – № 52. – Art. 2207366. – DOI: 10.1002/adfm.202207366.
34. Ammonium recovery from wastewater by Donnan Dialysis: A feasibility study / C. Chen, T. Dong, M. Han [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 265. – Art. 121838. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121838.
35. Phosphorus recovery by Donnan dialysis: Membrane selectivity, diffusion coefficients, and speciation effects / U. Shashvatt, F. Amurrio, C. Portner, L. Blaney // Chemical Engineering Journal. – 2021. – Vol. 419. – Art. 129626. – DOI: 10.1016/j.cej.2021.129626.
36. Donnan Dialysis-Osmotic Distillation (DD-OD) Hybrid Process for Selective Ammonium Recovery Driven by Waste Alkali / C. Chen, M. Han, J. Yao [et al.] // Environmental Science & Technology. – 2021. – Vol. 55. – № 10. – P. 7015–7024. – DOI: 10.1021/acs.est.0c08772.
37. Low chemical consumption of wastewater ammonium nitrogen recovery through Donnan dialysis-membrane stripping process / Y. Zhang, T. Chu, L. Yu [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2023. – Vol. 323. – Art. 124501. – DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124501.
38. Donnan Dialysis for scaling mitigation during electrochemical ammonium recovery from complex wastewater / M. Rodrigues, A. Paradkar, T. Sleutels [et al.] // Water Research. – 2021. – Vol. 201. – Art. 117260. – DOI: 10.1016/j.watres.2021.117260.
39. Advances in capacitive deionization (CDI) systems for nutrient recovery from wastewater: Paving the path towards a circular economy / M. Askari, S. Rajabzadeh, L. Tijting,

H. K. Shon // Desalination. – 2024. – Vol. 583. – Art. 117695. – DOI: 10.1016/j.desal.2024.117695.

40. Zhang, C. Ammonia-Rich Solution Production from Wastewaters Using Chemical-Free Flow-Electrode Capacitive Deionization / C. Zhang, J. Ma, T. D. Waite // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – № 7. – P. 6480–6485. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.9b00314.

41. Enhanced NH_4^+ Removal and Recovery from Wastewater Using Na-Zeolite-based Flow-Electrode Capacitive Deionization: Insight from Ion Transport Flux / X. He, W. Chen, F. Sun [et al.] // Environmental Science & Technology. – 2023. – Vol. 57. – № 23. – P. 8828–8838. – DOI: 10.1021/acs.est.3c02286.

42. Removal and recovery of ammonia from simulated wastewater using $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene in flow electrode capacitive deionization / N. E. Mansoor, L. A. Diaz, C. E. Shuck [et al.] // npj Clean Water. – 2022. – Vol. 5. – № 1. – Art. 26. – DOI: 10.1038/s41545-022-00164-3.

43. Simultaneous removal and recovery of ammonium and phosphate ions using flow electrode capacitive deionization through the struvite generation mechanism / J. Song, X. Zhao, R. Liu [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2025. – Vol. 358. – Art. 130395. – DOI: 10.1016/j.seppur.2024.130395.

44. Review of ammonia recovery and removal from wastewater using hydrophobic membrane distillation and membrane contactor / Y. Zhu, H. Chang, Z. Yan [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2024. – Vol. 328. – Art. 125094. – DOI: 10.1016/j.seppur.2023.125094.

45. Recovery of ammonia from centrate water in urban waste water treatment plants via direct contact membrane distillation: Process performance in long-term pilot-scale operation / E. Guillen-Burrieza, E. Moritz, M. Hobisch, B. Muster-Slawitsch // Journal of Membrane Science. – 2023. – Vol. 667. – Art. 121161. – DOI: 10.1016/j.memsci.2022.121161.

46. Optimizing Ammonia Separation from Thermophilic Digestate: The Combined Effect of pH and Thermal Gradients in Direct Contact Membrane Distillation / F. Rivera, L. Villarreal, P. Prádanos [et al.] // Membranes. – 2025. – Vol. 15. – № 12. – Art. 348. – DOI: 10.3390/membranes15120348.

47. Membrane Technologies for Nitrogen Recovery from Waste Streams: Scientometrics and Technical Analysis / R. A. Al-Juboori, M. Al-Shaeli, S. A. Aani [et al.] //

Membranes. – 2023. – Vol. 13. – № 1. – Art. 15. – DOI: 10.3390/membranes13010015.

48. Ammonium recovery and concentration from synthetic wastewater using a poly(4-methyl-1-pentene) (PMP) liquid–liquid membrane contactor: Flux performance and mass transport characterization / M. Aguilar-Moreno, J. Lopez, E. Guillen-Burrieza [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2023. – Vol. 326. – Art. 124657. – DOI: 10.1016/j.seppur.2023.124657.

49. Waseem, M. Advances in hollow fiber membrane contactors for CO₂ stripping / M. Waseem, N. Ghasem, M. Al-Marzouqi // Materials Today Sustainability. – 2025. – Vol. 29. – Art. 101056. – DOI: 10.1016/j.mtsust.2024.101056.

50. Liquid fertilizer production by ammonia recovery from treated ammonia-rich regenerated streams using liquid-liquid membrane contactors / X. Vecino, M. Reig, B. Bhushan [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2019. – Vol. 360. – P. 890–899. – DOI: 10.1016/j.cej.2018.12.004.

51. Parametric studies during the removal of ammonia by membrane contactor with various stripping solutions / D. Jang, T. N. Tran, K. Ko [et al.] // Chemosphere. – 2022. – Vol. 309. – Art. 136648. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2022.136648.

52. Ammonia recovery from anaerobic digester centrate using onsite pilot scale bipolar membrane electrodialysis coupled to membrane stripping / F. Ferrari, M. Pijuan, S. Molenaar [et al.] // Water Research. – 2022. – Vol. 218. – Art. 118504. – DOI: 10.1016/j.watres.2022.118504.

53. Ammonia permeation and plasticization of glassy polymeric membranes / Y. Zhang, S. Kanehashi, S. Kentish, C. A. Scholes // Journal of Membrane Science. – 2024. – Vol. 705. – Art. 122923. – DOI: 10.1016/j.memsci.2024.122923.

54. Characterization of Weak NH– π Intermolecular Interactions of Ammonia with Various Substituted π -Systems / S. Vaupel, B. Brutschy, P. Tarakeshwar, K. S. Kim // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128. – № 16. – P. 5416–5426. – DOI: 10.1021/ja056454j.

55. Nafion-PTFE hollow fiber composite membranes for ammonia removal and recovery using an aqueous-organic membrane contactor / S. Yu, Y. Qin, Q. Zhao [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 271. – Art. 118856. – DOI: 10.1016/j.seppur.2021.118856.

56. Impact of characteristic membrane parameters on the transfer rate of ammonia in

membrane contactor application / B. Lauterböck, K. Moder, T. Germ, W. Fuchs // *Separation and Purification Technology*. – 2013. – Vol. 116. – P. 327–334. – DOI: 10.1016/j.seppur.2013.06.010.

57. Modeling nitrogen recovery and water transport in gas-permeable membranes / C. Da Silva, A. Serra-Toro, V. Pelizzaro [et al.] // *Water Research*. – 2025. – Vol. 269. – Art. 122771. – DOI: 10.1016/j.watres.2024.122771.

58. Life cycle environmental and economic performance of ammonium recovery technologies / Z. Zhang, B. Su, Q. Zhai [et al.] // *Resources, Conservation and Recycling*. – 2026. – Vol. 232. – Art. 108969. – DOI: 10.1016/j.resconrec.2026.108969.

59. Huang, C. Electrodialysis with Bipolar Membranes for Sustainable Development / C. Huang, T. Xu // *Environmental Science & Technology*. – 2006. – Vol. 40. – № 17. – P. 5233–5243. – DOI: 10.1021/es060039p.

60. Application of Bipolar Membrane Electrodialysis in Environmental Protection and Resource Recovery: A Review / Yu. Luo, Y. Liu, J. Shen, B. Van der Bruggen // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 9. – Art. 829. – DOI: 10.3390/membranes12090829.

61. Recovery of sulfuric acid and ammonia from scrubber effluents using bipolar membrane electrodialysis: Effect of pH and temperature / D. Narayen, E. van Berlo, J. B. van Lier, H. Spanjers // *Separation and Purification Technology*. – 2024. – Vol. 338. – Art. 126605. – DOI: 10.1016/j.seppur.2024.126605.

62. Recovery of ammonia from scrubber effluents using bipolar membrane electrodialysis: Assessing the effects of ammonium citrate - sulfate mixtures / D. Narayen, E. Başlı, J. B. van Lier, H. Spanjers // *Desalination*. – 2026. – Vol. 621. – Art. 119723. – DOI: 10.1016/j.desal.2025.119723.

63. Mutahi, G. Leveraging organic acids in bipolar membrane electrodialysis (BPMED) can enhance ammonia recovery from scrubber effluents / G. Mutahi, J. B. van Lier, H. Spanjers // *Water Research*. – 2024. – Vol. 265. – Art. 122296. – DOI: 10.1016/j.watres.2024.122296.

64. Kaniadakis, I. Ammonia recovery in bipolar membrane electrodialysis via pH control through electric current pulse modulation / I. Kaniadakis, J. B. van Lier, H. Spanjers // *Water Research*. – 2025. – Vol. 286. – Art. 124185. – DOI: 10.1016/j.watres.2025.124185.

65. Electrified Ion Exchange Enabled by Water Dissociation in Bipolar Membranes for Nitrogen Recovery from Source-Separated Urine / H. Dong, C. M. Laguna, M. J. Liu [et al.]

// Environmental Science & Technology. – 2022. – Vol. 56. – № 22. – P. 16134–16143. – DOI: 10.1021/acs.est.2c03771.

66. Simultaneous ammonium recovery and organic removal from domestic wastewater in a stacked bipolar membrane electrodialysis reactor coupled with membrane contactor (BMED-MC) / Yu. Wu, L. Qin, L. Sun [et al.] // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2025. – Vol. 13. – № 3. – Art. 116989. – DOI: 10.1016/j.jece.2025.116989.

67. Coupling of bipolar membrane electrodialysis and ammonia stripping for direct treatment of wastewaters containing ammonium nitrate / M. Ali, M. Rakib, S. Laborie [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2004. – Vol. 244. – № 1–2. – P. 89–96. – DOI: 10.1016/j.memsci.2004.07.007.

68. Atsbha, M. W. Circular hybrid membrane process treating high-salinity ammonium-rich pharmaceutical wastewater / M. W. Atsbha, R. Liu, O. Nir // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 497. – Art. 154690. – DOI: 10.1016/j.cej.2024.154690.

69. Economic analysis of electrodialysis, denitrification, and anammox for nitrogen removal in municipal wastewater treatment / D. Vineyard, A. Hicks, K. G. Karthikeyan, P. Barak // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 262. – Art. 121145. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.121145.

70. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications / R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2021. – Vol. 617. – Art. 118538. – DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118538.

71. Donnan, F. G. The Theory of Membrane Equilibria / F. G. Donnan // Chemical Reviews. – 1924. – Vol. 1. – № 1. – P. 73–90. – DOI: 10.1021/cr60001a003.

72. Bipolar membrane electrodialysis for energetically competitive ammonium removal and dissolved ammonia production / N. van Linden, G. L. Bandinu, D. A. Vermaas [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2020. – Vol. 259. – Art. 120788. – DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120788.

73. Nutrient recovery from animal manure using bipolar membrane electrodialysis: Study on product purity and energy efficiency / L. Shi, L. Xiao, Z. Hu, X. Zhan // Water Cycle. – 2020. – Vol. 1. – P. 54–62. – DOI: 10.1016/j.watcyc.2020.06.002.

74. The influence of chemical composition and structural-kinetic parameters of anion-exchange membranes on their transport properties in ammonium- and phosphate-containing solutions / M. A. Ponomar, V. V. Sarapulova, A. D. Gorobchenko [et al.] // Journal of Membrane

Science. – 2026. – Vol. 740. – Art. 124990. – DOI: 10.1016/j.memsci.2025.124990.

75. Minimal Bipolar Membrane Cell Configuration for Scaling Up Ammonium Recovery / M. Rodrigues, T. T. de Mattos, T. Sleutels [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8. – № 47. – P. 17359–17367. – DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c05043.

76. Ammonia separation from wastewater using bipolar membrane electrodialysis / M. Mohammadi, H. Guo, P. Yuan [et al.] // Electrochemical Science Advances. – 2021. – Vol. 1. – № 4. – Art. e2000030. – DOI: 10.1002/elsa.202000030.

77. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // Desalination. – 2010. – Vol. 264. – № 3. – P. 268–288. – DOI: 10.1016/j.desal.2010.04.069.

78. Electrodialysis Applications in Wastewater Treatment for Environmental Protection and Resources Recovery: A Systematic Review on Progress and Perspectives / L. Gurreri, A. Tamburini, A. Cipollina, G. Micale // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – № 7. – Art. 146. – DOI: 10.3390/membranes10070146.

79. Mohammadi, R. A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis / R. Mohammadi, W. Tang, M. Sillanpää // Desalination. – 2021. – Vol. 498. – Art. 114626. – DOI: 10.1016/j.desal.2020.114626.

80. Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis / E. H. Rotta, C. S. Bitencourt, L. Marder, A. M. Bernardes // Journal of Membrane Science. – 2019. – Vol. 573. – P. 293–300. – DOI: 10.1016/j.memsci.2018.12.020.

81. Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine wastewater using simultaneous anionic and cationic selective-electrodialysis / Z.-L. Ye, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu [et al.] // Water Research. – 2019. – Vol. 160. – P. 424–434. – DOI: 10.1016/j.watres.2019.05.085.

82. Batch electrodialysis of ammonium nitrate and sulfate solutions / S. Koter, P. Chojnowska, K. Szykiewicz, I. Koter // Journal of Membrane Science. – 2015. – Vol. 496. – P. 219–228. – DOI: 10.1016/j.memsci.2015.08.064.

83. Yang, D. Mixed cation transport behaviours in electrodialysis during simultaneous ammonium enrichment and wastewater desalination / D. Yang, H. Liu, Q. She // Desalination. – 2023. – Vol. 545. – Art. 116155. – DOI: 10.1016/j.desal.2022.116155.

84. Integration of liquid-liquid membrane contactors and electrodialysis for

ammonium recovery and concentration as a liquid fertilizer / X. Vecino, M. Reig, O. Gibert [et al.] // Chemosphere. – 2020. – Vol. 245. – Art. 125606. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.125606.

85. Concentrating Nitrogen Waste with Electrodialysis for Fertilizer Production / M. Tahmid, H. Joo Choi, S. T. Ganapavarapu [et al.] // Environmental Science & Technology Letters. – 2024. – Vol. 11. – № 12. – P. 1413–1419. – DOI: 10.1021/acs.estlett.4c00595.

86. Pismenskaya, N. Recovery of Nutrients from Residual Streams Using Ion-Exchange Membranes: Current State, Bottlenecks, Fundamentals and Innovations / N. Pismenskaya, K. Tsygurina, V. Nikonenko // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – № 5. – Art. 497. – DOI: 10.3390/membranes12050497.

87. Removal of Metal Ions in Phosphoric Acid by Electro-Electrodialysis with Cross-Linked Anion-Exchange Membranes / X. Duan, C.-W. Wang, T. Wang [et al.] // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 48. – P. 32417–32430. – DOI: 10.1021/acsomega.1c03720.

88. Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // Advances in Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 229. – P. 34–56. – DOI: 10.1016/j.cis.2015.12.006.

89. An Integrated Precipitation–Electrodeposition–Electrodialysis Strategy for Efficient Close-Loop Recovery of Multiple Anions from Phosphogypsum Leachate / D. Li, X.-Y. Lou, J. Wang [et al.] // ACS ES&T Engineering. – 2024. – Vol. 4. – № 7. – P. 1679–1689. – DOI: 10.1021/acsestengg.4c00083.

90. Nutrient recovery from wastewater through pilot scale electrodialysis / A. J. Ward, K. Arola, E. Thompson Brewster [et al.] // Water Research. – 2018. – Vol. 135. – P. 57–65. – DOI: 10.1016/j.watres.2018.02.021.

91. van Linden, N. Application of dynamic current density for increased concentration factors and reduced energy consumption for concentrating ammonium by electrodialysis / N. van Linden, H. Spanjers, J. B. van Lier // Water Research. – 2019. – Vol. 163. – Art. 114856. – DOI: 10.1016/j.watres.2019.114856.

92. (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives / P. Kuntke, T. H. J. A. Sleutels, M. Rodríguez Arredondo [et al.] // Applied Microbiology and Biotechnology. – 2018. – Vol. 102. – № 9. – P. 3865–3878. – DOI: 10.1007/s00253-018-8888-6.

93. Two mechanisms of H^+/OH^- ion generation in anion-exchange membrane systems

with polybasic acid salt solutions / O. A. Rybalkina, M. V. Sharafan, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // *Journal of Membrane Science*. – 2022. – Vol. 651. – Art. 120449. – DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120449.

94. Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electrodialysis with ion-exchange membranes / O. A. Rybalkina, K. A. Tsygurina, E. D. Melnikova [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 299. – P. 946–962. – DOI: 10.1016/j.electacta.2019.01.068.

95. How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment / A. D. Gorobchenko, S. A. Mareev, O. A. Rybalkina [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – Vol. 683. – Art. 121786. – DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121786.

96. Study of non-stationary phosphorus transport with phosphoric acid anions through an anion-exchange membrane by chronopotentiometry: Experiments and modeling / A. Gorobchenko, O. Yurchenko, S. Mareev [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 64. – Art. 105711. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.105711.

97. Daramola, D. A. Energy Demand of Nitrogen and Phosphorus Based Fertilizers and Approaches to Circularity / D. A. Daramola, M. C. Hatzell // *ACS Energy Letters*. – 2023. – Vol. 8. – № 3. – P. 1493–1501. – DOI: 10.1021/acsenenergylett.2c02627.

98. Treatment costs of ammonia recovery from biogas digestate by air stripping analyzed by process simulation / M. Errico, L. Fjerbaek Sotoft, A. Kjærhuus Nielsen, B. Norddahl // *Clean Technologies and Environmental Policy*. – 2018. – Vol. 20. – № 7. – P. 1479–1489. – DOI: 10.1007/s10098-017-1468-0.

99. Recovery of phosphorus and nitrogen from human urine by struvite precipitation, air stripping and acid scrubbing: A pilot study / S. – P. Wei, F. van Rossum, G. J. van de Pol, M.-K. H. Winkler // *Chemosphere*. – 2018. – Vol. 212. – P. 1030–1037. – DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.154.

100. IPCC. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. – Vol. 2: Energy. Ch. 2: Stationary Combustion. Hayama : IGES, 2006. – P. 2.1–2.47. URL: https://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/2_Volume2/V2_2_Ch2_Stationary_Combustion.pdf (дата обращения: 18.02.2026). Текст : электронный.

101. Patel, S. K. Energy Consumption of Brackish Water Desalination: Identifying the

Sweet Spots for Electrodialysis and Reverse Osmosis / S. K. Patel, P. M. Biesheuvel, M. Elimelech // ACS ES&T Engineering. – 2021. – Vol. 1. – № 5. – P. 851–864. – DOI: 10.1021/acsestengg.0c00192.

102. Concentrating Ammonia from Wastewater with Electrodialysis / H. J. Choi, M. Tahmid, S. Mondal, M. C. Hatzell // ACS ES&T Water. – 2025. – Vol. 5. – № 9. – P. 5720–5727. – DOI: 10.1021/acsestwater.5c00721.

103. Bipolar Membrane Electrodialysis for Ammonia Recovery from Synthetic Urine: Experiments, Modeling, and Performance Analysis / Yu. Li, R. Wang, S. Shi [et al.] // Environmental Science & Technology. – 2021. – Vol. 55. – № 21. – P. 14886–14896. – DOI: 10.1021/acs.est.1c05316.

104. Energy optimisation and performance enhancement in nutrient concentration from AnMBR effluent via electrodialysis for resource recovery / S. Hernández-Cuenca, J. Carrillo-Abad, A. Bouzas, J. Serralta, R. Barat // Journal of Water Process Engineering. – 2026. – Vol. 83. – Art. 109629. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2026.109629.

105. International Energy Agency. Emissions Factors 2024: Database Documentation. Paris : IEA, 2024. URL: <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-product/emissions-factors-2024> (дата обращения: 18.02.2026). Текст : электронный.

106. Carbon Footprint of Electricity Produced in the Russian Federation / E. Shirinkina, Yu. Mozzhegorova, G. Ilinykh, V. Korotaev // Energies. – 2025. – Vol. 18. – № 1. – Art. 14. – DOI: 10.3390/en18010014.

107. Life cycle assessment: An operational guide to the ISO standards. Part 2a: Guide / J. B. Guinée [et al.]. Leiden : CML, 2001. 101 p. URL: https://www.universiteitleiden.nl/binaries/content/assets/science/cml/publicaties_pdf/new-dutch-lca-guide/part2a.pdf (дата обращения: 02.03.2026).

108. ReCiPe2016: a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level / M. A. J. Huijbregts, Z. J. N. Steinmann, P. M. F. Elshout [et al.] // The International Journal of Life Cycle Assessment. – 2017. – Vol. 22. – № 2. – P. 138–147. – DOI: 10.1007/s11367-016-1246-y.

109. Supporting information to the characterisation factors of recommended EF Life Cycle Impact Assessment methods : New methods and differences with ILCD / S. Fazio, V. Castellani, S. Sala [et al.]. EUR 28888 EN. Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2018. – DOI: 10.2760/671368.

110. New frontiers from removal to recycling of nitrogen and phosphorus from wastewater in the Circular Economy / Á. Robles, D. Aguado, R. Barat [et al.] // *Bioresource Technology*. – 2020. – Vol. 300. – Art. 122673. – DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122673.

111. United Nations General Assembly. Transforming Our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development: resolution adopted by the General Assembly on 25 September 2015. A/RES/70/1. New York : United Nations, 2015. 35 p. URL: <https://digitallibrary.un.org/record/3923923> (дата обращения: 18.02.2026). Текст : электронный.

112. Основы государственной политики в области экологического развития Российской Федерации на период до 2030 года: утв. Президентом Российской Федерации 30 апреля 2012 г. URL: https://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_129117/ (дата обращения: 18.02.2026). Текст : электронный.

113. An Efficient Technique for Ammonia Capture in the Haber–Bosch Process Loop–Membrane-Assisted Gas Absorption / A. N. Petukhov, A. A. Atlaskin, K. A. Smorodin [et al.] // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 11. – Art. 2214. – DOI: 10.3390/polym14112214.

114. An Innovative Beneficial Reclamation of Flue Gas Desulfurization Brine Using Bipolar Membrane Electrodialysis Technique / M. Xia, C. Ye, R. Cao [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2018. – Vol. 13. – № 6. – P. 5382–5395. – DOI: 10.20964/2018.06.04.

115. The critical role of monopolar ion exchange membrane properties in ion transport and acid-base production in bipolar membrane electrodialysis / D. Yang, H. Liu, Z. H. Foo, Q. She // *Desalination*. – 2025. – Vol. 615. – Art. 119306. – DOI: 10.1016/j.desal.2025.119306.

116. Liu, H. The Potential of Electrodialysis with Mediating Solution (EDM) for Eliminating Alkaline Scaling: Experimental Validation and Mechanistic Elucidation / H. Liu, Z. H. Foo, Q. She // *Environmental Science & Technology*. – 2025. – Vol. 59. – № 12. – P. 6307–6318. – DOI: 10.1021/acs.est.4c12907.

117. Transport Characteristics of Homogeneous and Heterogeneous Ion-Exchange Membranes in Sodium Chloride, Calcium Chloride, and Sodium Sulfate Solutions / V. V. Sarapulova, V. D. Titorova, V. V. Nikonenko, N. D. Pismenskaya // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2019. – Vol. 1. – № 3. – P. 168–182. – DOI: 10.1134/s2517751619030041.

118. Efficient Anion-Exchange Membranes with Anti-Scaling Properties Obtained by Surface Modification of Commercial Membranes Using a Polyquaternium-22 / D. Y. Butylskii,

V. A. Troitskiy, M. A. Ponomar [et al.] // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 11. – Art. 1065. – DOI: 10.3390/membranes12111065.

119. Электропроводность и диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах хлорида натрия и янтарной кислоты / Н. А. Романюк, М. В. Шарафан, А. Р. Ачох [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2024. – Т. 24. – № 6. – С. 847–857. – DOI: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12564.

120. Рыбалкина, О. А. Физико-химические аспекты электродиализного извлечения и концентрирования фосфатов из сточных вод : дис. ... канд. хим. наук : 1.5.15 / О. А. Рыбалкина. Краснодар, 2022. 197 с.

121. CRC Handbook of Chemistry and Physics / ed. by D. R. Lide. 82nd ed. Boca Raton : CRC Press, 2001. ISBN 9780849304828.

122. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений : справочные материалы / Б. Н. Тарасевич. Москва : МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. 55 с.

123. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach / J. Coates // *Encyclopedia of Analytical Chemistry* / ed. by R. A. Meyers. Chichester : John Wiley & Sons, 2000. – P. 10815–10837. – DOI: 10.1002/9780470027318.a5606.

124. Chu, B. Small-Angle X-ray Scattering of Polymers / B. Chu, B. S. Hsiao // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101. – № 6. – P. 1727–1762. – DOI: 10.1021/cr9900376.

125. Sessile Drop Method: Critical Analysis and Optimization for Measuring the Contact Angle of an Ion-Exchange Membrane Surface / M. Ponomar, E. Krasnyuk, D. Butylskii [et al.] // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 8. – Art. 765. – DOI: 10.3390/membranes12080765.

126. Wenzel, R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water / R. N. Wenzel // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1936. – Vol. 28. – № 8. – P. 988–994. – DOI: 10.1021/ie50320a024.

127. Comparative Study of Methods Used for the Determination of Electroconductivity of Ion-Exchange Membranes / L. V. Karpenko, O. A. Demina, G. A. Dvorkina [et al.] // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2001. – Vol. 37. – № 3. – P. 287–293. – DOI: 10.1023/a:1009081431563.

128. Zabolotsky, V. I. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V. I. Zabolotsky, V. V. Nikonenko // *Journal of Membrane Science*. – 1993. – Vol.

79. – № 2–3. – P. 181–198. – DOI: 10.1016/0376-7388(93)85115-d.

129. Theoretical estimation of differential coefficients of ion-exchange membrane diffusion permeability / O. A. Demina, N. A. Kononenko, I. V. Falina, A. V. Demin // *Colloid Journal*. – 2017. – Vol. 79. – № 3. – P. 317–327. – DOI: 10.1134/s1061933x17030048.

130. ГОСТ 33045–2014. Вода. Методы определения азотсодержащих веществ. Введ. 2016-01-01. М. : Стандартинформ, 2015. 24 с.

131. Pismenskaya, N. D. Using a Single Set of Structural and Kinetic Parameters of the Microheterogeneous Model to Describe the Sorption and Kinetic Properties of Ion-Exchange Membranes / N. D. Pismenskaya, E. E. Nevakshenova, V. V. Nikonenko // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – Vol. 58. – № 6. – P. 465–473. – DOI: 10.1134/s0965544118060087.

132. Membrane Recycling: Exploring Ozone as a Viable Alternative to Chlorine for Polymeric Membrane Transformation / B. Zappulla-Sabio, L. Jaurrieta, W. Gernjak [et al.] // *ACS ES&T Engineering*. – 2025. – Vol. 5. – № 11. – P. 3183–3194. – DOI: 10.1021/acsestengg.5c00517.

133. Mass transfer of ammonia through polysulfone hollow fiber membranes in liquid–liquid membrane contactors: Effect of membrane structure and determination of the overall mass-transfer coefficient / K. Brizhan, V. Sarapulova, D. Ivanov [et al.] // *Journal of Water Process Engineering*. – 2026. – Vol. 92. – Art. 110826. – DOI: 10.1016/j.jwpe.2026.110826.

134. Small-angle scattering and morphologies of ultra-flexible microemulsions / S. Prevost, T. Lopian, M. Pleines [et al.] // *Journal of Applied Crystallography*. – 2016. – Vol. 49. – № 6. – P. 2063–2072. – DOI: 10.1107/S1600576716016150.

135. High-Performance Porous Supports Based on Hydroxyl-Terminated Polysulfone and CO₂/CO-Selective Composite Membranes / D. Matveev, T. Anokhina, A. Raeva [et al.] // *Polymers*. – 2024. – Vol. 16. – № 24. – Art. 3453. – DOI: 10.3390/polym16243453.

136. Approbation of Polysulfone Membranes for Selective Recovery of Ammonium from Aqueous Solutions Using Liquid–Liquid Membrane Contactors / V. A. Troitskiy, E. S. Titova, D. Yu. Butylskii [et al.] // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2025. – Vol. 7. – № 1. – P. 15–31. – DOI: 10.1134/s2517751625600220.

137. Wäeger-Baumann, F. The Application of Membrane Contactors for the Removal of Ammonium from Anaerobic Digester Effluent / F. Wäeger-Baumann, W. Fuchs // *Separation Science and Technology*. – 2012. – Vol. 47. – № 10. – P. 1436–1442. – DOI: 10.1080/01496395.2011.653468.

138. Reyes Alva, R. Transmembrane Chemical Absorption Process for Recovering Ammonia as an Organic Fertilizer Using Citric Acid as the Trapping Solution / R. Reyes Alva, M. Mohr, S. Zibek // *Membranes*. – 2024. – Vol. 14. – № 5. – Art. 102. – DOI: 10.3390/membranes14050102.
139. Liquid–Liquid membrane contactors incorporating surface skin asymmetric hollow fibres of poly(4-methyl-1-pentene) for ammonium recovery as liquid fertilisers / M. Sheikh, M. Reig, X. Vecino [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2022. – Vol. 283. – Art. 120212. – DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120212.
140. Liu, H. Separation of ammonia from radioactive wastewater by hydrophobic membrane contactor / H. Liu, J. Wang // *Progress in Nuclear Energy*. – 2016. – Vol. 86. – P. 97–102. – DOI: 10.1016/j.pnucene.2015.10.011.
141. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N. – P. Berezina, N. A. Kononenko, O. A. Dyomina, N. – P. Gnusin // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 139. – № 1–2. – P. 3–28. – DOI: 10.1016/j.cis.2008.01.002.
142. Co-ion leakage through bipolar membranes Influence on I–V responses and water-splitting efficiency / R. E. Moussaoui, G. Pourcelly, M. Maeck [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 1994. – Vol. 90. – № 3. – P. 283–292. – DOI: 10.1016/0376-7388(94)80078-2.
143. Eutrophication of lakes cannot be controlled by reducing nitrogen input: Results of a 37-year whole-ecosystem experiment / D. W. Schindler, R. E. Hecky, D. L. Findlay [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2008. – Vol. 105. – № 32. – P. 11254–11258. – DOI: 10.1073/pnas.0805108105.
144. ISO 14040:2006. Environmental management. Life cycle assessment. Principles and framework. Geneva: International Organization for Standardization, 2006. URL: <https://www.iso.org/standard/37456.html> (дата обращения: 30.04.2026). Текст : электронный.
145. Life cycle assessment: An operational guide to the ISO standards. Part 2b: Operational annex / J. B. Guinée [et al.]. Leiden: Centre of Environmental Science, Leiden University, 2001. – P. 227, table 4.3.11.1. URL: https://www.universiteitleiden.nl/binaries/content/assets/science/cml/publicaties_pdf/new-dutch-lca-guide/part2b.pdf (дата обращения: 30.04.2026). Текст : электронный.
146. The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review / P. Wilfert, P. S. Kumar, L. Korving [et al.] // *Environmental*

Science & Technology. – 2015. – Vol. 49. – № 16. – P. 9400–9414. – DOI: 10.1021/acs.est.5b00150.

147. Zhang, C. A review on the integration of mainstream P-recovery strategies with enhanced biological phosphorus removal / C. Zhang, A. Guisasola, J. A. Baeza // *Water Research*. – 2022. – Vol. 212. – Art. 118102. – DOI: 10.1016/j.watres.2022.118102.

148. How Chemical Nature of Fixed Groups of Anion-Exchange Membranes Affects the Performance of Electrodialysis of Phosphate-Containing Solutions? / N. Pismenskaya, O. Rybalkina, K. Solonchenko [et al.] // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15. – № 10. – Art. 2288. – DOI: 10.3390/polym15102288.

149. Single and binary ion sorption equilibria of monovalent and divalent ions in commercial ion exchange membranes / G. Q. Chen, K. Wei, A. Hassanvand [et al.] // *Water Research*. – 2020. – Vol. 175. – Art. 115681. – DOI: 10.1016/j.watres.2020.115681.

150. Power Generation Performance of Reverse Electrodialysis (RED) Using Various Ion Exchange Membranes and Power Output Prediction for a Large RED Stack / Yu. Sugimoto, R. Ujike, M. Higa [et al.] // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – № 11. – Art. 1141. – DOI: 10.3390/membranes12111141.

151. Transport Characteristics of CJMAED™ Homogeneous Anion Exchange Membranes in Sodium Chloride and Sodium Sulfate Solutions / V. Sarapulova, N. Pismenskaya, V. Titorova [et al.] // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2021. – Vol. 22. – № 3. – Art. 1415. – DOI: 10.3390/ijms22031415.

152. Vibrational spectrum of PVDF and its interpretation / Ye. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, Ed. Bormashenko // *Polymer Testing*. – 2004. – Vol. 23. – № 7. – P. 791–796. – DOI: 10.1016/j.polymertesting.2004.04.001.

153. FTIR Spectroscopy of Multiwalled Carbon Nanotubes: A Simple Approach to Study the Nitrogen Doping / A. Misra, K. Tyagi, P. Rai, D. S. Misra // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 7. – № 6. – P. 1820–1823. – DOI: 10.1166/jnn.2007.723.

154. Structure and properties of heterogeneous and homogeneous ion-exchange membranes subjected to ageing in sodium hypochlorite / W. Garcia-Vasquez, R. Ghalloussi, L. Dammak [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol. 452. – P. 104–116. – DOI: 10.1016/j.memsci.2013.10.035.

155. Impact of solution composition on the resistance of ion exchange membranes / S. Zhu, R. S. Kingsbury, D. F. Call, O. Coronell // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol.

554. – P. 39–47. – DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.050.

156. Díaz, J. C. Ionic conductivity of ion-exchange membranes: Measurement techniques and salt concentration dependence / J. C. Díaz, J. Kamcev // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – Vol. 618. – Art. 118718. – DOI: 10.1016/j.memsci.2020.118718.

157. Huang, Yu. Influence of electrolyte on concentration-induced conductivity-permselectivity tradeoff of ion-exchange membranes / Yu. Huang, H. Fan, N. Y. Yip // *Journal of Membrane Science*. – 2023. – Vol. 668. – Art. 121184. – DOI: 10.1016/j.memsci.2022.121184.

158. A simple model for the response of an anion-exchange membrane to variation in concentration and pH of bathing solution / A. E. Kozmai, V. V. Nikonenko, S. Zyryanova [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 567. – P. 127–138. – DOI: 10.1016/j.memsci.2018.07.007.

159. Mishchuk, N. A. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N. A. Mishchuk // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2010. – Vol. 160. – № 1–2. – P. 16–39. – DOI: 10.1016/j.cis.2010.07.001.

160. Rubinstein, I. Equilibrium Electroconvective Instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Physical Review Letters*. – 2015. – Vol. 114. – № 11. – Art. 114502. – DOI: 10.1103/physrevlett.114.114502.

161. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / K. A. Nebavskaya, V. V. Sarapulova, K. G. Sabbatovskiy [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2017. – Vol. 523. – P. 36–44. – DOI: 10.1016/j.memsci.2016.09.038.

162. Transfer of electrolyte ions and water dissociation in anion-exchange membranes under intense current conditions / V. I. Zabolotskii, V. V. Bugakov, M. V. Sharafan, R. Kh. Chermit // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2012. – Vol. 48. – № 6. – P. 650–659. – DOI: 10.1134/s1023193512060158.

163. Comparison of the Electrodialysis Performance in Tartrate Stabilization of a Red Wine Using Aliphatic and Aromatic Commercial and Modified Ion-Exchange Membranes / E. Pasechnaya, K. Tsygurina, M. Ponomar [et al.] // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13. – № 1. – Art. 84. – DOI: 10.3390/membranes13010084.

164. Zabolotskii, V. I. The dissociation rate of water molecules in systems with cation- and anion-exchange membranes / V. I. Zabolotskii, M. V. Sharafan, N. V. Shel'deshov //

Russian Journal of Electrochemistry. – 2012. – Vol. 48. – № 5. – P. 550–555. – DOI: 10.1134/s1023193512040131.

165. Influence of Electroconvection on Chronopotentiograms of an Anion-Exchange Membrane in Solutions of Weak Polybasic Acid Salts / N. Pismenskaya, O. Rybalkina, I. Moroz [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22. – № 24. – Art. 13518. – DOI: 10.3390/ijms222413518.

166. Helfferich, F. G. Ion Exchange / F. G. Helfferich. New York: McGraw-Hill, 1962. 624 p.

167. Phosphates Transfer in Pristine and Modified CJMA-2 Membrane during Electrodialysis Processing of $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ Solutions with pH from 4.5 to 9.9 / N. Pismenskaya, O. Rybalkina, K. Solonchenko [et al.] // Membranes. – 2023. – Vol. 13. – № 7. – Art. 647. – DOI: 10.3390/membranes13070647.

168. Laucirica, G. Dangerous liaisons: anion-induced protonation in phosphate–polyamine interactions and their implications for the charge states of biologically relevant surfaces / G. Laucirica, W. A. Marmisollé, O. Azzaroni // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2017. – Vol. 19. – № 12. – P. 8612–8620. – DOI: 10.1039/c6cp08793k.

169. Stability of Properties of a Modified Anion-Exchange Membrane Obtained by Treating the Surface of a Commercial Sample with Bifunctional Polymer Containing Quaternary Amino Groups / D. Yu. Butylskii, V. A. Troitskiy, A. S. Skudarnova [et al.] // Membranes and Membrane Technologies. – 2021. – Vol. 3. – P. 291–301. – DOI: 10.1134/S2517751621050036.

170. Supramolecular Surface Chemistry: Substrate-Independent, Phosphate-Driven Growth of Polyamine-Based Multifunctional Thin Films / W. A. Marmisollé, J. Irigoyen, D. Gregurec [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2015. – Vol. 25. – № 26. – P. 4144–4152. – DOI: 10.1002/adfm.201501140.

171. Phosphate-Responsive Biomimetic Nanofluidic Diodes Regulated by Polyamine–Phosphate Interactions: Insights into Their Functional Behavior from Theory and Experiment / G. Pérez-Mitta, W. A. Marmisollé, A. G. Albesa [et al.] // Small. – 2018. – Vol. 14. – № 18. – Art. 1702131. – DOI: 10.1002/smll.201702131.

172. The Effect of Amino–Phosphate Interactions on the Biosensing Performance of Enzymatic Graphene Field-Effect Transistors / G. E. Fenoy, E. Piccinini, W. Knoll [et al.] // Analytical Chemistry. – 2022. – Vol. 94. – № 40. – P. 13820–13828. – DOI: 10.1021/acs.analchem.2c02373.

173. Life cycle assessment of high value activated carbon production based on mass and functional performance metrics / J. Saleem, Z. K. B. Moghal, F. Tahir [et al.] // *Scientific Reports*. – 2025. – Vol. 15. – Art. 32797. – DOI: 10.1038/s41598-025-16300-1.

174. City of Winnipeg. South End Plant Process Selection Report. Appendix 7: Emission factors in kg CO₂-equivalent per unit. – 2012. – P. 3, строка КОН. URL: https://www.winnipeg.ca/finance/findata/matmgt/documents/2012/682-2012/682-2012_appendix_h-wstp_south_end_plant_process_selection_report/appendix%207.pdf (дата обращения: 14.04.2026). Текст : электронный.

175. Gvozdenac, D. D. Projections of electricity energy mix changes towards nearly carbon neutrality by 2050 / D. D. Gvozdenac, B. D. Gvozdenac Urošević, Z. K. Morvaj // *Thermal Science*. – 2025. – Vol. 29. – № 1B. – P. 713–730. – DOI: 10.2298/TSCI241015019G.

176. Graham, E. Global Electricity Review 2025 / E. Graham, N. Fulghum, K. Altieri. London: Ember, 2025. – P. 101. URL: <https://ember-energy.org/app/uploads/2025/04/Report-Global-Electricity-Review-2025.pdf> (дата обращения: 01.02.2026). Текст : электронный.

177. Assessing the Eutrophic Susceptibility of New Zealand Estuaries / D. R. Plew, J. R. Zeldis, B. D. Dudley [et al.] // *Estuaries and Coasts*. – 2020. – Vol. 43. – P. 2015–2033. – DOI: 10.1007/s12237-020-00729-w.

178. Nutrient recovery from pig manure digestate using electrodialysis reversal: Membrane fouling and feasibility of long-term operation / L. Shi, S. Xie, Z. Hu [et al.] // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 573. – P. 560–569. – DOI: 10.1016/j.memsci.2018.12.037.

179. Малореагентное селективное извлечение аммиачного азота из сточных вод : оптимизация токового режима биполярного электродиализа, сопряженного с жидкостно-жидкостным мембранным контактором / К. В. Брижан, В. В. Сарапулова, В. В. Гуляева, Н. Д. Письменская // *Конденсированные среды и межфазные границы*. – 2026. – Т. 28, № 3. – С. 444–448.