

На правах рукописи



Брижан Ксения Владимировна

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

1.5.15. Экология (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

**Краснодар
2026**

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Кубанский государственный университет» (ФГБОУ ВО «КубГУ»)

Научный руководитель: **Письменская Наталия Дмитриевна**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Борисов Илья Леонидович**
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Дмитренко Мария Евгеньевна
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Института химии, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ)

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»)**

Защита диссертации состоится 24 декабря 2026 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.05, созданного на базе ФГБОУ ВО «КубГУ», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «КубГУ», на сайтах ВАК Минобрнауки РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «КубГУ» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «_____» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Киселева
Наталия Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Дисбаланс аммиачного азота и фосфатов, являющихся биогенными элементами, в природно-антропогенном круговороте приобретает выраженный глобальный характер. В частности, в 2025 г. мировое производство азотных и фосфорных минеральных удобрений составило около 250 млн т и продолжает увеличиваться для обеспечения продовольственной безопасности растущего населения Земли, а Россия входит в пятёрку мировых лидеров по их производству. Сточные воды производства минеральных удобрений отличаются высокими концентрациями биогенных веществ: содержание аммиачного азота может достигать 3–6 г/л, фосфатов – до 1 г/л. Попадая в поверхностные водные объекты, эти вещества вызывают эвтрофикацию водоёмов, сопровождающуюся деградацией водных экосистем. Таким образом, производство жизненно важных для человечества веществ неминуемо приводит к ухудшению качества жизни вследствие оскудения природных ресурсов. Перечисленные проблемы заставляют переходить к экономике замкнутых циклов по ценным ресурсам, в рамках которой сточные воды и жидкие отходы рассматриваются не как объект очистки, а как источник вторичных ресурсов аммиачного азота и фосфатов. С другой стороны, традиционные технологии инженерной защиты окружающей среды (биохимическая нитрификация-денитрификация, осаждение струвита и др.) характеризуются чрезмерными энергозатратами и/или высоким потреблением химических реагентов, генерацией вторичных выбросов и частичной потерей аммиачного азота и фосфатов. В этом контексте большой интерес вызывают природоподобные, малореагентные мембранные процессы, позволяющие избирательно извлекать биогенные вещества из сточных вод в пригодной для последующего технологического использования форме.

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, Wu, 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-Juboori 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 в рамках проектов РНФ (№№ 21-19-00087 и 24-19-00451) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

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.

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.

Научная новизна.

Выявлено формирование «связанных частиц» между фосфатами и слабоосновными фиксированными группами анионообменных мембран, ухудшающих массообменные и электрохимические характеристики 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 объемов 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 и практическая значимость.

Теоретическая значимость исследования 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 подготовленных 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.

Основные положения, представляемые к защите:

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.

Личный вклад соискателя. Соискателем обобщены литературные данные по теме диссертационной работы; выполнены экспериментальные исследования по изучению характеристик газопроницаемых и ионообменных мембран, а также закономерностей их функционирования в ЖЖМК, БМЭД и ЭД модулях при извлечении аммиачного азота и фосфатов из водных растворов различного состава. Формулировка цели и задач исследования, систематизация и интерпретация полученных результатов, а также подготовка публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

Степень достоверности результатов проведенных исследований.

Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов обеспечивается использованием современных методов исследования: малоуглового рентгеновского рассеяния, оптической и сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, электрохимической импедансной спектроскопии, хронопотенциометрии, вольтамперометрии, ионной хроматографии, спектрофотометрии и др., а также согласованностью теоретически ожидаемых, литературных и экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на всероссийских и международных конференциях: Международная конференция «Ion transport in organic and inorganic membranes», ITIM (Сочи, 2023, 2025, 2026); XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Сириус, 2024); Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны-2025» (Минск, 2025); 18-я Конференция с

международным участием «Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твёрдого тела», ФПИТТ-2026 (Черноголовка, 2026).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 4 статьи в изданиях, включенных в перечень ВАК РФ, 7 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 174 страницах машинописного текста, включая 61 рисунок, 27 таблиц, список литературных источников из 179 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы.

В первой главе рассмотрены природные, антропогенные и техногенные источники аммиачного азота и фосфатов; классы опасности их производных, механизмы и степень воздействия этих биогенных веществ на окружающую среду. Проанализированы достоинства и недостатки традиционных методов очистки разнообразных сточных вод. Представлена современная концепция экономики замкнутых циклов и обоснована необходимость перехода к комбинированным мембранным процессам для совершенствования инженерной защиты водных ресурсов от аммиачного азота и фосфатов и их возвращения в производство. Даны примеры применения ЖЖМК, БМЭД, ЭД и комбинированных процессов; обозначены их достоинства и недостатки. На основе анализа научно-технической литературы обоснован выбор объектов, целей, задач и методов исследования.

Во второй главе обоснован состав используемых имитаторов сточных вод; описаны основные характеристики их компонентов и экспериментальные методики, примененные для изучения химического состава, структуры, транспортных и электрохимических свойств газопроницаемых полуволоконных мембран, а также ионообменных мембран: биполярных, анионообменных (АОМ) и катионообменных (КОМ); кратко представлены их базовые характеристики. Даны составы исследуемых растворов, которые содержали от 20 до 410 мМ KCl, NH_4Cl , $\text{K}_{(3-x)}\text{H}_x\text{PO}_4$ или их смесей. Они имели pH от 2 до 10 и имитировали отфильтрованные сточные воды производства азотно-фосфорных удобрений, прошедшие стадию седиментационного осаждения. Показаны реакции протонирования-депротонирования аммиачного азота и ортофосфорной кислоты, а также зависимости распределения их форм от pH водного раствора.

В третьей главе описаны основные принципы функционирования ЖЖМК, предназначенного для селективного извлечения NH_3 из многокомпонентного раствора, представлены методика изучения массообменных характеристик ПВМ в составе ЖЖМК и результаты их исследования.

Основным элементом ЖЖМК является пучок гидрофобных газопроницаемых полуволоконных мембран, которые содержат плотный скин-слой полимера на внешней поверхности, переходный слой с размером пор около 50 нм и более и крупнопористый поддерживающий слой (рис.1а). По внешнему пространству ПВМ прокачивают питающий раствор содержащий аммиачный азот. В него непрерывно дозируют щелочь (KOH). По внутреннему пространству ПВМ прокачивают

принимающий раствор, в который непрерывно дозируют кислоту для поддержания $\text{pH } 9,3 \pm 0,1$ и $3,0 \pm 0,1$, соответственно (рис.1в). Подщелачивание питающего раствора приводит (рис.1б) к превращению катионов NH_4^+ в NH_4OH (NH_3^{aq}). Пересекая межфазную границу NH_3^{aq} подвергается дегидратации. В виде газа NH_3^{g} он переносится через ПВМ в подкисленный принимающий раствор, становясь катионом NH_4^+ . Плотный скин-слой на внешней поверхности ПВМ пропускает NH_3^{g} , но препятствует проникновению воды и гидратированных ионов.

ЖЖМК с внутренним диаметром 1 см содержали пучки ПВМ из полисульфона длиной 13 см. Выбор полисульфона обусловлен его аффинностью к аммиаку (литературные данные), но крайне редким применением в ЖЖМК для его извлечения. Мембраны изготовлены компанией Airrane Co., Ltd., Cheongju-si, Южная Корея (PSF1), Новой Сервисной Компанией, Россия (PSF2) и Мембранным Центром ИНХС РАН им. А.В. Топчиева (PSF3, PSF4). В предварительных экспериментах подобрано оптимальное соотношение скоростей прокачки питающего (f) и принимающего (s) растворов: 0,4 и 1,3 см с^{-1} , соответственно. Их объемы равнялись 250 и 100 см^3 . Все исследования выполнены при 25 °С.

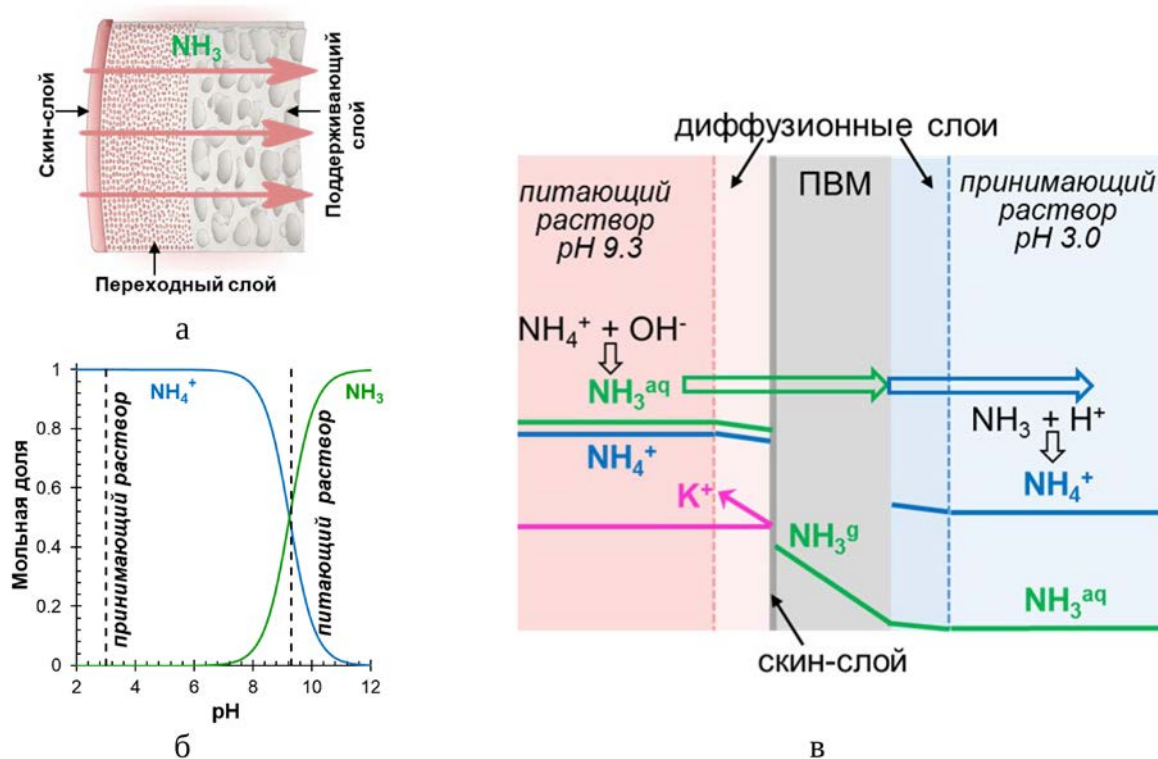


Рисунок 1 – Типичная структура среза стенки ПВМ (а), распределение мольных долей аммиачного азота в зависимости от pH в водном растворе (б) и схема переноса аммиака из питающего раствора ЖЖМК в принимающий раствор через газопроницаемую мембрану (в)

Разработан протокол испытаний мембранных пучков ПВМ в составе ЖЖМК. Он состоит из 2-х этапов: (1) оценка плотности потоков K^+ , Cl^- (j^{K}) и количества воды, переносимой через ПВМ; (2) получение концентрационных зависимостей плотностей потока NH_3 и других характеристик массопереноса мембранного

контактора. На этапе 1 питающий раствор в начале эксперимента содержит $20 \pm 2 - 410 \pm 2$ мМ раствора KCl (далее – KCl); принимающий раствор – дистиллированную воду. Концентрация KCl в принимающем растворе измеряется кондуктометрически с интервалом 10 мин в течение 8 часов. Плотности потоков $K^+(Cl^-)$ рассчитывают по уравнению:

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

где S – суммарная площадь внешней поверхности ПВМ, участвующих в массопереносе; $n_s^K = C_s^K W_s$ – количество молей $K^+(Cl^-)$ в принимающем растворе; C_s^K и W_s – соответственно концентрация и объем принимающего раствора; t – длительность эксперимента.

На этапе 2 в начале каждого эксперимента питающие растворы содержали 410 ± 2 мМ NH_4Cl (далее NH_4Cl) или 410 ± 2 мМ NH_4Cl и 20 ± 2 мМ K_2HPO_4 (далее – $NH_4Cl + K_2HPO_4$); принимающие растворы – $1,00 \pm 0,01$ мМ HCl (далее – HCl) или $0,33 \pm 0,01$ мМ H_3PO_4 (далее – H_3PO_4). Концентрации аммиачного азота определяли каждый час в пробах (1 см^3) с использованием жидкостной ионной хроматографии и/или спектрофотометрически. С учетом материального баланса и равновесной константы реакции протонирования-депротонирования аммиачного азота ($pK_a = 9,25$) установлена взаимосвязь между количествами щелочи, дозируемой в питающий раствор ($\Delta n_f^{OH^-}$), и извлекаемого из него NH_3 ($-\Delta n_f^{NH_3}$); кислоты, дозируемой в принимающий раствор ($\Delta n_s^{H^+}$) и NH_3 , превратившегося в NH_4^+ ($n_s^{NH_4^+}$) в заданный интервал времени. Для условий проведения эксперимента:

$$\Delta n_s^{H^+} = \frac{\Delta n_f^{OH^-}}{0,47} = n_s^{NH_4^+} = -\Delta n_f^{NH_3} \quad (2)$$

Уравнение (2) является основой для предложенного альтернативного способа оценки массообменных характеристик ПВМ в составе ЖЖМК по значениям $\Delta n_s^{H^+}$ вместо применяемых в настоящее время оценок по $n_s^{NH_4^+}$ или $-\Delta n_f^{NH_3}$. Кроме того, оно позволяет оценить потери NH_3 из-за его эмиссии в атмосферу, например, по разности $-\Delta n_f^{NH_3} - \Delta n_s^{H^+}$. Предложены уравнения (3), (4) для расчета плотности потока и общего коэффициента массопереноса NH_3 через ПВМ, которые учитывают изменение объемов принимающего и питающего растворов вследствие дозирования в них кислоты и щелочи:

$$j^{NH_3} = \frac{dn_s^{H^+}}{dt} \cdot \frac{1}{S} = \frac{d(C_s^{H^+} W_a)}{dt} \cdot \frac{1}{S} \quad (3)$$

$$k = \frac{dn_s^{H^+}}{dt} \cdot \frac{1}{S C_f^{NH_3}} \quad (4)$$

где $C_s^{H^+}$ и W_a – концентрация и объем кислоты, дозированной к моменту времени t ; $C_f^{NH_3}$ – концентрация аммиака в питающем растворе, определяемая по известному уравнению: $C_f^{NH_3} = \frac{C_f^{TAN}}{1 + 10^{pK_a - pH}}$.

В соответствии со сложившимися теоретическими представлениями, значения k , рассчитанные по уравнению (4), не зависят от концентрации аммиака в питающем

растворе (рис.2). В то же время применение общеупотребительного в настоящее время уравнения (5) дает ложное представление о наличии такой зависимости.

$$k = \frac{W_f}{S t} \ln \frac{C_{f0}^{NH_3}}{C_f^{NH_3}} \quad (5)$$

Индекс 0 обозначает концентрацию NH_3 в питающем растворе перед началом эксперимента.

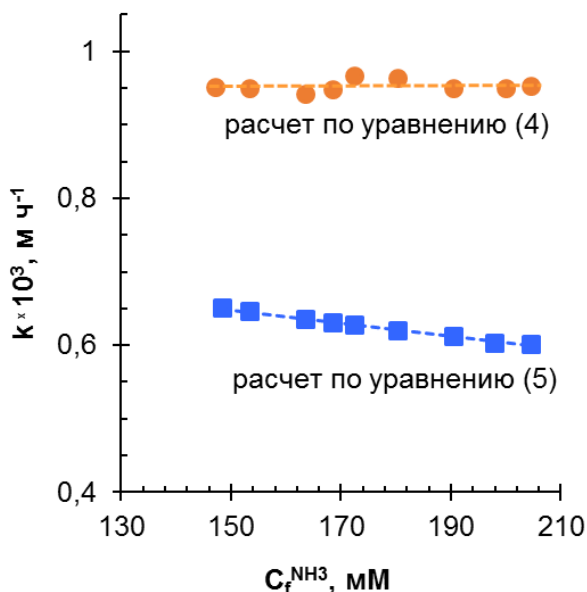


Рисунок 2 – Зависимости общего коэффициента массопереноса NH_3 через мембрану PSF2, разделяющую растворы NH_4Cl и HCl , от концентрации аммиака в питающем растворе

Показано, что во всех экспериментах изменения объемов воды в питающем и принимающем растворах не превышают ошибки измерений, равной $0,2 \text{ см}^3 \text{ ч}^{-1}$. При максимальной из исследованных концентрации NH_4Cl в питающем растворе значения j^{NH_3} равны: 190 ± 5 (PSF1), 195 ± 5 (PSF2), 15 ± 3 (PSF3) и 11 ± 3 (PSF4) ммоль м⁻²ч⁻¹. При той же концентрации KCl значения j^K на 2-3 порядка меньше: $0,03 \pm 0,02$ (PSF1), $1,25 \pm 0,02$ (PSF2), $0,01 \pm 0,02$ (PSF3) и $0,02 \pm 0,02$ (PSF4) ммоль м⁻²ч⁻¹. Эти данные хорошо согласуются с количеством примесей (K^+ , Cl^- или HPO_4^{2-}) в принимающем растворе после окончания эксперимента. Они составляют $<0,5\%$ (PSF1, PSF3, PSF4) и $<3,0\%$ (PSF2).

Мембраны PSF1 и PSF2 демонстрируют высокие значения k (около $1,0 \pm 0,1 \times 10^{-3} \text{ м}^2 \text{ ч}^{-1}$), которые сравнимы (рис. 3) с лучшими (по литературным данным) значениями, достигнутыми для ПБМ из поли(4-метил-1-пентена). В условиях проведения экспериментов их массообменные характеристики остаются стабильными в течение 72-часовой эксплуатации в различных питающих и принимающих растворах (рис.4). Это свидетельствует об отсутствии существенной деградации ПБМ, которую можно было бы ожидать вследствие пластификации полимера. В то же время массообменные характеристики PSF3 и PSF4 оказываются на порядок хуже в сравнении с PSF1 и PSF2 (рис.3).

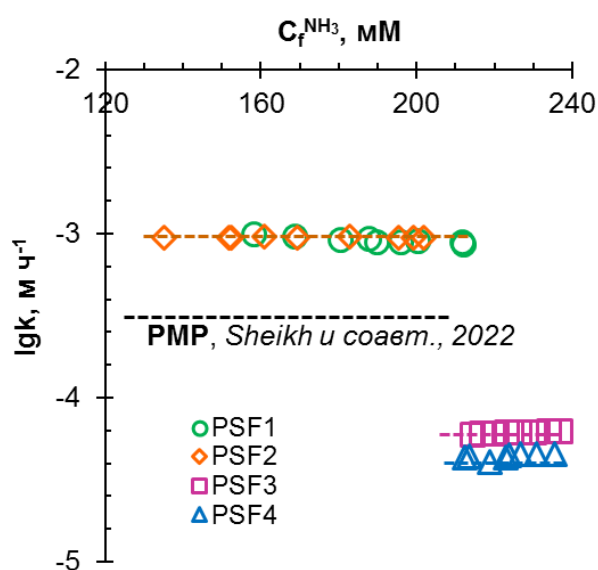


Рисунок 3 – Зависимость общего коэффициента массопереноса NH_3 в исследуемых ПБМ от его концентрации в питающем растворе NH_4Cl . Принимающий раствор содержал HCl

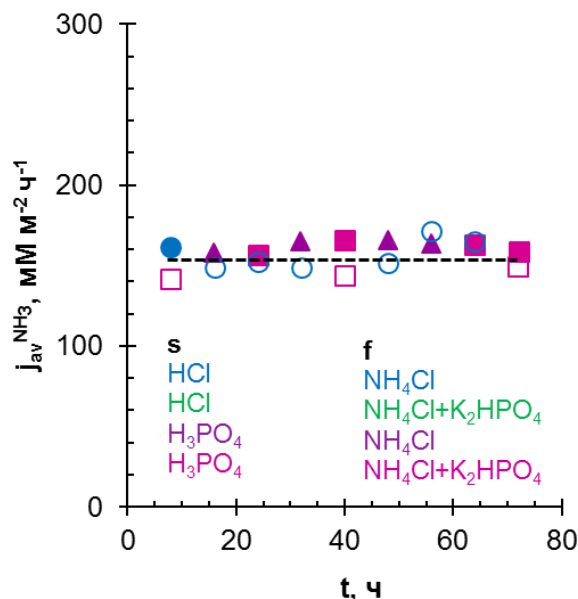


Рисунок 4 – Усредненные плотности потоков NH_3 через мембрану PSF1, полученные при разных сочетаниях электролитов в питающем и принимающем растворах, замена которых производилась каждые 8 часов

Установлено, что все исследуемые ПБМ изготовлены из материалов, которые имеют идентичный химический состав. Их внешняя поверхность (скин-слой) демонстрирует характерную периодичность полимерной структуры около $1,4 \pm 0,1$ нм и высокие контактные углы смачивания: $103^\circ \pm 2$ (PSF1), $99^\circ \pm 2$ (PSF2), $114^\circ \pm 2$ (PSF3) и $107^\circ \pm 2$ (PSF4). Эти данные косвенно указывают на наличие плотных скин-слоев с небольшим количеством дефектов, что обеспечивает высокую селективность всех образцов к NH_3 в сравнении с нелетучими гидратированными ионами, содержащимися в питающем растворе. Решающую роль в различиях массообменных характеристик мембран, по-видимому, играет суммарная протяженность скин-слоя и переходного слоя в сечении стенок ПБМ. Она равна: ~ 300 нм (PSF1), ~ 160 нм (PSF2), ~ 1300 нм (PSF3) и >2000 нм (PSF4).

Четвертая глава посвящена выбору катионообменных и биполярных мембран для электродиализной безреагентной коррекции pH в щелочном контуре ЖЖМК и выявлению токовых режимов, обеспечивающих минимальный углеродный след при эксплуатации БМЭД в комбинации с ЖЖМК.

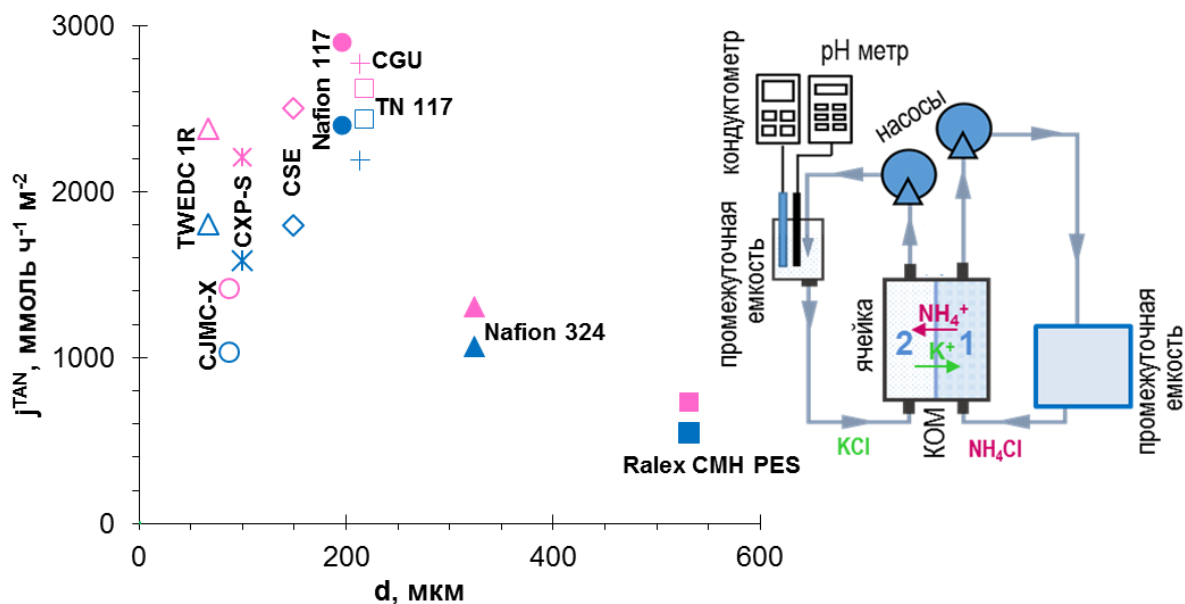


Рисунок 5 – Плотность потока аммиачного азота в зависимости от толщины набухших КОМ. Раствор NH_4Cl имел $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$ (розовые маркеры) и $\text{pH } 9,2 \pm 0,2$ (голубые маркеры)

Взаимодиффузия катионов K^+ и аммиачного азота через катионообменные мембраны Ralex CMH PES (MEGA a.s., Чехия), Nafion 324 и Nafion 117 (Chemours, DuPont, США), TN117 (Thinkru, Китай), CJMC-X (Hefei Chemjoy, Китай) и TWEDC 1R (Shandong Tianwei, Китай) CGU, CSE, CXP-S (ASTOM, Япония), была исследована без наложения электрического поля (вкладка на рис. 5) в условиях, имитирующих лабораторный БМЭД с двухкамерной элементарной ячейкой, образованной чередующимися КОМ и БПМ (вкладка на рис. 6). Через «кислотную» камеру (обозначена индексом 1) прокачивался 410 мМ раствор KCl с $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$; через «щелочную» камеру – 410 мМ раствор NH_4Cl с $\text{pH } 5,0 \pm 0,2$ (весь аммиачный азот находится в форме катионов NH_4^+) и $9,2 \pm 0,2$ (соотношение мольных долей $\text{NH}_4^+ : \text{NH}_3 = 0,64 : 0,36$). Рабочая площадь мембран равнялась $2,7 \times 2,7 \text{ см}^2$; скорости прокачки растворов в обеих камерах составляли $0,4 \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$.

Установлено, что аммиачный азот переносится через КОМ 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 накопление NH_4^+ в контуре «кислотной камеры». Снижению потерь аммиачного азота способствует увеличение толщины КОМ (рис.5). Гетерогенная мембрана Ralex CMH PES обеспечивает минимальные потери.

Получены вольтамперные характеристики (ВАХ) биполярных мембран китайских производителей TWEDBp-1 (Shandong Tianwei Membrane technology Co., Ltd.), CJBPM-1, CJBPM-2 (Hefei ChemJOY Polymer Materials Co., Ltd.), SYBPM-1 (Anhui Zhongke Xinyang Membrane Technology Co., Ltd.), а также биполярной мембраны Neosepta Bp-1 (Astom, Япония). Параллельно измерены значения pH на выходах из щелочной (1) и кислотной (2) камер БМЭД. Через кислотную камеру прокачивался $410 \pm 2 \text{ мМ}$ раствор KCl с начальным $\text{pH } 5,12 \pm 0,20$. Через щелочную камеру – растворы, имитирующие питающий раствор ЖЖМК и содержащие $410 \pm 2 \text{ мМ}$ KCl с $\text{pH } 5,12 \pm 0,20$ или NH_4Cl с $\text{pH } 4,77 \pm 0,06$, а также $410 \pm 2 \text{ мМ}$ NH_4Cl и $20 \pm 2 \text{ мМ}$ $\text{K}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ с начальным $\text{pH } 4,69 \pm 0,02$. С

использованием этих данных выявлены БПМ с наименьшими значениями критических плотностей токов (i_{cr}), 1,5 (Neosepta Вр-1) и 1,6 (TWEDBr-1) мА см^{-2} , превышение которых обеспечивает интенсивную безреагентную генерацию H^+ , OH^- ионов. Показано, что состав питающего раствора не оказывает существенного влияния на значения i_{cr} и соответствующих им скачков потенциала (рис.6), а также на интенсивность генерации H^+ , OH^- ионов. Результатом реакции $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ в щелочной камере БМЭД является накопление аммиака, который подлежит извлечению в ЖЖМК. Прокачивание питающего раствора через щелочную камеру в 4-5 раз снижает удельные энергозатраты от применения БМЭД в сравнении с общепринятым способом его прокачки через кислотную камеру.

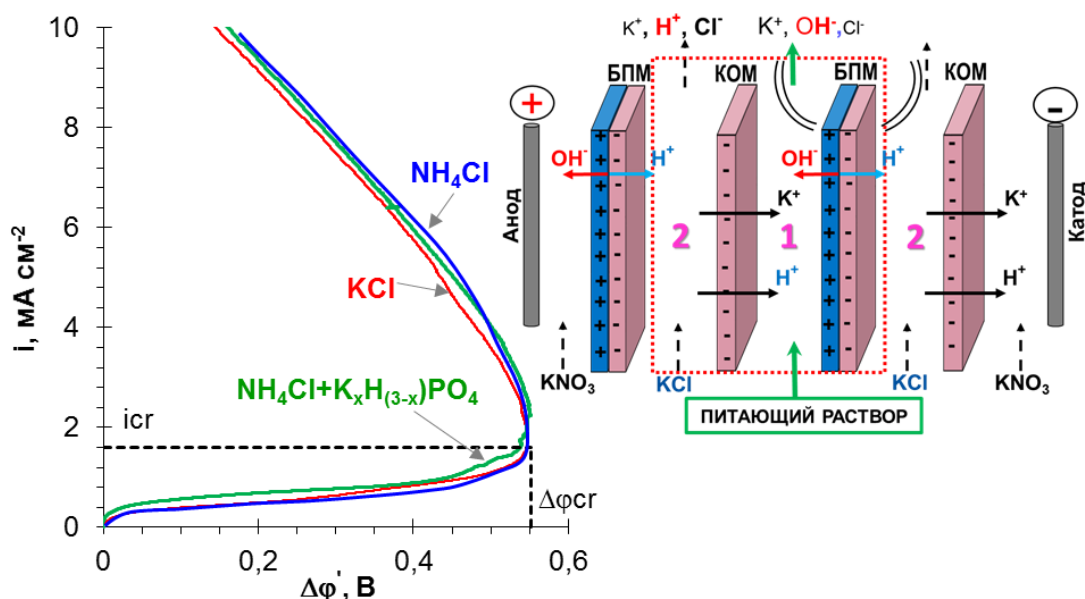
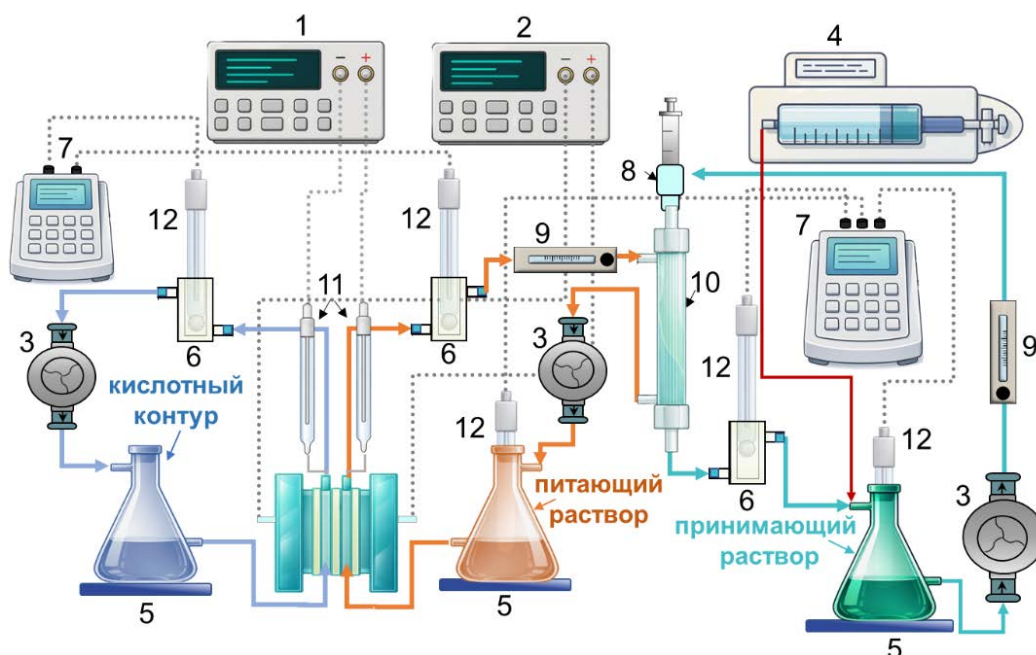


Рисунок 6 – ВАХ биполярной мембраны TWEDBr-1, полученные при прокачке питающих растворов KCl, NH_4Cl , $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ через камеру 1

Схема разработанной комбинированной установки ЖЖМК + БМЭД представлена на рис.7. Мембранный пакет БМЭД состоял из мембран RALEX CMH PES и TWEDBr-1 или Neosepta Вр-1. ЖЖМК содержал пучок мембран PSF2. В кислотном контуре БМЭД изначально находился 410 мМ раствор KCl с $\text{pH } 5,2 \pm 0,2$. Принимающий раствор ЖЖМК изначально содержал 1,00 мМ HCl. Значение $\text{pH } 3,0 \pm 0,1$ в нем поддерживалось непрерывным дозированием 400 мМ раствора HCl. Питающий раствор ($\text{pH } 9,2 \pm 0,1$) изначально содержал 410 мМ NH_4Cl и циркулировал через ЖЖМК и щелочную камеру БМЭД, постепенно обогащаясь ионами K^+ , которые переносились через мембрану RALEX CMH PES из кислотной камеры БМЭД. Эксперименты проводили в течение 5 часов при плотностях токов от 2 до 12 мА см^{-2} .



1–вольтметр, 2–источник тока, 3– насос, 4– дозатор кислоты, 5– промежуточные емкости с мешалками, 6– проточные ячейки с комбинированными электродами для измерения pH, 7– pH метр, 8– пробоотборник, 9–ротаметры, 10– мембранный контактор, 11 – полярирующие платиновые электроды, 12 – Ag/AgCl электроды

Рисунок 7 – Схема установки для осуществления процесса ЖЖМК+БМЭД

Показано (рис. 8), что количество аммиачного азота в принимающем растворе, $n_s^{\text{NH}_4^+}$, увеличивается по мере снижения плотности тока в БМЭД и достигает максимальных значений при 2 mA cm^{-2} . Этой же плотности тока соответствуют минимальные удельные энергозатраты в расчете на 1 кг извлеченного аммиачного азота (SEC). При $i > 6 \text{ mA cm}^{-2}$ применение Neosepta Bp-1 становится менее эффективным в сравнении с TWEDBP-1. Наблюдаемое поведение мембранных систем вызвано переносом H^+ из кислотной камеры БМЭД в щелочную и переносом аммиачного азота из щелочной камеры в кислотную. Аналогичные данные получены с питающим раствором $410 \pm 2 \text{ mM NH}_4\text{Cl}$ и $20 \pm 2 \text{ mM K}_2\text{HPO}_4$.

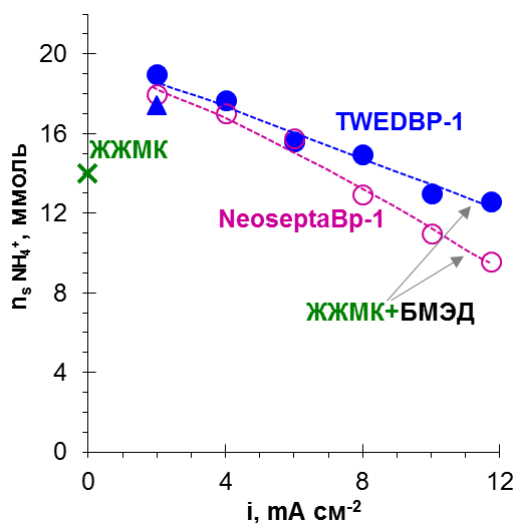


Рисунок 8 – ЖЖМК+БМЭД: количество аммиака, извлекаемого из питающего раствора NH_4Cl (круги) или $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$ (треугольник) от плотности тока, задаваемой в БМЭД

В пятой главе обобщены результаты изучения факторов, влияющих на эффективность электродиализного извлечения фосфатов из ретентатов ЖЖМК+БМЭД или БМЭД, апробированы способы снижения углеродного следа от применения ЭД, а также даны предварительные экологические оценки предложенного комбинированного мембранного процесса ЖЖМК+БМЭД+ЭД.

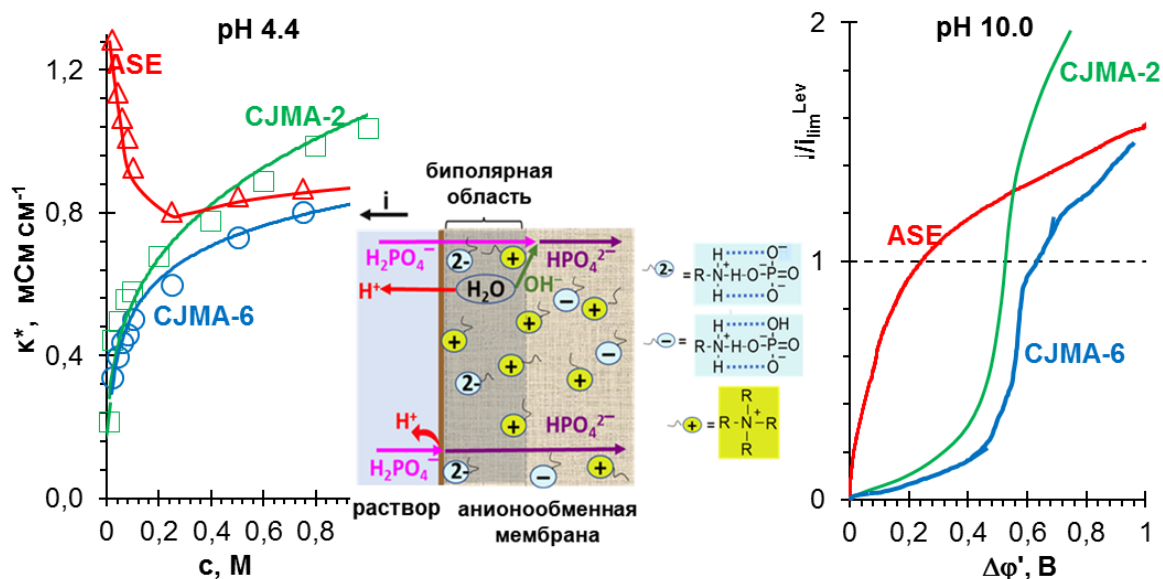


Рисунок 9 – Схема формирования «связанных» частиц между первичными и вторичными аминами АОМ и фосфатами и вызванные этим эффект снижения удельной электропроводности (слева) и изменение формы ВАХ, обусловленное интенсификацией генерации H^+ , OH^- ионов (справа) мембранами CJMA-2 и CJMA-6 в сравнении с мембраной ASE, содержащей четвертичные аммониевые основания

Систематическое исследование химического состава и структуры анионообменных мембран CJMA-2, CJMA-3, CJMA-6 (ChemJoy, Китай), ASE (Astom, Япония), RALEX AMH PES (Mega, Чехия), а также сравнение их транспортных и электрохимических характеристик в растворах, которые содержали от 20 до 1000 мМ NaCl, $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ или $K_xH_{(3-x)}PO_4$ и имели pH от $4,4 \pm 0,2$ до $10 \pm 0,2$, позволило выявить не описанный ранее эффект. Первичные и /или вторичные амины, являющиеся слабоосновными фиксированными группами CJMA-2 и CJMA-6, формируют «связанные частицы» с фосфатами благодаря водородным связям и донорно-акцепторным взаимодействиям (рис.9а). Потеря обменной емкости и формирование биполярного перехода между отрицательно заряженными «связанными частицами» и положительно заряженными сильноосновными фиксированными группами АОМ – четвертичными аммониевыми основаниями – вызывает ряд негативных явлений. Среди них: резкое уменьшение удельной электропроводности с разбавлением фосфатсодержащих растворов, изменение формы ВАХ, вызванное более интенсивной генерацией H^+ , OH^- в сравнении с мембранами ASE, CJMA-3 и RALEX AMH PES (рис.9б), которые содержат только сильноосновные фиксированные группы. Формирование «связанных частиц» усиливается при длительном воздействии электрического поля, если питающий

раствор имеет $pH > 6$, вызывая увеличение SEC и снижение выходов по току при ЭД переработке фосфатсодержащих растворов.

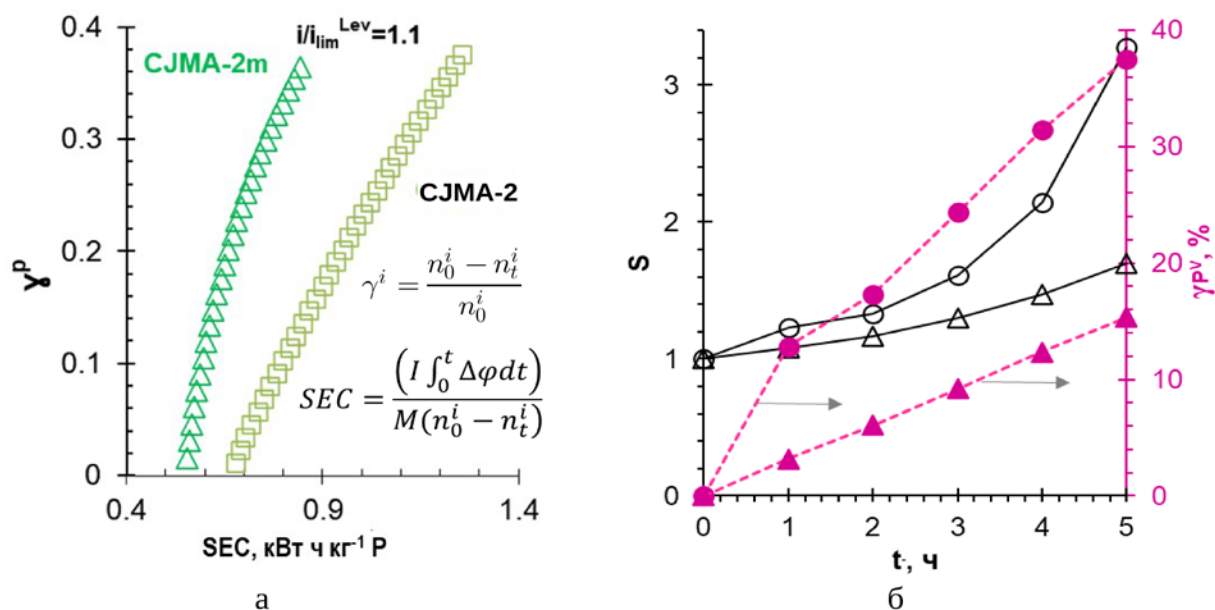


Рисунок 10 – Степень извлечения фосфатов в зависимости от удельных энергозатрат при ЭД переработке Ретентата–рН 4,4 (а), а также степени извлечения фосфатов и коэффициента их накопления в КО от длительности ЭД переработки Ретентата–рН 2,0 при плотностях тока 10 (треугольники) и 30 (круги) $mA \cdot cm^{-2}$ (б)

Полученные знания применены для выбора АОМ при ЭД переработке ретентата сопряженных контуров питающего (ЖЖМК) и щелочного (БМЭД) раствора (Ретентат–рН 4,4 и Ретентат–рН 9,3), а также ретентата БМЭД, если имитат сточной воды прокачивается через кислотный контур (ретентат рН-2,0). Ретентаты с рН 4,4 и 9,3 содержали 20 мМ фосфатов, а ретентат с рН 2,0 содержал 14 мМ фосфатов. Ретентаты различались соотношениями ионов Cl^- , K^+ , NH_4^+ . Они прокачивались через камеру обессоливания ЭД лабораторного масштаба со скоростью $0,40 \pm 0,01$ см/с. В случае Ретентата – рН 4,4 мембранный пакет содержал CJMA-2 или CJMA-2m (АОМ) и МК-40 (КОМ). В случае Ретентата–рН 9,3 и Ретентата–рН 2,0 это были RALEX AMH PES (АОМ) и RALEX CMH PES (КОМ).

Показано, что экранирование первичных и вторичных аминогрупп мембраны CJMA-2 от фосфатов путем ее модифицирования бифункциональным полиэлектролитом ПК-22 (мембрана CJMA-2m) способствует снижению в 1,9 раза вклада АОМ в SEC (кВт·ч/кг Р), если осуществлять электродиализ Ретентата–рН 4,4 при $i/i_{lim}^{Lev} \leq 1,1$ (рис.10а). Применение RALEX AMH PES, которая содержит только четвертичные аммониевые основания, обеспечивает приемлемые отношения плотностей потоков извлекаемых хлоридов и фосфатов (25,3-2,5) из Ретентата–рН 9,3 при использовании допредельного токового режима ($i=4$ $mA \cdot cm^{-2}$). Для экспериментов длительностью 5 ч SEC при ЭД обессоливания Ретентата–рН 9,3 составляют 4,07 кВт·ч/кг Р, что примерно в 3,1 раза выше, чем для Ретентата–рН 4,4 (1,31 кВт·ч/кг Р). Для извлечения 40% фосфатов расчетные SEC составляют

соответственно 8,50 и 1,31 кВт·ч/кг Р, различаясь примерно в 6,5 раза. В случае переработки Ретентата–рН 2,0, в котором 58% фосфатов находятся в виде H_3PO_4 , идет извлечение анионов Cl^- из контура КО и накопление в нем P^V в составе $H_xPO_4^{3-x}$. Применение сверхпредельных токовых режимов сопровождается генерацией H^+ , OH^- ионов, которая способствует росту коэффициента накопления фосфатов $S = \frac{n_{PV}^t n_{Cl}^0}{n_{Cl}^t n_{PV}^0}$ (индексы 0 и t обозначают начальный и текущий момент времени), но одновременно приводит к увеличению их переноса в контур концентрирования (рис.10б), то есть увеличению концентрации P^V в очищенном имитате сточной воды.

Эти результаты использованы для предварительной оценки потенциала глобального потепления, измеренного в кг CO_2 -экв (углеродный след), GWP, и предотвращенного потенциала эвтрофикации пресных водоемов, PER (снижение нагрузки фосфора и азота в пересчете на кг Р-экв), нормированных на м³ очищенной воды на каждой из стадий переработки имитатов сточных вод (таблица 1). Оценки сделаны для лучших из выбранных мембран в рамках метода LCA (стандарт ISO 14040/14044) по уравнениям, представленным в публикации Zhang Z. и соавторов (DOI 10.1016/j.resconrec.2026.108969). Они учитывают расход КОН, SEC на осуществление БМЭД или ЭД при оптимальном токовом режиме; а также массу извлеченного аммиачного азота и фосфатов за 5 ч эксперимента на каждой стадии. Для расчетов PER использован коэффициент пересчета, равный 0,138 кг Р-экв/ 1 кг N (по стехиометрическому соотношению Редфилда) ¹. Среднее значение эмиссионного фактора производства электроэнергии в России, EF_{el} , принято равным 0,45 кг CO_2 экв/кВт·ч². Эмиссионный фактор производства сухого КОН, $EF_{KON} = 1,94$ кг CO_2 экв/кг КОН³.

Таблица 1. Результаты предварительной экологической оценки предложенных комбинированных мембранных процессов

	ЖЖМК	ЖЖМК + БМЭД	ЖЖМК + БМЭД + ЭД (Ретентат-рН 4,4)	ЖЖМК + БМЭД + ЭД (Ретентат-рН 9,3)
GWP, кг CO_2 -экв/м³	3,00	0,07	0,26	0,42
PER, кг Р-экв/м³	0,11	0,14	0,47	0,33

Из таблицы 1 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 аммиачного азота ретентата увеличивает PER примерно в 3,4 раза для ретентата с рН 4,4 и в 2,4 раза для ретентата с рН 9,3, то есть существенно снижает опасность эвтрофикации водоемов.

¹ Для предварительного стехиометрического сопоставления N и P без учета лимитирующего биогенного элемента принято соотношение Редфилда N:P = 16:1 (моль/моль): $31/(16 \times 14) = 0,13839 \approx 0,138$ кг Р-экв/кг N. Источники: Redfield A. C. The Biological Control of Chemical Factors in the Environment // American Scientist. 1958. Vol. 46, No. 3. P. 205–221; Goedkoop M. et al. ReCiPe 2008. Report I: Characterisation. Version 1.08. 2013. Разд. 6.6, табл. 6.6.

² Graham E., Fulghum N., Altieri K. Global Electricity Review 2025. Ember, 2025. P. 101: Россия, 2024 г., 449 г CO_2 /кВт·ч; в расчете округлено до 0,45 кг/кВт·ч.

³ City of Winnipeg. South End Plant Process Selection Report. Appendix 7: Emission factors in kg CO_2 -equivalent per unit. 2012. P. 3: КОН, 1,94 кг CO_2 -экв./кг.

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. Однако значения GWP и PER могут измениться при переходе к укрупненным мембранным модулям.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что традиционные методы очистки 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 неоптимальных 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 (pH питающего раствора $9,3 \pm 0,1$; pH 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 позволяет безреагентно поддерживать pH питающего раствора ЖЖМК на уровне $9,2 \pm 0,3$. Эксплуатация БМЭД при плотности тока 2 mA/cm^2 увеличивает на 28% количество извлекаемого NH_3 и снижает почти на 2 порядка

углеродный след в случае применения комбинированного ЖЖМК+БМЭД процесса в сравнении с ЖЖМК процессом.

5. Использование обычного электродиализа для извлечения фосфатов из ретентатов ЖЖМК+БМЭД увеличивает предотвращенный потенциал эвтрофикации очищенных имитатов сточных вод примерно в 3,4 раза при рН ретентата 4,4 и в 2,4 раза при рН 9,3 по сравнению с ЖЖМК+БМЭД за 5 ч каждой стадии. 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 рН 4,4. В целом, полученные результаты показали перспективность разработки комбинированных мембранных процессов ЖЖМК+БМЭД+ЭД, которые позволяют избирательно извлекать аммиачный азот и фосфаты из сточных вод в форме, пригодной для последующего технологического использования, и снижают антропогенную нагрузку сточных вод на окружающую среду.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1. 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, A. Maryasevskaya, K. Kutuzov, D. Lopatin, A. Kozmai, V. Nikonenko, N. Pismenskaya // Journal of Water Process Engineering. – 2026. – Vol. 92. – Art. 110826. – DOI 10.1016/j.jwpre.2026.110826.
2. 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. – DOI 10.17308/kcmf.2026.28/13979.
3. 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** (Брижан), E. Pasechnaya, V. Sarapulova, Y. Wang, C. Jiang, T. Xu, V. Nikonenko // Polymers. – 2023. – Vol. 15, no. 10. – Art. 2288. – DOI 10.3390/polym15102288.
4. 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** (Брижан), D. Butylskii, V. Nikonenko // Membranes. – 2023. – Vol. 13, no. 7. – Art. 647. – DOI 10.3390/membranes13070647.

Материалы конференций

5. Electrochemical characteristics of modified anion-exchange membranes in phosphate containing solutions / **K. V. Solonchenko** (Брижан), O. A. Rybalkina, N. D. Pismenskaya // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: I.T.I.M. 2023 International Conference: conference proceedings, Sochi, Russia, 22–27 May 2023. – Krasnodar, 2023. – P. 284–286.
6. Механизмы переноса ионов в системах ионообменная мембрана/раствор амфолита при электродиализе / Н. Д. Письменская, О. А. Юрченко, **К. В. Солонченко** (Брижан) // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: сборник тезисов докладов : в 7 т., федеральная территория «Сириус», Россия, 7–12 октября 2024 г. – Москва, 2024. – Т. 4. – С. 135.
7. Комбинированный мембранный процесс для селективного извлечения и концентрирования аммония из многокомпонентных фосфат содержащих растворов / Н. Д. Письменская, В. А. Троицкий, **К. В. Солонченко** (Брижан) // Мембраны-2025: тезисы докладов XVI Международной научной конференции, Минск, Республика Беларусь, 15–20 сентября 2025 г. – Минск, 2025. – С. 54–56.
8. An environmentally friendly combined membrane process for the recovery of ammonia nitrogen from fertilizer production wastewater / **K. Brizhan**, N. Pismenskaya // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: I.T.I.M. 2026: 50th Anniversary International Conference: conference proceedings, Sochi, Russia, 24–29 May 2026. – Krasnodar, 2026. – P. 61–63.
9. Approbation of polysulfone hollow fiber membranes for selective recovery of ammonium nitrogen from synthetic pretreated wastewater of pig farms / **K. Brizhan**, V. Sarapulova, V. Troitskiy, N. Pismenskaya // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: I.T.I.M. 2026: 50th Anniversary International Conference: conference proceedings, Sochi, Russia, 24–29 May 2026. – Krasnodar, 2026. – P. 64–65.

10. Mechanisms of ammonium transport in a cation-exchange membrane: diffusion and proton-transfer reaction modeling / A. Gorobchenko, **K. Brizhan**, S. Mareev, V. Nikonenko // Ion Transport in Organic and Inorganic Membranes: I.T.I.M. 2026: 50th Anniversary International Conference: conference proceedings, Sochi, Russia, 24–29 May 2026. – Krasnodar, 2026. – P. 105–107.

11. Письменская, Н. Д. Получение чистых аммонийных солей из сточных вод с использованием жидкостно-жидкостного мембранного контактора / Н. Д. Письменская, **К. В. Брижан**, В. В. Никоненко // Фундаментальные и прикладные проблемы ионики твердого тела: труды 18-й конференции с международным участием, Черноголовка, 21–27 июня 2026 г. – Черноголовка, 2026.

*Автор выражает глубокую признательность д.х.н. профессору **Никоненко В.В.** за постоянное внимание к работе и полезные дискуссии при интерпретации данных. Автор также благодарит **Бутыльского Д.Ю.**, **Мареева С.А.** и **Мороза И.А.** за помощь в разработке отдельных мембранных модулей и лабораторной комбинированной установки, **Чупрынину Д.А.** за аналитическое сопровождение экспериментов по извлечению аммиачного азота и фосфатов из многокомпонентных растворов, **Пономарь М.А.** за определение транспортных характеристик катионообменных мембран, а также **Юрченко О.А.** за наставничество при проведении экспериментов.*

Брижан Ксения Владимировна

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать «20» октября 2026 г.
Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Уч.-изд. л. 1,3. Тираж 100 экз. Заказ № 6600.6
Издательско-полиграфический центр
Кубанского государственного университета
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

