

*На правах рукописи*



**Рыбалкина Олеся Алексеевна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО  
ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФОСФАТОВ ИЗ  
СТОЧНЫХ ВОД**

**1.5.15 - экология (химические науки)**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар  
2022

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

Научный руководитель: **Письменная Наталья Дмитриевна**  
доктор химических наук, профессор кафедры физической химии,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кубанский государственный университет» (КубГУ)

Официальные оппоненты: **Нифталиев Сабухи Ильич-оглы**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической химии и химической технологии,  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Воронежский государственный университет инженерных технологий" (ВГУИТ)

**Грушевенко Евгения Александровна**  
кандидат химических наук, 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)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук» (ИОНХ РАН)

Защита диссертации состоится «22» декабря 2022 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 <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВО «КубГУ» <http://www.kubsu.ru>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с указанием контактных данных, заверенные печатью организации, прошу направлять по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, Ученому секретарю диссертационного совета 24.2.320.05 Киселевой Наталии Владимировне.

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Н.В. Киселёва

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Фосфатные группы являются неотъемлемой частью РНК и ДНК, играют важную роль в синтезе ряда биологически активных веществ, а также энергетическом обмене всех живых организмов. Фосфаты, которые содержат  $P^V$  и являются нутриентами, входят в состав основных сельскохозяйственных удобрений, мировое производство которых к 2024 г может достичь 203.5 млн. т. Кроме того, они являются неотъемлемой частью моющих средств, используются в медицине, пищевой промышленности и при производстве пестицидов. Благодаря высокой востребованности фосфатов в последние годы сложилась парадоксальная ситуация. С одной стороны, природные запасы фосфатов неуклонно сокращаются, потому что населению требуется все больше этих веществ. С другой стороны, концентрация фосфатов в техногенных и антропогенных сточных водах, а также отходах животноводства постоянно нарастает; количество источников фосфатсодержащих стоков увеличивается. Результатом этого процесса является эвтрофикация водоемов. Она сопровождается снижением содержания растворенного кислорода, появлением в воде выделяющих токсины цианобактерий и сине-зеленых водорослей, сокращением биоразнообразия водоемов и ростом экологического стресса окружающей среды.

Комплексным решением перечисленных выше проблем может стать переход к экономике замкнутых циклов фосфатов. Организация таких циклов предполагает использование анаэробного сбраживания отходов для биохимической трансформации органических фосфатов в неорганические, последующее их извлечение и концентрирование для возврата в производство.

Весьма перспективными для создания замкнутых циклов по фосфатам представляются мембранные процессы с применением ионообменных мембран, в том числе биореакторы, диализ, электродиализ и мембранная емкостная деионизация. Такие процессы характеризуются высокой экологической целесообразностью, поскольку отличаются более низким потреблением химических реагентов и меньшими вторичными выбросами по сравнению с традиционно применяемыми биохимическими и реагентными методами (осаждение струвита, коагуляция и др.). Электродиализ (ЭД) выделяется среди других мембранных процессов тем, что он является единственным методом, который позволяет одновременно обеспечить селективное извлечение фосфатов из разбавленных многокомпонентных растворов и их концентрирование до коммерчески приемлемых значений. Вместе с тем, многие исследователи (Monetti J., Wang X., Liu R., Bernardes A. и др.) отмечают высокую энергоемкость, низкие выходы по току и быструю деградацию мембран при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов. Эти недостатки препятствуют более широкому внедрению ЭД для инженерной защиты окружающей среды.

На возможные отличия механизма переноса анионов ортофосфорной кислоты через анионообменные мембраны (АОМ) от известных механизмов переноса сильных электролитов (например, NaCl) указывают исследования, выполненные группами Bernardes A., Pérez-Herranz V. и Wessling M. В частности, это необычная форма вольтамперных характеристик (ВАХ) и хронопотенциограмм (ХП) в

фосфатсодержащих растворах. Вместе с тем до сих пор распространенной точкой зрения, вытекающей из аналогии с ЭД сильных электролитов, является предположение (Mehta С.М., Shi L.), что основной причиной снижения выходов по току являются стерические затруднения при переносе сильно гидратированных фосфатов. Причины быстрой деградации АОМ практически не обсуждаются.

Анализ состояния современных исследований показывает, что извлечение и концентрирование фосфатов из сточных вод является чрезвычайно актуальной задачей. Применение электродиализа позволяет внести значительный вклад в решение данной экологической задачи, но недостаточное понимание физико-химических аспектов ЭД не дает возможности достичь на современном этапе всех его потенциальных преимуществ, что существенно тормозит практическое применение данного метода.

Работа выполнена в рамках проектов РФФИ (№ 20-38-90054) и РНФ (№ 17-19-01486 и № 21-19-00087) с использованием научного оборудования ЦКП “Эколого-аналитический центр” Кубанского государственного университета.

**Цель работы** – изучение физико-химических аспектов электродиализного извлечения и концентрирования соединений пятивалентного фосфора из разбавленных сточных вод с использованием анионообменных мембран.

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

1. Разработать методику исследования переноса анионов ортофосфорной кислоты в системах с ионообменными мембранами при электродиализе водных фосфатсодержащих растворов.

2. Выявить механизмы переноса анионов ортофосфорной кислоты в анионообменных мембранах в наложенном электрическом поле.

3. Исследовать характеристики электродиализной переработки фосфатсодержащих растворов и предложить способы ее совершенствования для снижения антропогенного и техногенного воздействия фосфатов на окружающую среду.

4. Установить причины деградации анионообменных мембран и найти решения для увеличения жизненного цикла мембранных пакетов, используемых при электродиализном извлечении и концентрировании фосфатов из разбавленных сточных вод.

#### **Научная новизна.**

Предложен способ оценки эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов ортофосфорной кислоты, а также продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах при электродиализном извлечении фосфатов из разбавленных водных растворов.

Обнаружено явление депротонирования аниона ортофосфорной кислоты при вхождении в анионообменную мембрану при ЭД разбавленных фосфатсодержащих растворов, обусловленное доннановским исключением протона в обедненный раствор и вызывающее увеличение электрического заряда переносимого через мембрану аниона.

Установлено, что усиление генерации протонов при электродиализе фосфатсодержащих разбавленных водных растворов приводит к ослаблению электроконвекции по сравнению с растворами сильных электролитов.

#### **Практическая значимость.**

Найдены оптимальные токовые режимы и способ определения эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов ортофосфорной кислоты и продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах, а также предпочтительные значения pH перерабатываемых растворов для обеспечения высоких выходов по току при осуществлении ЭД в постоянном электрическом поле.

Определены значения частоты и скважности пульсирующего электрического поля, позволяющие значительно снизить энергозатраты на ЭД извлечение фосфатов и уменьшить осадкообразование при переработке многокомпонентных растворов, содержащих катионы кальция и магния.

Показана возможность длительного использования гетерогенных мембран МА-41П в ЭД фосфатсодержащих растворов, в меньшей степени подвергающихся изменению геометрических параметров и деструкции по сравнению с гомогенными мембранами (ASE, AMX, AMX-Sb, CJMA-3).

#### **Основные положения, представляемые к защите:**

1. Оценка экологической целесообразности и эффективности методов извлечения фосфатов для предотвращения антропогенного и техногенного воздействия на окружающую среду.

2. Алгоритм оценки механизмов переноса анионов ортофосфорной кислоты в ЭД аппаратах и их влияния на выходы по току и другие характеристики процессов извлечения фосфатов из разбавленных растворов и их концентрирования.

3. Результаты экспериментальных исследований физико-химических аспектов функционирования анионообменных мембран в фосфатсодержащих растворах и выявленные механизмы переноса анионов амфолитов в мембранных системах, находящихся в электрическом поле.

4. Приемы повышения выходов по току и снижения энергозатрат для электродиализного извлечения и одновременного концентрирования фосфатов из разбавленных водных растворов.

**Личный вклад соискателя.** Соискателем обобщены литературные данные о воздействии фосфатов на окружающую среду и способах их извлечения из сточных вод, выполнены экспериментальные исследования по изучению закономерностей электродиализного извлечения фосфатов из разбавленных водных растворов. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, систематизация результатов исследования и оформление публикаций выполнены совместно с научным руководителем.

**Степень достоверности результатов проведенных исследований.** Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов работы подтверждается использованием современных методов исследования: вольтамперометрии, хронопотенциометрии, совмещенной с оптической визуализацией электроконвективных течений, электрохимической импедансной спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии 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: «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2017-2021); «Membrane and Electromembrane Processes – MELPRO’2018» (Прага, Чехия, 2018); XIV Всероссийской научной конференции (с международным участием) Мембраны-2019 (Сочи, Россия, 2019); «6th International Scientific Conference on pervaporation, vapor permeation, gas separation and membrane distillation» (Торунь, Польша, 2019); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН’2021» (Воронеж, Россия, 2021), 14th International Symposium on Electrokinetics – ELKIN’2022 (Тель-Авив, Израиль, 2022).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, в том числе 8 статей, включенных в перечень ВАК РФ, 10 тезисов докладов на международных и российских конференциях.

**Структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Материал работы изложен на 197 страницах машинописного текста, включая 75 рисунков, 20 таблиц, список литературных источников из 271 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

**В первой главе** рассмотрены природные, антропогенные и техногенные источники  $P^V$ ; классы опасности фосфатов и их производных, а также степень воздействия этих веществ на окружающую среду. Проанализированы достоинства и недостатки традиционных методов извлечения соединений  $P^V$  из различных сточных вод. Представлена современная концепция циркуляционной экономики нутриентов, основой которой являются мембранные и комбинированные технологии. Показаны преимущества применения ЭД на финишной стадии извлечения и концентрирования фосфатов; а также недостатки этого метода, сдерживающие его применение в очистных сооружениях.

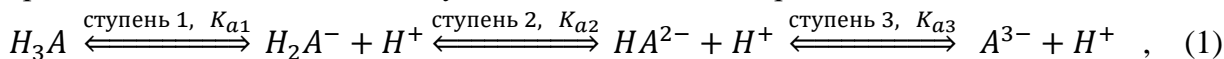
На основе анализа научно-технической литературы проведено обоснование выбора объектов, целей, задач и методов исследования.

**Во второй главе** представлены объекты исследований и их базовые характеристики; описаны используемые экспериментальные методики.

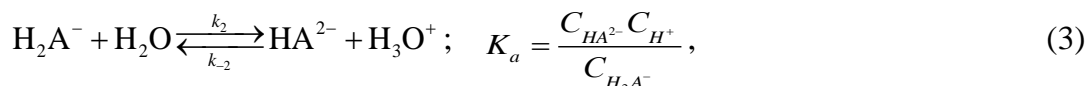
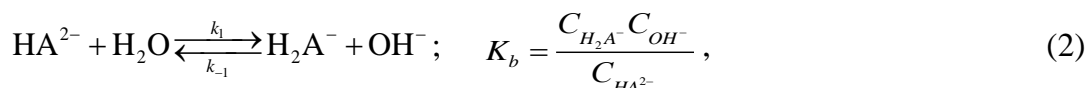
Исследования проводили с гомогенными или гетерогенными АОМ отечественных (МА-41, МА-41П, ОАО «Щекиноазот», Россия) и зарубежных (АМХ, АМХ-Sb, АХ, Astom, Япония; CJMA-3, ChemJoi Ltd, Китай; Fuji Type-X, Fujifilm Corporation, Германия) производителей, отличающихся по способу изготовления, химическому составу ионообменной матрицы и фиксированных групп, толщине, фазовой структуре, морфологии и геометрии поверхности.

Эксперименты осуществляли в 0.02 М растворах NaCl (pH 5.5); солей винной, лимонной и ортофосфорной кислоты: NaHT (3.7), NaH<sub>2</sub>Cit (pH 4.0), Na<sub>x</sub>H<sub>(3-x)</sub>PO<sub>4</sub> (pH 4.6, 7.3, 9.0), а также многокомпонентном растворе, приготовленном из 0.045 М NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0.020 М KCl, 0.045 М KOH, 0.028 CaCl<sub>2</sub>, 0.012 М MgCl<sub>2</sub> (pH 6.0).

Проанализировали структуры исследуемых многоосновных кислот и их солей; реакции, в которые вступают эти вещества с водой и рассчитали константы скоростей реакций протонирования и депротонирования. Общий вид реакций, в которые трехосновная кислота H<sub>3</sub>A вступает с водой, можно представить схемой:



где A – кислотный остаток, K<sub>ai</sub> – константа диссоциации кислоты по первой (i = 1), второй (i = 2) и третьей (i = 3) ступеням. Каждая из ступеней включает в себя реакции протонирования и депротонирования кислотных остатков. Например, на второй ступени ионизации это:



где k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> и k<sub>-1</sub>, k<sub>-2</sub> – кинетические константы скорости прямых и обратных реакций протонирования и депротонирования, соответственно; H<sub>2</sub>A<sup>-</sup>, HA<sup>2-</sup>, A<sup>3-</sup> – это одно-, двух- и трех-зарядные анионы кислоты. Распределение форм протонирования-депротонирования многоосновной кислоты в зависимости от pH водного раствора приведено на рисунке 1 на примере ортофосфорной кислоты.

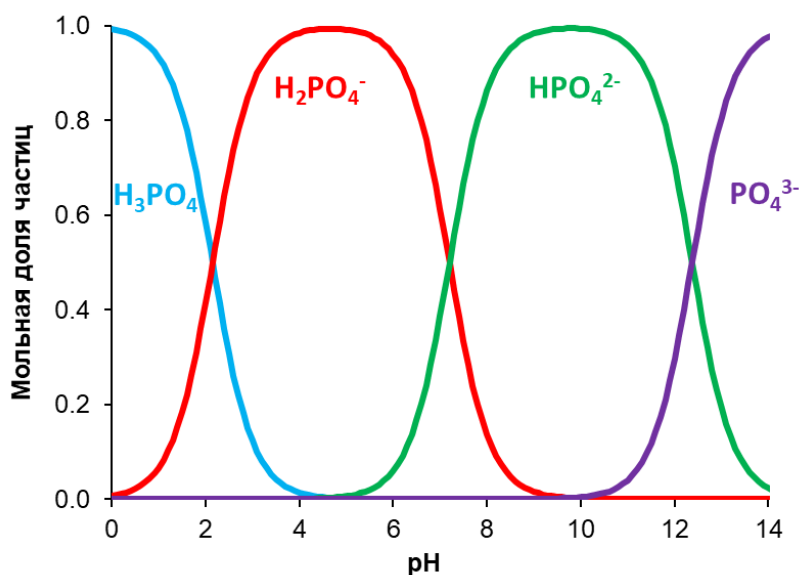


Рисунок 1 – Распределение форм протонирования-депротонирования ортофосфорной кислоты в зависимости от pH водного раствора

Для проведения экспериментальных исследований применили методы сканирующей электронной микроскопии, вольтамперометрии и электрохимической импедансной спектроскопии, а также методики определения диффузионной

проницаемости и электропроводности мембран, оригинальные методики цветовой индикации рН внутреннего раствора влажных образцов мембран и хронопотенциометрии, совмещенной с визуализацией электроконвективных течений.

Особое внимание уделили совершенствованию лабораторной установки для электродиализного обессоливания исследуемых растворов (рисунок 2) и получению с ее помощью зависимостей электропроводности и рН обессоливаемого раствора при ЭД переработке различных растворов. Также была предложена методика оценки чисел переноса и парциальных токов анионов многоосновных кислот в исследуемой анионообменной мембране (АОМ\*) и прилегающем к ней обедненном растворе.

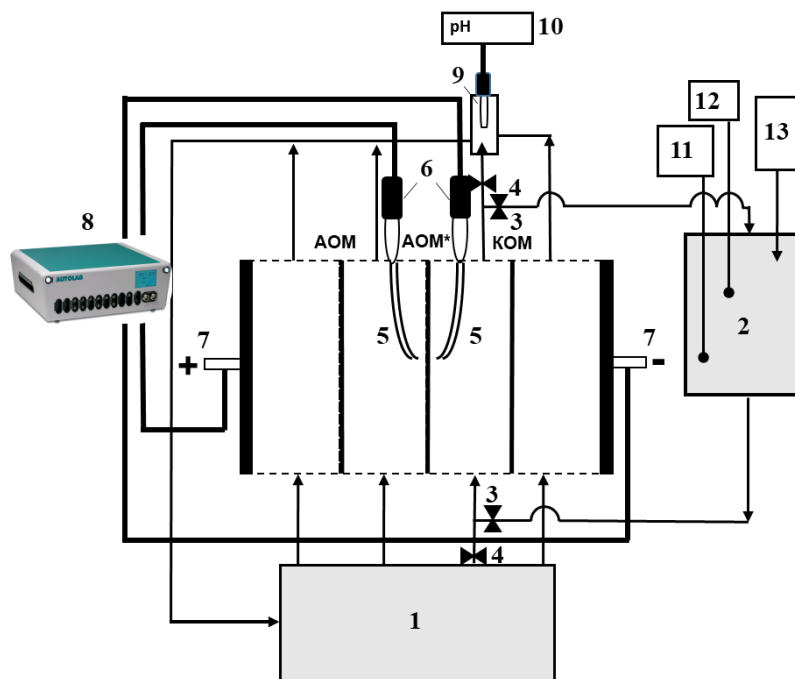


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки: ёмкость с 0.02 М раствором электролита (1); дополнительная ёмкость для определения чисел переноса ионов (2); клапаны (3, 4); капилляры Луггина-Габера (5); измерительные электроды Ag/AgCl (6); поляризующие платиновые электроды (7); комплекс Autolab PGSTAT100 (8); проточная ячейка с комбинированным рН-электродом (9); рН-метр рНМ120 MeterLab (10), подключенный к компьютеру; комбинированный электрод для измерения рН (11), соединенный с рН-метром; кондуктометр (12); устройство титрования (13) для поддержания постоянного значения рН в растворе, циркулирующем через емкость (2); АОМ\* – исследуемая анионообменная мембрана; КОМ, АОМ – вспомогательная катионообменная и анионообменная мембрана

Лабораторная электродиализная ячейка имела межмембранное расстояние 6.6 мм и длину канала обессоливания 20 мм. Эксперименты проводили при средней линейной скорости протока 0.4 см с<sup>-1</sup>. Аналогичную электродиализную ячейку с межмембранным расстоянием 3.2 мм, длиной канала обессоливания 5.3 мм и средней линейной скоростью протока 0.07 см с<sup>-1</sup> использовали для параллельной регистрации хронопотенциограмм и визуализации электроконвективных структур в обедненном слое у поверхности АОМ. Флуоресцирующим агентом служил родамин 6G (RG6),



который диссоциирует в водных растворах с образованием катионов  $R6G^+$  и анионов  $Cl^-$ .

Теоретическое значение толщины диффузионного слоя ( $\delta^{Lev}$ ) и предельной плотности тока ( $i_{lim}^{Lev}$ ) рассчитывали по модифицированному уравнению Левека:

$$i_{lim}^{Lev} = \frac{F}{\delta} \sum_{i=1}^2 \left( 1 - \frac{z_i}{z_A} \right) D_i z_i c_i^0, \quad \delta^{Lev} = 0.68 h \left( \frac{L D_{ter}}{h^2 V_0} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

$$D_{ter} = \left[ \left( 1 + \left| \frac{z_1}{z_A} \right| \right) D_1 N_1 + \left( 1 + \left| \frac{z_2}{z_A} \right| \right) D_2 N_2 \right] \cdot t_A, \quad N_i = \frac{z_i c_i^0}{z_A c_A^0}, \quad (5)$$

где  $D_{ter}$  – коэффициент диффузии тернарного электролита, состоящего из противоионов  $i$  ( $i = 1, 2$ ) и общего катиона  $A$ ,  $D_i$  – коэффициент диффузии противоиона при бесконечном разбавлении;  $c_i^0$  – молярная концентрация противоиона на входе в канал обессоливания;  $N_i$  – эквивалентная доля противоиона в ядре потока,  $z_i$  – электрический заряд иона  $i$ ;  $h$  – межмембранное расстояние;  $V_0$  – средняя линейная скорость протока раствора;  $F$  – постоянная Фарадея.

Эффективные константы скоростей химических реакций (генерации протонов),  $\chi$ , рассчитывали по известному уравнению с использованием значений частот  $f_G$ , найденных в точке максимума арки Герингера на спектрах электрохимического импеданса исследуемых мембранных систем:

$$\chi = \frac{2\pi f_G}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Для оценки эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов фосфорной кислоты и продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах использовали уравнения материального баланса с учетом констант реакций диссоциации фосфорной кислоты по каждой из ступеней. При выводе уравнений считали, что суммарный поток всех частиц, содержащих  $P^V$  в АОМ, определяется выражением:

$$j_{H_2PO_4^-}^s = j_P^{AOM} = j_{H_2PO_4^-}^{AOM} + j_{HPO_4^{2-}}^{AOM} + j_{PO_4^{3-}}^{AOM} = \frac{i_{H_2PO_4^-}^{AOM}}{z_{H_2PO_4^-} F} + \frac{i_{HPO_4^{2-}}^{AOM}}{z_{HPO_4^{2-}} F} + \frac{i_{PO_4^{3-}}^{AOM}}{z_{PO_4^{3-}} F}, \quad (7)$$

где индексы “АОМ” и “s” обозначают анионообменную мембрану и граничащий с ней обедненный раствор. Величину  $j_{H_2PO_4^-}^s$  определяли как:

$$j_{H_2PO_4^-}^s = -\frac{\bar{V}}{S} \frac{dC_{NaH_2PO_4}}{dt}, \quad (8)$$

где  $\bar{V}$  – объем раствора, циркулирующего в тракте обессоливания,  $S$  – рабочая площадь исследуемой АОМ,  $C_{NaH_2PO_4}$  – эквивалентная концентрация электролита в тракте обессоливания ЭД в момент времени  $t$ .

Считалось, что в мембране (и растворе) одновременно присутствуют только две формы ортофосфорной кислоты. С учетом распределения форм протонирования-

депротонирования ортофосфорной кислоты в зависимости от рН (рисунок 1) при рН внутреннего раствора АОМ от 5 до 10 для расчетов применяли уравнения:

$$i_{H_2PO_4^-}^{AOM} = 2Fj_{H_2PO_4^-}^s - i, \quad i_{HPO_4^{2-}}^{AOM} = 2(i - Fj_{H_2PO_4^-}^s). \quad (9)$$

При рН 10.0 – 13.5 использовали уравнения:

$$i_{HPO_4^{2-}}^{AOM} = 2(3Fj_{H_2PO_4^-}^s - i), \quad i_{PO_4^{3-}}^{AOM} = 3(i - 2Fj_{H_2PO_4^-}^s). \quad (10)$$

Цифры 2 и 3 в уравнениях (8) и (9) соответствуют зарядам анионов  $HPO_4^{2-}$  и  $PO_4^{3-}$ .

Концентрацию определяемых форм ортофосфорной кислоты в тракте обессоливания оценивали кондуктометрическим методом по зависимостям  $\kappa=f(t)$  и  $pH=f(t)$  с учетом констант диссоциации кислоты по 1-й, 2-й и 3-й ступеням. Правильность такого определения предварительно проверяли методом «введено-найденно». Эффективные числа переноса ионов в АОМ находили, как  $T_i=i_i/i$ .

**В третьей главе** анализируются экспериментальные данные и их интерпретация с применением современных модельных представлений для выявления механизма переноса различных форм ортофосфорной, а также винной и лимонной многоосновных кислот в системах с анионообменными мембранами.

Генерация ионов  $H^+$ ,  $OH^-$  в случае растворов сильных электролитов (например,  $NaCl$ ) протекает по известному механизму каталитической диссоциации воды (ДВ) с участием фиксированных групп мембран (рисунок 3а) и реализуется в сверхпредельных токовых режимах. Скорость реакции протонирования-депротонирования слабоосновных фиксированных групп и наличие высокой напряженности электрического поля на границе АОМ/обедненный раствор ускоряет эту реакцию на несколько порядков по сравнению с протекающей в объеме раствора.

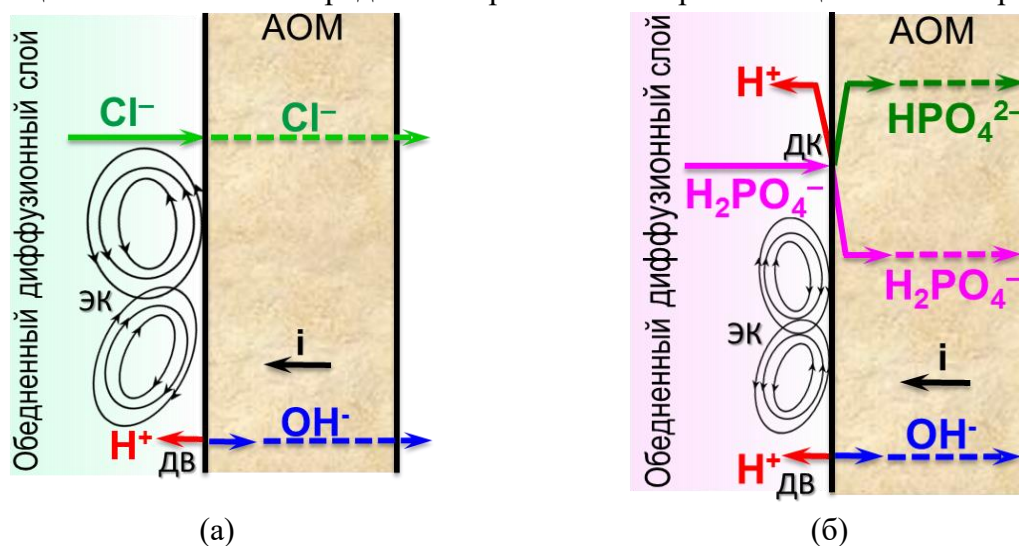


Рисунок 3 – Схема переноса анионов и генерации протонов и ионов гидроксила в системах АОМ/раствор  $NaCl$  (а) и АОМ/раствор  $NaH_2PO_4$  (б): ДВ – «каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп»; ДК – «диссоциация кислоты»; ЭК – электроконвекция

Выявлен механизм (ДК) генерации протонов в электромембранных системах, который снижает выходы по току, и приводит к ослаблению электроконвекции при

электролизной переработке фосфатсодержащих растворов по сравнению с растворами сильных электролитов. Такой механизм имеет место только в случае мембранных систем с растворами, содержащими многоосновные кислоты или их протонсодержащие анионы (рисунок 3б). Под действием электрического поля однозарядные анионы ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) попадают в АОМ и депротонируются в соответствии с реакцией (2), образуя протоны и двухзарядные анионы. Протоны, как коионы, исключаются из АОМ в примембранный разбавленный раствор благодаря эффекту Доннана. Двухзарядные анионы переносятся электрическим полем к противоположной границе АОМ и попадают в прилегающий обогащенный раствор. Чем меньше разница значений  $\text{pK}_a$  для диссоциации кислоты по 2-й и 1-й ступеням ( $\text{pK}_{a2}-\text{pK}_{a1}$ )/2, тем выше мольная доля двухзарядного аниона в АОМ.

С использованием импедансной спектроскопии доказано (рисунок 4), что механизм ДК доминирует при малых плотностях тока – до тех пор, пока АОМ не насыщается двухзарядными (растворы  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , КНТ) или трехзарядными (раствор  $\text{NaH}_2\text{Cit}$ ) анионами. Это насыщение достигается примерно при  $2i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  и  $3i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , соответственно. При более высоких плотностях тока к генерации протонов «подключается» механизм ДВ, причем значения эффективных констант скоростей генерации ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  не отличаются от величин, измеряемых в растворах сильных электролитов.

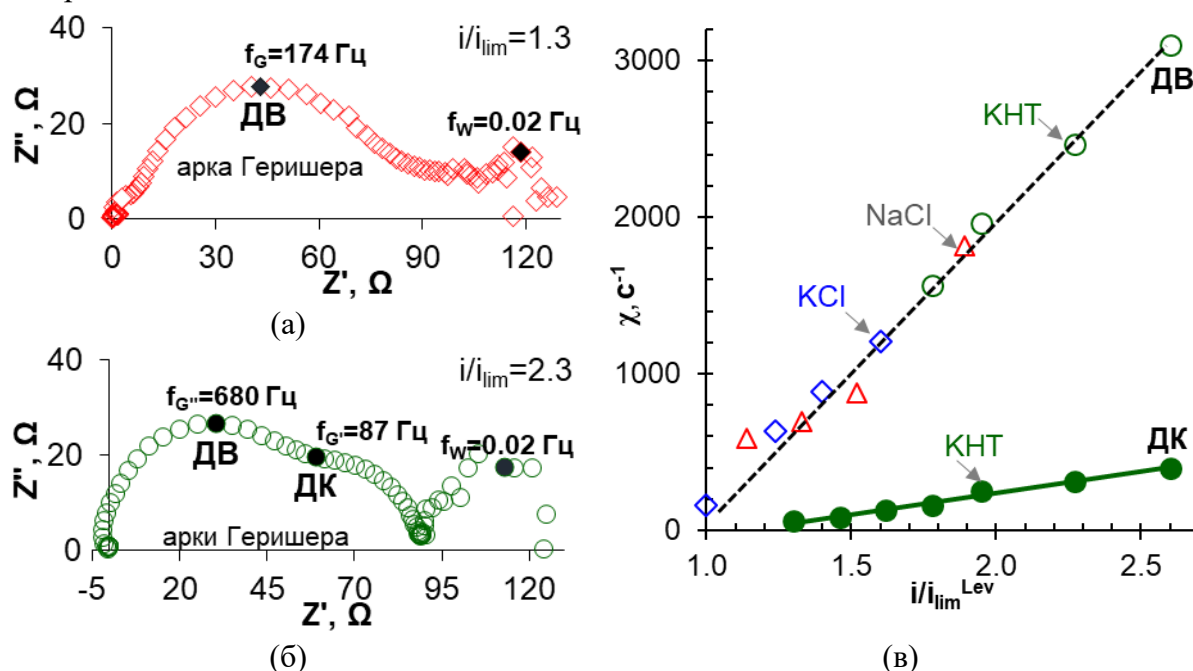


Рисунок 4 – Примеры спектров импеданса, полученных для мембраны АМХ, находящейся в 0.02 М растворах NaCl (а) и КНТ (б) и найденные из этих и аналогичных спектров зависимости эффективных констант скоростей генерации протонов от плотности тока, нормированной на теоретические значения предельной плотности тока для 0.02 М растворов KCl, NaCl и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (в)

Поступление протонов в обедненный раствор при «диссоциации кислоты» (рисунок 5) и перенос анионов  $\text{HPO}_4^{2-}$  через АОМ имеет место уже при  $i < i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . Скорость этих процессов значительно увеличивается при  $i > i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  вследствие усиления

доннановского исключения коионов, вызванного приближением к нулю концентрации электролита у поверхности мембраны. Оценки констант скоростей лимитирующих стадий депротонирования ортофосфорной кислоты позволяют заключить, что появление в АОМ трехзарядных анионов  $\text{PO}_4^{3-}$  при этих и более высоких токах может быть обусловлено только подключением механизма ДВ, т.е. генерацией  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов с участием фиксированных групп АОМ.

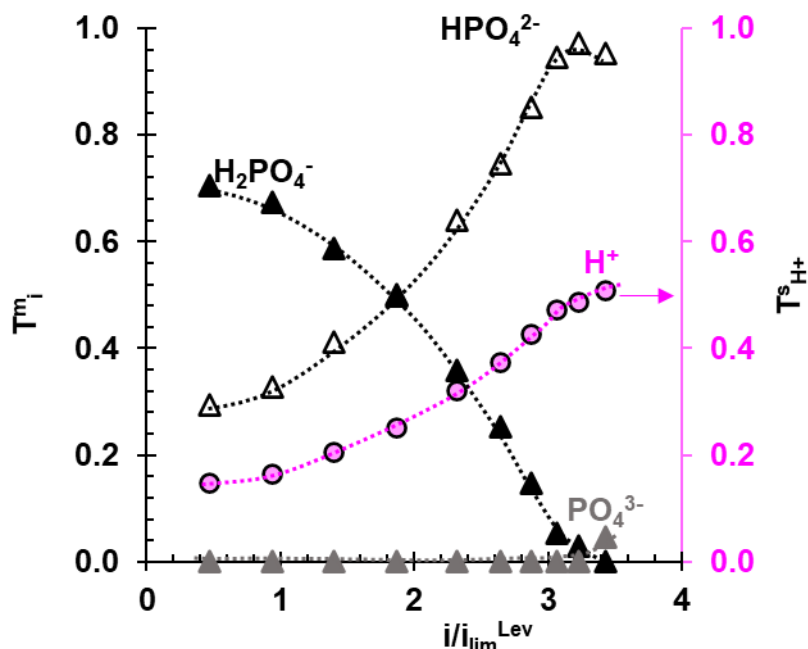


Рисунок 5 – Числа переноса анионов ортофосфорной кислоты в мембране АМХ ( $T^{mi}$ ) и протонов в примембранном растворе ( $T^{s_{\text{H}^+}}$ ) от плотности тока, нормированной на теоретическую предельную плотность тока, при ЭД переработке 0.02 М раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

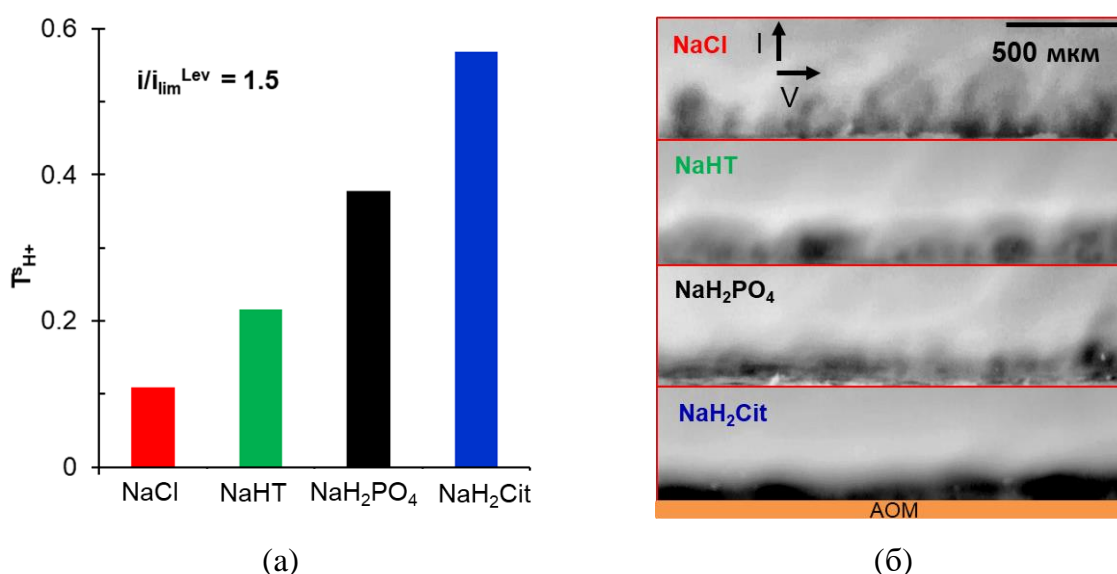


Рисунок 6 – Эффективные числа переноса протонов (а) и электроконвективные структуры (б) в обедненном диффузионном слое у поверхности мембраны АМХ в 0.02 М растворах электролитов. Данные получены при  $i/i_{lim}^{Lev} 1.5 \pm 0.1$  (а) и  $6.0 \pm 0.2$  (б)

В интенсивных токовых режимах числа переноса протонов в примембранном растворе возрастают в ряду  $\text{NaCl} < \text{NaHT} < \text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{NaH}_2\text{Cit}$  (рисунок 6а). Самая низкая скорость генерации протонов в случае  $\text{NaCl}$  обусловлена участием в этом процессе только механизма ДВ. В случае солей многоосновных кислот генерация протонов протекает по двум механизмам: ДК и ДВ. Причем числа переноса протонов растут с увеличением значений констант скоростей лимитирующих реакций протонирования-депротонирования их анионов.

Электроконвекция (ЭК), которая перемешивает примембранный раствор, увеличивая тем самым скорость массопереноса, обусловлена наличием области пространственного заряда (ОПЗ) в обедненном растворе у поверхности мембраны. Интенсивность ЭК и размеры ЭК вихрей уменьшаются в ряду  $\text{NaCl} > \text{NaHT} > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{NaH}_2\text{Cit}$  (рисунок 6б), противоположном ряду увеличения чисел переноса генерируемых протонов (рисунок 6а). Заряд протонов противоположен заряду ОПЗ у поверхности АОМ. Чем больше протонов попадает в ОПЗ, тем сильнее снижается плотность пространственного заряда. Соответственно, менее благоприятными становятся условия для развития электроконвекции. Вместе с тем, толщина ЭК вихревой зоны возрастает с ростом плотности тока и становится сопоставимой с толщиной обедненного диффузионного слоя при отношениях  $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , равных 2.9 ( $\text{NaCl}$ ), 4.2 ( $\text{NaHT}$ ), 6.3 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) и 7.9 ( $\text{NaH}_2\text{Cit}$ ).

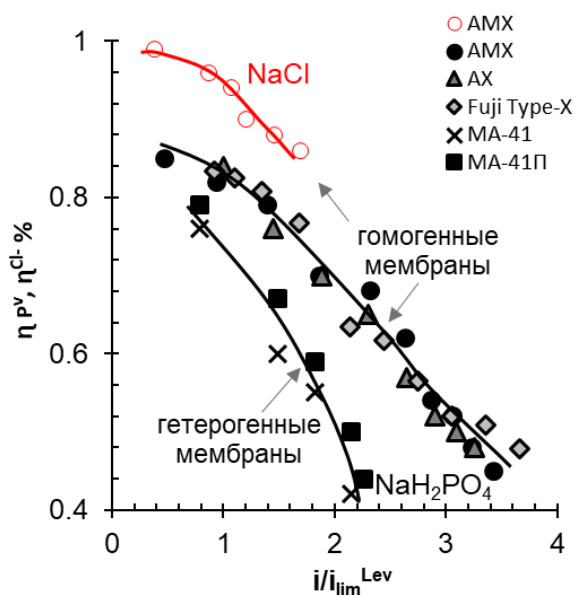


Рисунок 7 – Зависимости выходов по току от плотности тока при ЭД переработке 0.02 М растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  с использованием гомогенных и гетерогенных АОМ

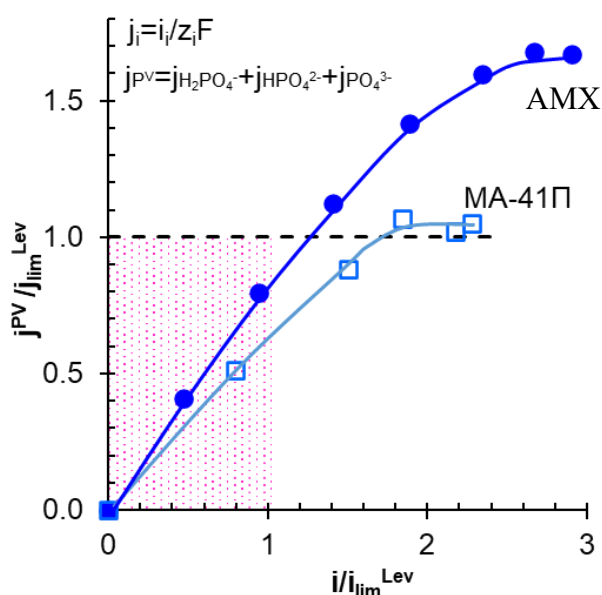


Рисунок 8 – Зависимости парциальных потоков  $P^V$  через мембраны МА-41П и АМХ от плотности тока при ЭД переработке 0.02 М раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

Таким образом, реализация механизма ДК в мембранных системах, содержащих фосфаты или анионы других многоосновных кислот, усиливает генерацию протонов, подкисляющих обессоливаемый раствор, и приводит к снижению ЭК перемешивания обедненного раствора в интенсивных токовых режимах. В результате при ЭД растворов, содержащих  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , выходы по току

снижаются по сравнению с растворами NaCl (рисунок 7). Причем, гомогенные АОМ обеспечивают более высокие выходы по току по  $P^V$  по сравнению с гетерогенными мембранами. Например, при  $i/i_{lim}^{Lev}=1.5$  и использовании гомогенной мембраны АМХ выходы по току равны: 0.90 (0.02 М раствор NaCl) и 0.79 (0.02 М раствор  $NaH_2PO_4$ ). В случае применения гетерогенной мембраны МА-41П это 0.90 и 0.58, соответственно. Причиной является экранирование части поверхности гетерогенных мембран инертным связующим.

Несмотря на заметное снижение выходов по току (рисунок 7), потоки целевого компонента,  $P^V$  заметно растут с увеличением плотности тока вплоть до  $i \approx 2i_{lim}^{Lev}$  (рисунок 8). Этот рост вызван ЭК и эффектом экзальтации, который проявляется в большей мере, чем в случае растворов сильных электролитов. Более высокая концентрация протонов на границе АОМ/обедненный раствор приводит к привлечению дополнительного количества анионов  $H_2PO_4^-$  из объема обедненного раствора и частично снимает диффузионные ограничения, которые препятствуют росту массопереноса. Замедление роста потока  $P^V$  при  $i > 2i_{lim}^{Lev}$ , по-видимому, вызвано подключением к механизму ДК механизма ДВ и конкурирующим переносом через АОМ анионов  $OH^-$ .

Полученные фундаментальные знания позволили предложить практические рекомендации для совершенствования ЭД переработки фосфатсодержащих растворов. (1) Значение pH перерабатываемых растворов, по возможности, следует увеличить с 4.6 (доминирующий анион  $H_2PO_4^-$ ) до 9.0 (доминирующий анион  $HPO_4^{2-}$ ). Как отмечалось выше, анионы  $HPO_4^{2-}$  не подвергаются депротонированию в АОМ по механизму ДК. Поэтому отсутствие анионов  $H_2PO_4^-$  в перерабатываемом растворе исключит дополнительную генерацию протонов и приведет к повышению массопереноса. (2) Чтобы увеличить массоперенос по целевому компоненту,  $P^V$ , ЭД можно вести в сверхпредельных токовых режимах. Однако, задаваемые токи не должны превышать  $2 i_{lim}^{Lev}$ .

**Четвертая глава** посвящена совершенствованию электродиализного извлечения анионов фосфорной кислоты из разбавленных растворов, характеризующегося снижением выходов по току и уменьшением энергозатрат. Наибольшее внимание уделено применению пульсирующих электрических полей (ПЭП).

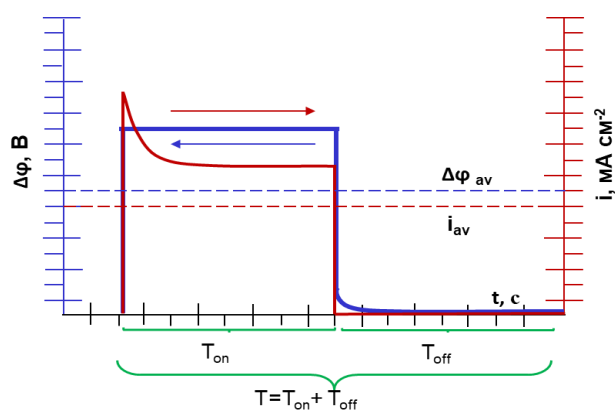


Рисунок 9 – Зависимость скачков потенциала и соответствующих им плотностей тока от времени в режиме ПЭП, если в момент импульса задается скачок потенциала

При применении ПЭП скачок потенциала,  $\Delta\varphi$ , задавали в течение времени  $T_{on}$ , затем следовал период  $T_{off}$ , когда он равнялся нулю (рисунок 9). Скважность,  $\alpha$ , частоту,  $f$ , среднюю за период плотность тока,  $i_{av}$ , и средний за период скачок потенциала,  $\Delta\varphi_{av}$ , рассчитывали по уравнениям:

$$\alpha = T_{on}/T, \quad f = 1/T, \quad (11)$$

$$\Delta\varphi_{av} = \frac{1}{T} \int_0^T \Delta\varphi dt, \quad i_{av} = \frac{1}{T} \int_0^T i dt. \quad (12)$$

Экспериментально установили, что закономерности воздействия ПЭП на систему АОМ/раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в целом аналогичны закономерностям, полученным ранее Sistat P., Зыряновой С. и др. для растворов  $\text{NaCl}$ . При постоянной величине задаваемого в момент импульса ПЭП скачка потенциала ( $\Delta\varphi$ ) значения средней за период плотности тока растут с увеличением  $T_{on}$ , то есть в ряду скважностей  $1/4 < 1/3 < 1/2 < 2/3 < 3/4$  (таблица 1).

Таблица 1 – Средние значения скачка потенциала за период ПЭП при исследованных скважностях и соответствующие им максимальные средние значения постоянного тока. Скачок потенциала в момент импульса равен 1.6 В

$\alpha$	1/4	1/3	1/2	2/3	3/4
$\Delta\varphi_{av}, B$	0.40	0.53	0.80	1.06	1.20
* $i_{DC}$	0.94	1.21	1.79	2.33	2.56
$i_{av}^{max}$	1.18	1.37	1.93	2.33	2.49
$i_{av}^{max}/i_{DC}$	1.25	1.13	1.08	1.00	0.97

\* плотность непрерывного постоянного тока, который достигается при значении  $\Delta\varphi_{DC} = \Delta\varphi_{av}$

При скважностях 1/4, 1/3 и 1/2 значения  $i_{av}$  растут с ростом  $f$  в области низких частот, но при более высоких частотах ( $f > 0.5-0.8$  Гц) достигают максимума либо перестают зависеть от частоты ( $\alpha = 1/4, 1/3$ ), либо незначительно снижаются ( $\alpha = 1/2$ ). При скважностях 2/3 и 3/4  $i_{av}$  и малых частотах принимает  $i_{av}$  максимальное значение и становится минимальным в области больших частот. Такой вид зависимостей  $i_{av}(f, \alpha)$  обусловлен существенным снижением сопротивления примембранного раствора благодаря частичной релаксации концентрационного профиля в момент паузы. В начале следующего периода ПЭП напряжение прикладывается к системе, имеющей более низкое сопротивление, чем в случае непрерывного постоянного электрического поля (DC). Поэтому достигаемое значение  $i_{av}$  превышает  $i_{DC}$ , если  $i_{av} \leq i_{lim}^{Lev}$ . В случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (таблица 1)  $i_{av}^{max}/i_{DC} > 1$  при скважностях от 1/4 до 1/2. Достигаемое при этом приращение массопереноса оказывается все же меньше, чем в растворах  $\text{NaCl}$ , где в аналогичных условиях удается достичь выигрыша в 33 %. Результаты хронопотенциометрии и параллельной визуализации ЭК структур в обедненном растворе у поверхности АОМ позволили предположить, что причиной наблюдаемых различий может быть более значительное развитие ЭК в растворах  $\text{NaCl}$  по сравнению с  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . В случае ПЭП за время импульса электрического тока ЭК вихри не достигают тех же размеров, как в случае режима DC, при котором имеется значительно больше времени для формирования кластеров вихрей. Однако во время



паузы остаточные ЭК вихри, подпитываемые неравномерным распределением объемной электрической силы, продолжают существовать. Поэтому после наложения следующего импульса электрического поля ЭК может быстро восстановиться. Выигрыш достигается за счет того, что средняя интенсивность ЭК в режиме ПЭП оказывается выше, чем в режиме DC при одном и том же  $\Delta\varphi_{av}$ . Например, при наложении плотности тока  $i=10.1 \text{ mA cm}^{-2}$  значение  $i/i_{lim}^{Lev}$  в случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (рисунок 10б) в 1.8 раз превышает достигаемое в случае  $\text{NaCl}$  (рисунок 10а). Тем не менее, размеры вихрей в системе с раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  оказываются меньше. Более темная окраска ядер ЭК вихрей указывает, что раствор в них обессоливается сильнее, чем в случае  $\text{NaCl}$ . Поэтому одно из преимуществ ПЭП – снижение (по сравнению с DC) отрицательного воздействия на массоперенос последствий концентрационной поляризации – в случае  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  проявляется слабее, чем в случае сильных электролитов.

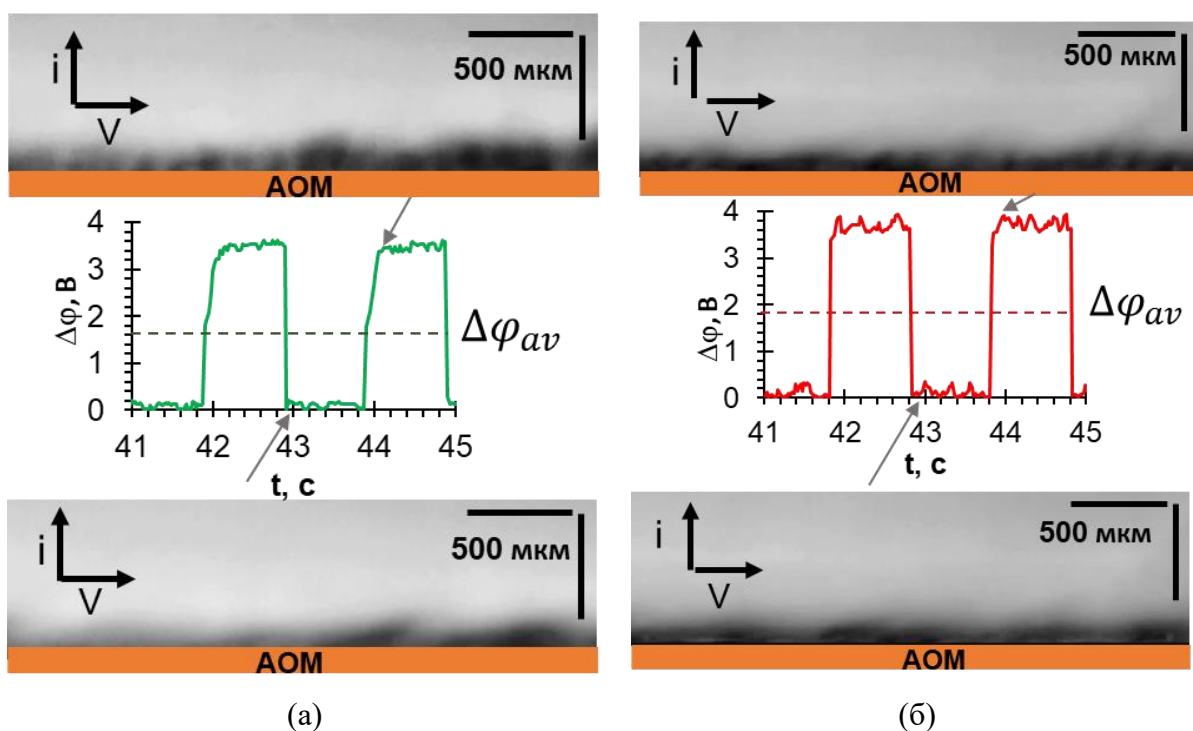


Рисунок 10 – Хронопотенциограммы и визуализация ЭК вихревых структур в обедненном растворе у поверхности мембраны АМХ, полученные в режиме ПЭП при  $\alpha=1/2, f=0.5 \text{ Гц}$  в  $0.02 \text{ M}$  растворах  $\text{NaCl}$  (а) и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  (б). Исследования выполнены при плотности тока в момент импульса электрического поля  $10.1 \text{ mA cm}^{-2}$ , что соответствует  $i/i_{lim}^{Lev}$  3.0 (а) и 5.5 (б). Значения времени, для которых получены снимки, показаны стрелками

Важным положительным эффектом применения ПЭП при электродиализном обессоливании раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  является ослабление подкисления раствора в тракте обессоливания. Это заметно снижает накопление в нем ортофосфорной кислоты (рисунок 11а), которая не переносится по электромиграционному механизму через АОМ, и способствует развитию ЭК, увеличивающей концентрацию соли в примембранном растворе. Таким образом, ПЭП способствует росту выхода по току и



снижению энергозатрат на извлечение  $P^V$ . В условиях проведенных экспериментов мы наблюдаем 15 % экономии электроэнергии при извлечении 50 % фосфатов, если использованы скважность 1/4 и частота 0.8 Гц (рисунок 11б).

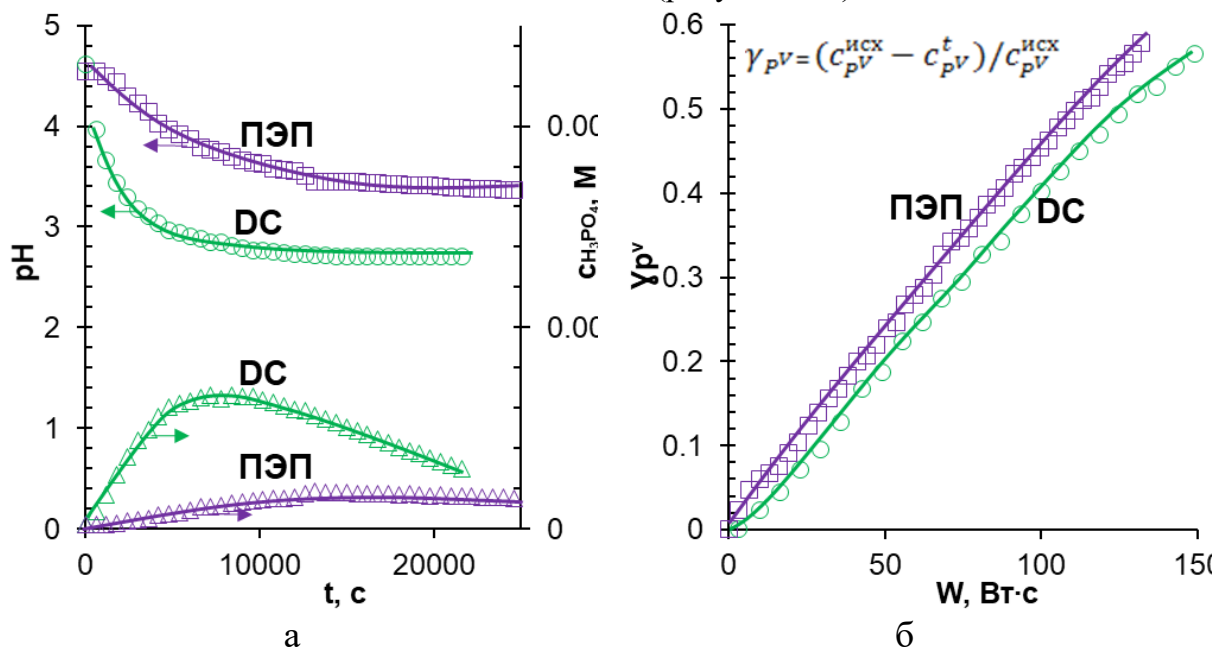


Рисунок 11 – Изменение рН раствора в тракте обессоливания электродиализатора и концентрации в нем фосфорной кислоты (а), а также зависимость степени извлечения  $P^V$  из обессоленного раствора от энергозатрат (б) при использовании ПЭП и DC. Задаваемое значение  $\Delta\varphi=1.6$  В; в случае ПЭП  $\alpha=1/4, f=0.8$  Гц

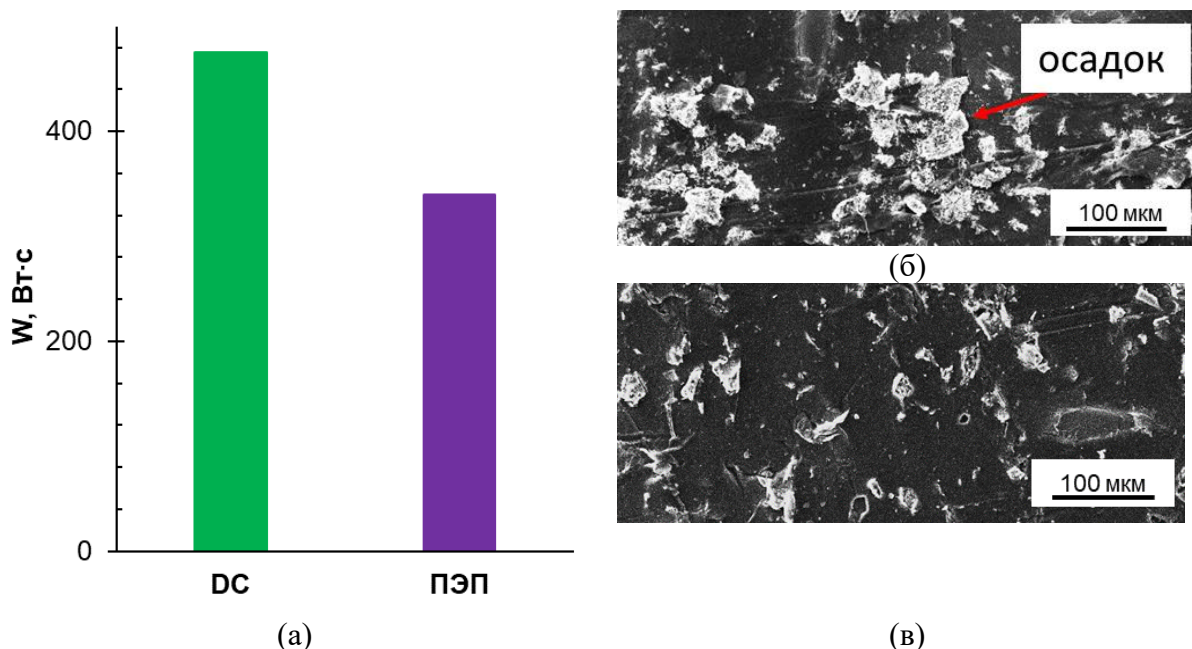


Рисунок 12 – Энергозатраты на удаление 50 % электролитов из раствора (рН 6.0), содержащего 0.045 М  $Na_xH_{(3-x)}PO_4$ , 0.02 М KCl, 0.045 М KOH, 0.028 М  $CaCl_2$  и 0.012 М  $MgCl_2$  (а), а также СЭМ изображения поверхности мембраны МА-41П, обращенной в камеру концентрирования электродиализатора, после осуществления этого процесса в режимах DC (б) и ПЭП,  $\alpha=1/2, f=5$  Гц (в). Задаваемая плотность тока 8 мА см<sup>-2</sup>

При осуществлении ЭД обессоливания многокомпонентного раствора (рН  $6.0 \pm 0.1$ ), в состав которого входят  $0.045 \text{ M Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ ,  $0.020 \text{ M KCl}$ ,  $0.045 \text{ M KOH}$ ,  $0.028 \text{ M CaCl}_2$  и  $0.012 \text{ M MgCl}_2$ , преимущества ПЭП становятся еще более очевидными. Для параметров ПЭП  $\alpha=1/2$ ,  $f=5 \text{ Гц}$  энергозатраты уменьшаются на 28 % по сравнению с достигаемыми в случае электродиализа в режиме DC (рисунок 12а), если деминерализация раствора составляет 50 %. Кроме того, применение ПЭП позволяет значительно ослабить осадкообразование фосфатов и дигидрофосфатов кальция и магния на поверхности АОМ по сравнению с режимом DC (рисунок 12б,в). Причины положительного воздействия ПЭП на осадкообразование, по-видимому, аналогичны выявленным в растворах сильных электролитов. Применение ПЭП приводит к уменьшению времени воздействия электрического тока, в течение которого формируются зародыши осадка, а также к снижению изменений рН и уменьшению локальной концентрации компонентов обогащенного раствора у поверхности АОМ.

В пятой главе обобщены результаты исследования структуры и характеристик АОМ различных производителей до и после их эксплуатации в ЭД модулях при переработке растворов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  и КНТ.

Показано, что внедрение в поры АОМ сильно гидратированных анионов фосфатов или тартратов приводит к растягиванию ионообменной матрицы и к разрывам некоторых  $-C-C-$  связей на наименее сшитых участках анионообменного полимера. Поскольку анионообменная смола, которую содержит МА-41П, изготовлена из регулярно сшитого дивинилбензолом полистирола, эта мембрана демонстрирует наибольшую стабильность свойств. После длительного контакта с  $0.02 \text{ M}$  раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в ЭД аппарате толщина (рисунок 13) и диффузионная проницаемость МА-41П увеличиваются не более, чем на 5 %; электропроводность снижается не более, чем на 6 %. Гомогенные мембраны АМХ, АХ и АМХ-Sb, которые состоят из взаимопроникающих фаз наногранул ( $\approx 60 \text{ нм}$ ) инертного поливинилхлорида и полистирола, случайно сшитого дивинилбензолом, наиболее подвержены разрушению в растворах солей многоосновных кислот.

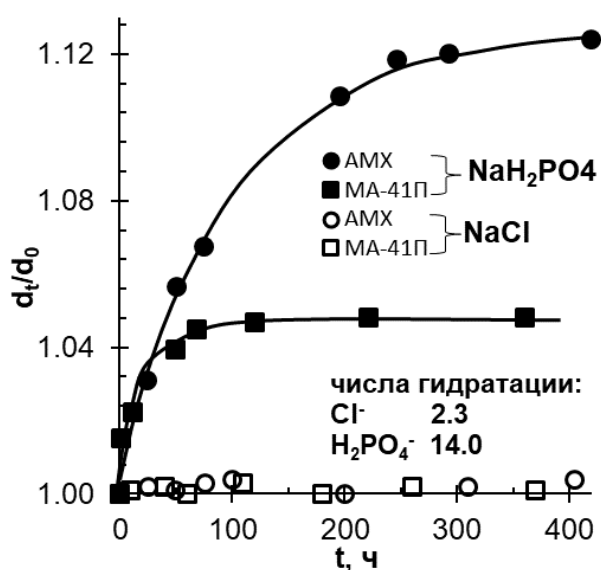


Рисунок 13 – Толщины мембран АМХ и МА-41П, нормированные на их начальные значения, в зависимости от времени их эксплуатации в процессе ЭД переработки  $0.02 \text{ M}$  растворов  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$

Например, после 300 часов контакта АМХ с 0.02 М раствором  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ее толщина растет на 13 % (рисунок 13). Значение объемной доли межгелевых промежутков,  $f_2$ , мембраны АМХ-Sb увеличивается с  $0.12 \pm 0.01$  (перед ЭД) до  $0.15 \pm 0.01$  (раствор КНТ) и  $0.16 \pm 0.01$  (раствор  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ). В случае 1.0 М раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в камере концентрирования истинные числа переноса коионов увеличиваются до  $0.08 \pm 0.02$  против  $0.02 \pm 0.002$  перед осуществлением ЭД.

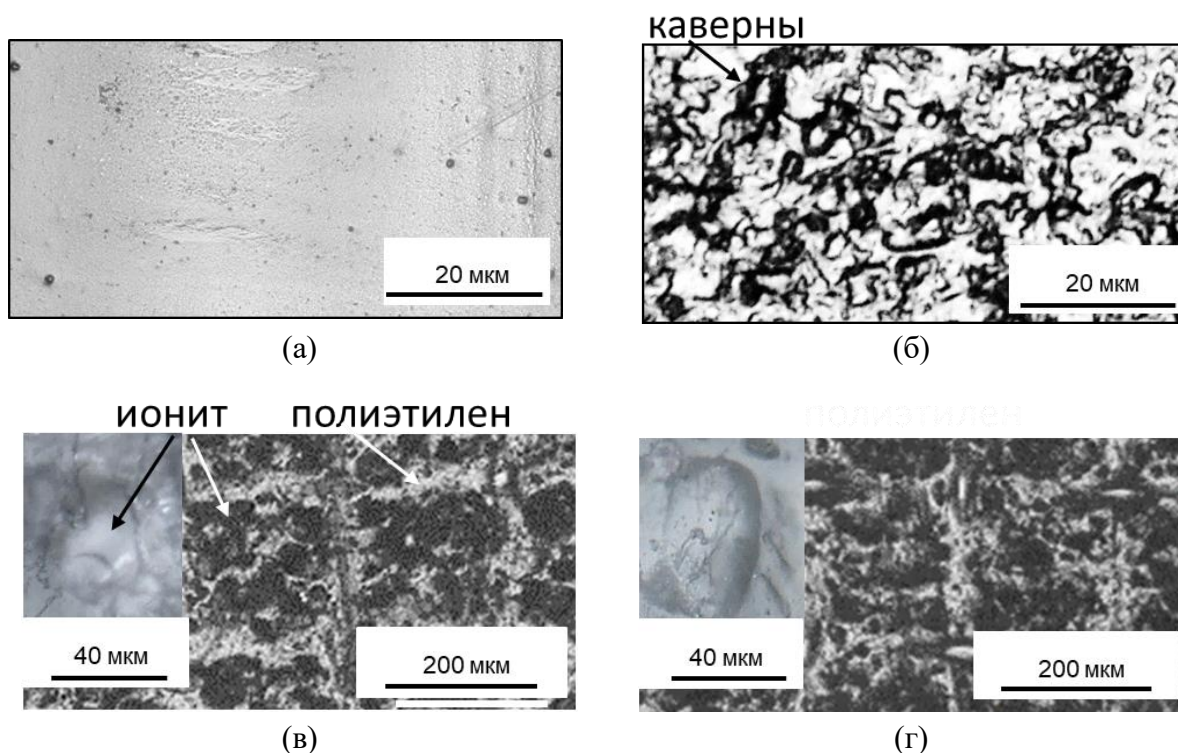


Рисунок 14 – Оптические изображения образцов влажных мембран АМХ-Sb (а,б) и МА-41П (в,г) до (а,в) и после (б,г) ЭД переработки 0.02 М раствора  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  в течение 300 часов

Большие изменения претерпевает поверхность АМХ, АХ, АМХ-Sb, обращенная в канал обессоливания ЭД (рисунок 14а). После осуществления ЭД она испещряется кавернами микрометрового масштаба. Их стенки устланы поливинилхлоридом, частично трансформировавшимся до полиенов, имеющих черный цвет. Доля каверн на поверхности мембран АМХ, АХ, АМХ-Sb увеличивается в ряду:  $\text{NaCl} < \text{NaH}_2\text{PO}_4 < \text{КНТ}$ . Аналогичные, но менее выраженные явления, наблюдаются и в случае АОМ СЈМА-3 и Fuji TypeX. Образование каверн вызвано электрохимической деградацией ионообменного материала, которая ведет к частичному разрушению полимерных цепей и увеличению доли слабоосновных фиксированных групп, обладающих высокой каталитической активностью по отношению к реакции диссоциации воды. Причем, реализация механизма ДК в растворах солей многоосновных кислот усиливает электрохимическую деградацию полимеров. Образование электрической неоднородности поверхности на первых стадиях деструкции стимулирует электроконвекцию, способствующую росту полезного массопереноса. Однако постепенное накопление на поверхности АОМ слабоосновных вторичных и третичных аммониевых групп, которое усиливает генерацию ионов  $\text{H}^+$ ,

$\text{OH}^-$  по механизму ДВ, неминуемо приводит к снижению выходов по току. Таким образом, выигрыш в массопереносе, который демонстрируют «свежие» гомогенные АОМ (рисунок 7), неуклонно снижается с увеличением времени их эксплуатации в электродиализаторах. В то же время применение МА-41П в ЭД переработке фосфатсодержащих растворов практически не влияет на морфологию ее поверхности (рисунок 14). С учетом более устойчивой структуры и высокой стабильности транспортных свойств эти мембраны могут обеспечить более длительное функционирование электродиализаторов при извлечении и концентрировании  $\text{P}^V$ .

## ВЫВОДЫ

1. Предложена методика оценки эффективных чисел переноса и парциальных токов анионов ортофосфорной кислоты и продуктов их протонирования-депротонирования в мембранных системах, позволившая определить закономерности переноса фосфатов при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов в широком диапазоне плотностей токов.

2. Выявлен механизм генерации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в электромембранных системах, который снижает выходы по току при электродиализной переработке фосфатсодержащих растворов по сравнению с растворами сильных электролитов вследствие усиления генерации протонов и ослабления электроконвекции. Интенсивность генерации протонов по этому механизму зависит от значений констант протонирования-депротонирования многоосновных кислот на 1-й и 2-й ступенях диссоциации, рН перерабатываемого раствора, плотности тока и обменной емкости анионообменных мембран.

3. Для совершенствования электродиализного метода извлечения и концентрирования фосфатов обоснованы перспективность повышения рН перерабатываемых растворов до 9.0 и ограничение задаваемых плотностей тока, а также целесообразность применения пульсирующих электрических полей. Найдены оптимальные параметры пульсирующего электрического поля ( $1/4 < \alpha < 1/2$ ,  $0.5 < f < 5$ ), обеспечивающие в условиях проведения экспериментов снижение энергозатрат на 21 % (раствор дигидрофосфата натрия) – 28 % (раствор, содержащий смесь 0.045 М  $\text{Na}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PO}_4$ , 0.02 М  $\text{KCl}$ , 0.045 М  $\text{KOH}$ , 0.028 М  $\text{CaCl}_2$  и 0.012 М  $\text{MgCl}_2$ ) и снижение осадкообразования фосфатов и гидрофосфатов кальция и магния на поверхности ионообменных мембран по сравнению с традиционным режимом электродиализа с использованием постоянного тока.

4. Проведен сравнительный анализ применимости различных типов (гомогенных и гетерогенных) ионообменных мембран при электродиализном извлечении и концентрировании фосфатов из сточных вод. Показано, что при относительно небольших временах эксплуатации электродиализаторов гомогенные анионообменные мембраны (АМХ, АМХ-Sb, АХ, СJMA-3, Fuji Type X) обеспечивают более высокие выходы по току по целевому компоненту по сравнению с гетерогенными мембранами (МА-41, МА-41П).

Длительная (300 и более часов) эксплуатация приводит к росту на 10 – 15 % толщины и сопротивления, снижению селективности переноса противоионов и электрохимической деградации ионообменного полимера случайно сшитых (АМХ,

AMX-Sb, AX) или слабо сшитых (СЖМА-3, Fuji Type X) гомогенных мембран. Аналогичные свойства гетерогенной мембраны МА-41П ухудшаются в этих условиях всего на 5 – 6 %, что позволяет увеличить время функционирования электродиализаторов без замены мембранного пакета.

### СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

1 Белашова, Е.Д. Влияние реакций протолиза на форму хронопотенциограмм анионообменной гомогенной мембраны в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  / Е.Д. Белашова, О.А. Харченко(Рыбалкина), В.В. Сарапулова, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская // Мембраны и мембранные технологии. –2017. – Т. 7. – № 6. – С.384-397. Q2.

2. Rybalkina, O. Partial fluxes of phosphoric acid anions through anion-exchange membranes in the course of  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  solution electro dialysis / O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova, S. Mareev, I. Moroz, V. Nikonenko, N. Pismenskaya // International Journal of Molecular Sciences. – 2019. – V. 20. – №14. – Art.3593. Q1.

3. Рыбалкина, О.А. Эволюция вольтамперных характеристик и морфологии поверхности гомогенных анионообменных мембран в процессе электродиализного обессоливания растворов солей щелочных металлов / О.А. Рыбалкина, К.А. Цыгурина, В.В. Сарапулова, С.А. Мареев, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская // Мембраны и мембранные технологии. – 2019. – Т. 9. №. – 2. – С.131-145. Q2.

4. Pismenskaya, N.D. Generation of  $\text{H}^+$  and  $\text{OH}^-$  ions in anion-exchange membrane/ampholyte-containing solution systems: A study using electrochemical impedance spectroscopy / N.D. Pismenskaya, О.А. Rybalkina, А.Е. Kozmai, К.А. Tsygurina, E.D. Melnikova, V.V. Nikonenko // Journal of Membrane Science. – 2020. – V. 601. – Art. 117920. Q1.

5. Рыбалкина, О.А. Исследование причин низких выходов по току в электродиализе фосфат содержащих растворов / О.А. Рыбалкина, К.В Солонченко, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11. – №. 4. – С. 251-262. Q2.

6. Pismenskaya, N. Influence of Electroconvection on Chronopotentiograms of an Anion-Exchange Membrane in Solutions of Weak Polybasic Acid Salts / N. Pismenskaya, О. Rybalkina, I. Moroz, S. Mareev, V. Nikonenko // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – V. 22. – №. 24. – Art. 13518. Q1.

7. Рыбалкина, О.А. Развитие электроконвекции у волнистой поверхности анионообменной мембраны в растворах хлорида и гидротартрата натрия / О.А. Рыбалкина, И.А. Мороз, А.Д. Горобченко, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12. – №. 1. – С. 38-46. Q2.

8. Rybalkina, O.A. Two mechanisms of  $\text{H}^+/\text{OH}^-$  ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions / О.А. Rybalkina, M.V. Sharafan, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya // Journal of Membrane Science. – 2022. – V. 651. – Art. 120449. Q1.

9. Письменская, Н.Д. Факторы, определяющие транспорт ионов и фаулинг анионообменных мембранах в амфолит содержащих растворах / Н.Д. Письменская, В.В. Сарапулова, Е.Д. Белашова, О.А. Харченко (Рыбалкина), Е.Е. Невакшенова, Н.А.

Кононенко, В.В. Никоненко, Р. Sistas // Мембраны-2016: материалы XIII Всероссийской научной конференции (с международным участием), 10-14 октября. – Нижний Новгород, Россия. – 2016. – С. 95-97.

10. Pismenskaya, N. Coupling between mass transfer and proton generation during electro dialysis of ampholyte-containing solutions / N.D. Pismenskaya, E.D. Belashova, O.A. Kharchenko (Rybalkina), V.V. Nikonenko // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 23-28. – Sochi, Russia. – 2017. – P. 275-277.

11. Rybalkina, O. Current-voltage characteristics of anion exchange membrane before and after contact with solutions of tartrates and phosphates / O. Rybalkina, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya // Book of abstracts of international conference on membrane processes MELPRO 2018, May 13-16. – Prague, Czech Republic. – 2018. – P. 183.

12. Рыбалкина, О.А. Влияние реакций протонирования-депротонирования амфолитов на поведение мембранных систем в интенсивных токовых режимах / О.А. Рыбалкина, К.А. Цыгурина, Е.Д. Мельникова, С.А. Мареев, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменская // Мембраны-2019: сборник тезисов докладов XIV Всероссийской научной конференции (с международным участием), 21-25 октября. – Сочи, Россия. – 2019. – С. 118-120.

13. Sarapulova, V.V. Water splitting in electro dialysis desalination of ampholyte containing solutions / Sarapulova, V.V., Rybalkina, O.A., Melnikova, E.D., Pismenskaya, N.D. // 6th International scientific conference Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation, May 14-17. – Torun, Poland. – 2019. – P. 87-88.

14. Pismenskaya, N. Coupling between mass transfer and proton generation during electro dialysis of ampholyte-containing solutions / N. Pismenskaya, O. Rybalkina, K. Tsygurina, E. Melnikova // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, May 20-25. – Sochi, Russia. – 2019. – P. 278-280.

15. Rybalkina, O.A. Development of electroconvection at the surface of an anion-exchange membrane in chloride and phosphate-containing solutions / O. Rybalkina, I. Moroz, N. Pismenskaya // Membrane process modeling: book of abstracts international web conference in celebration of the 60th anniversary of Professor A.N. Filippov, December 3-4. – Moscow, Russia. – 2020. – P. 74-75.

16. Рыбалкина, О.А. Развитие электроконвекции при электродиализе фосфат содержащего раствора с использованием пульсирующего электрического поля / О.А. Рыбалкина // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая, 4-7 октября. – Воронеж, Россия. – 2021. – С. 590-592.

17. Rybalkina, O.A. Analysis of the development of electroconvection in the desalination channel at the surface of AEM in NaCl and NaHT solution / O. Rybalkina, I. Moroz, N. Pismenskaya // Proceedings of the international conference “Ion transport in organic and inorganic membranes”, September 20-25. – Sochi, Russia. – 2021. – P. 261-262.

18. Pismenskaya N. Electroconvection near an anion-exchange membrane in solutions of polybasic acid salts / N. Pismenskaya, S. Mareev, O. Rybalkina, I. Moroz, V. Nikonenko // Proceedings of the 14th International Symposium on Electrokinetics & Research Workshop of the Israel Science Foundation, July 4-6. – Tel-Aviv, Israel. – P.16.

*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 **Мареева С.А** и **Мороза И.А.** за помощь в проведении экспериментов по визуализации электроконвективных структур, **Чупрынину Д.А.** за аналитическое сопровождение экспериментов по электродиализной переработке многокомпонентных растворов и **Мельникову Е.Д.** за предоставление результатов расчетов с использованием 1D равновесной математической модели, позволивших более детально изучить перенос фосфатов и продуктов их протолиза в системах с ионообменными мембранами.*

**Рыбалкина Олеся Алексеевна**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНОГО  
ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФОСФАТОВ ИЗ  
СТОЧНЫХ ВОД**

Автореферат  
Диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 07.10.2022 г.  
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная. Печать цифровая.  
Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № 5020.2  
Издательско-полиграфический центр  
Кубанского государственного университета  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.