

*На правах рукописи*



**Цыгурина Ксения Алексеевна**

СОПРЯЖЕННЫЙ ПЕРЕНОС КАТИОНОВ АММОНИЯ И  
МОЛЕКУЛ ГИДРАТИРОВАННОГО АММИАКА В  
СИСТЕМАХ С ИОНООБМЕННЫМИ МЕМБРАНАМИ

**1.4.6. Электрохимия**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Краснодар – 2023

Работа выполнена на кафедре физической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

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

Официальные оппоненты: **Козадерова Ольга Анатольевна**  
доктор химических наук, доцент,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Воронежский государственный университет  
инженерных технологий»,  
профессор кафедры неорганической химии и  
химической технологии

**Грушевенко Евгения Александровна**  
кандидат химических наук,  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Ордена Трудового Красного  
Знамени Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
старший научный сотрудник лаборатории  
полимерных мембран

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и  
неорганической химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «19» декабря 2023 г. в 16:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», по адресу: 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», на сайтах ВАК Министерства науки и высшего образования РФ <http://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «\_\_» октября 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

С.А. Шкирская

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Необходимость обеспечить продуктами питания возрастающее население Земли заставляет производить все больше аммонийных удобрений. Для этих целей ежегодно производится около двухсот миллионов тонн аммиака и скоро будет расходоваться до 2 % вырабатываемой электроэнергии. Это производство сопровождается мощными выбросами парниковых газов. Кроме того, аммоний в составе коммунальных, промышленных и сельскохозяйственных сточных вод, попадает в гидросферу, вызывая эвтрофикацию водоемов. Единым решением этих проблем может стать создание экономики замкнутых циклов по аммонии с использованием природоподобных мембранных процессов, включая электродиализ (ЭД). В исследованиях Shi L., Saabas D., Guo H. продемонстрированы преимущества ЭД с биполярными мембранами в безреагентной конверсии катионов  $\text{NH}_4^+$  в молекулы гидратированного аммиака,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , для извлечения последних из многокомпонентных растворов с использованием газоразделительных мембран или для осаждения струвита. Заболоцкий В.И., Мельников С.С., Cartina J.L. разработали ЭД процессы концентрирования солей аммония из разбавленных растворов до коммерчески привлекательных значений. Вместе с тем, многие исследователи, в том числе van Linden N., Шапошник В.А. и др. обращают внимание на усиление генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов, более низкие выходы по току и более высокие энергозатраты при ЭД переработке аммоний-содержащих растворов по сравнению с растворами электролитов ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  и др.), которые не участвуют в реакциях переноса протона. Решение этих проблем позволило бы увеличить эффективность применения ЭД для переработки аммоний-содержащих растворов.

**Степень разработанности темы исследования.** По аналогии с электролитами, которые не участвуют в реакциях переноса протонов, наблюдаемые особенности электродиализа аммоний-содержащих растворов в основном объясняют (Vecino X., Monetti J., Shi L., Ward A.J. и др.) недостаточной высокой селективностью катионообменных мембран (КОМ) в отношении переноса противоиона  $\text{NH}_4^+$ . Нифталиев С.И. и Козадерова О.А. обращают внимание на более высокую электропроводность КОМ в аммоний-содержащих растворах и сдвиг pH в их объеме в кислую область, а также предполагают возможность участия ионов аммония и фиксированных групп мембран в реакциях протолиза друг с другом. Однако эти исследования носят пока фрагментарный характер. Механизмы переноса катионов  $\text{NH}_4^+$  и образующихся после их депротонирования молекул  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в анионообменных мембранах до сих пор находятся вне поля зрения исследователей.

**Цель работы** – изучение закономерностей сопряженного переноса катионов аммония и молекул гидратированного аммиака в системах с

ионообменными мембранами для совершенствования электродиализной переработки аммоний-содержащих растворов.

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

1. Исследовать транспортные характеристики катионообменных и анионообменных мембран в растворах хлорида калия и хлорида аммония и определить механизмы переноса  $\text{NH}_4^+$  и молекул  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в отсутствие постоянного электрического поля.

2. Выявить закономерности электрохимического поведения катионо- и анионообменных мембран в наложенном электрическом поле при электродиализном обессоливании растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{KCl}$ .

3. Предложить и апробировать приемы повышения эффективности электродиализного обессоливания и концентрирования аммоний-содержащих растворов путем модифицирования ионообменных мембран или оптимизации условий их проведения.

**Научная новизна.** Впервые обнаружено явление «облегченной» диффузии коионов – катионов аммония в анионообменной мембране (АОМ), которое имеет место и в наложенном электрическом поле, и в его отсутствии. Предложен механизм явления «облегченной» диффузии, причиной возникновения которого является участие  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в реакциях переноса протона в объеме анионообменной мембраны и на ее границах с обедненным и обогащенным аммоний-содержащим раствором.

Показано, что именно «облегченная» диффузия  $\text{NH}_4^+$  приводит к существенному росту диффузионной проницаемости АОМ, является причиной усиления генерации протонов у их поверхности и вызывает специфическую деструкцию мембран, изготовленных пастовым методом.

**Теоретическая и практическая значимость.** Теоретическая значимость исследования обусловлена раскрытием механизма явления «облегченной» диффузии коионов аммония в АОМ и определением, что именно это явление провоцирует усиление генерации  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов на границе АОМ/обедненный раствор.

Практическая значимость исследования заключается в предложении оптимальных условий проведения ЭД, способствующих росту выхода по току и степени извлечения катионов аммония методом электродиализа. Так, одним из предложенных способов является подкисление концентрируемого аммоний-содержащего раствора до рН 3 для снижения явления «облегченной» диффузии. Другой способ заключается в улучшении свойств гетерогенной мембраны МА-41 ее модифицированием полимерами пиррола. Это позволяет многократно уменьшить ее диффузионную проницаемость в аммоний-содержащих растворах благодаря усилению доннановского исключения

коионов  $\text{NH}_4^+$  на границе АОМ/обогащенный раствор и сокращению диаметра макропор.

На примере гетерогенной мембраны МА-41 и гомогенной мембраны АМХ показано, что мембраны, произведенные методом горячего прессования ионообменной смолы и инертного связующего (МА-41), более стабильны при ЭД переработке аммоний-содержащих растворов по сравнению с мембранами, произведенными пастовым методом (АМХ), которые содержат поливинилхлорид.

#### **Методология и методы, использованные в диссертационной работе.**

Методологической основой диссертационного исследования послужили теоретические представления о явлениях переноса в мембранных системах, сопряженных с протеканием реакций переноса протона в объеме ионообменных мембран, на границах мембрана/раствор и во внешнем растворе. При подготовке диссертации был использован комплекс методов для определения рН внутреннего раствора мембран (визуально-колористический метод), транспортных, электрохимических и массообменных характеристик ионообменных мембран (дифференциальный метод определения удельной электропроводности; вольтамперометрия, хронопотенциометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия, и др.) и параметров процесса электродиализа (одновременное измерение чисел переноса ионов соли и продуктов диссоциации воды в катионообменных и анионообменных мембранах, определение степени извлечения и выходов по току целевых компонентов и др.). Интерпретация полученных данных проведена с привлечением современных теоретических представлений. Верификация и подтверждение правильности сделанных выводов осуществлена с привлечением математической модели.

#### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Причиной увеличения диффузионной проницаемости и снижения селективности анионообменных мембран в аммоний-содержащих растворах по сравнению с растворами NaCl или KCl является «облегченная» диффузия коионов  $\text{NH}_4^+$ .

Установленный механизм явления «облегченной» диффузии коионов аммония в анионообменной мембране состоит в (1) частичном депротонировании  $\text{NH}_4^+$  на границе АОМ/обогащенный раствор с образованием  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на границе и внутри мембраны; (2) диффузии этих молекул к границе АОМ/обедненный раствор; (3) формировании на этой границе катионов аммония, которые выделяются в обедненный раствор, и ионов гидроксила, которые диффундируют к границе АОМ/обогащенный раствор.

2. «Облегченная» диффузия коионов аммония в анионообменной мембране провоцирует усиление генерации протонов у ее поверхности в

обедненном растворе. Каталитическая диссоциация воды в интенсивных токовых режимах увеличивает концентрацию  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в мембране, что приводит к деградации материала ионообменных мембран, изготовленных пастовым методом.

3. Модифицирование гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 полимерами пиррола и подкисление концентрируемого раствора до pH 3 способствуют повышению выхода по току и снижению энергозатрат при электродиализном извлечении и одновременном концентрировании ионов аммония из водных растворов.

**Личный вклад соискателя.** Соискателем обобщены литературные данные об организации замкнутых производственных циклов по  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с использованием мембранных технологий. Выполнены экспериментальные исследования по изучению закономерностей переноса  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в системах с ионообменными мембранами и совершенствованию электродиализного извлечения и концентрирования этих веществ. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, систематизация результатов исследования и публикации выполнены в соавторстве с научным руководителем.

**Степень достоверности результатов проведенных исследований.** Достоверность полученных результатов, научных положений и выводов работы базируется на использовании современных экспериментальных методов исследования и подтверждается согласованностью теоретически ожидаемых, литературных и экспериментальных данных.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлялись на всероссийских и международных конференциях: PERMEA 2019 Membrane Conference of Visegrád Countries (Будапешт, Венгрия, 2019); «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН» (Воронеж, Россия, 2018, 2021); XV Юбилейной всероссийской научной конференции (с международным участием) Мембраны-2022 (Тульская обл., Россия, 2022); Ежегодной отчетной конференции грантодержателей Кубанского научного фонда (Сочи, Россия, 2022); Международной научной конференции «Ion transport in organic and inorganic membranes» (Сочи, Россия, 2019, 2021, 2023); Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (Пермь, Россия, 2023).

Работа выполнена в рамках проектов РФФ № 21-19-00087 и КНФ № МФИ-20.1/128.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 6 статей, рекомендуемых ВАК РФ, 10 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях.



Показаны преимущества применения ЭД для извлечения и концентрирования аммоний-содержащих электролитов, а также недостатки этого метода.

Во второй главе представлены базовые характеристики исследованных ионообменных мембран (табл.1) и растворов; описаны используемые экспериментальные методики. Гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-41, МА-40 состоят из измельченных ионообменных смол, инертного связующего (ПЭ) и армирующей капроновой ткани. Псевдогомогенные ионообменные мембраны СМХ и АМХ содержат ионообменный материал, в котором равномерно распределены наногранулы ПВХ, а также армирующую ткань из ПВХ. Гомогенная мембрана СЈМА-4 не содержит инертного наполнителя или армирующего материала.

Таблица 1 – Некоторые характеристики исследованных ионообменных мембран

Марка	Тип	Материал матрицы/ инертного наполнителя	Фиксированные группы	Толщина в 0,02 М растворе NaCl, мкм	Обменная емкость гелевой фазы, ммоль/см <sup>3</sup> <sub>наб</sub>	f <sub>2</sub> (в растворах NaCl)
<sup>1</sup> СМХ	гомогенная	ПС+ДВБ/ПВХ	-SO <sub>3</sub> H	175±5	<sup>4</sup> 2,04±0,08	0,09±0,01
<sup>1</sup> АМХ			-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	125±5	<sup>4</sup> 1,65±0,05	0,09±0,01
<sup>2</sup> СЈМА-4		ПВДФ	-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	85±5	<sup>4</sup> 1,43±0,05	0,03±0,01
<sup>3</sup> МК-40	гетерогенная	ПС+ДВБ/ПЭ	-SO <sub>3</sub> H	545±20	<sup>4</sup> 1,95±0,08	0,22±0,01
<sup>3</sup> МА-41			-N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	500±50	<sup>4</sup> 1,62±0,06	0,20±0,01
<sup>3</sup> МА-40		ПЭА+ЭПХ/ПЭ	=NH, -NH <sub>2</sub> -N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	530±20	<sup>5</sup> 4,08±0,1	0,21±0,01

ПС – полистирол, ДВБ – дивинилбензол, ПЭА – полиэтиленамин, ЭПХ – эпихлоргидрин, ПВХ – поливинилхлорид, ПЭ – полиэтилен

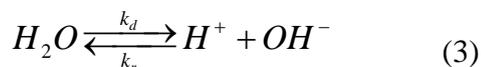
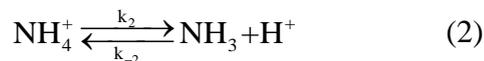
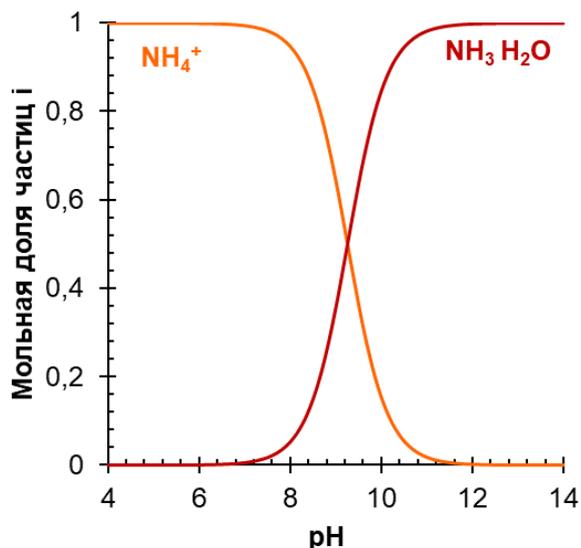
<sup>1</sup>Astom, Япония, <sup>2</sup>Chemjoy-Китай; <sup>3</sup>ООО Щекиноазот, Россия

Измерены <sup>4</sup>методом замещения противоионов соли, <sup>5</sup>кислотно-основным методом

Мембраны исследовали в растворах KCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> и NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> с учетом участия катионов аммония в реакциях переноса протона и, соответственно, влияния pH на соотношение NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (рис.2). Выбор электролитов KCl, KNO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>Cl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> обусловлен близкими подвижностями их катионов и анионов в растворах.

Морфологию и геометрию поверхностей и срезов мембран изучали методами сканирующей электронной и оптической микроскопии. pH объема мембран оценивали визуально-колористическим методом с использованием смеси антоцианов в качестве индикатора. Электропроводность и диффузионную проницаемость мембран измеряли дифференциальным методом и с применением двухкамерной проточной ячейки, соответственно.

Вольтамперные характеристики (ВАХ), хронопотенциограммы (ХП), спектры электрохимического импеданса (СЭИ) и числа переноса противоионов в мембране измеряли в проточной шестикамерной лабораторной электродиализной ячейке (рис.3).



$k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$  и  $k_{-1}$ ,  $k_{-2}$ ,  $k_r$  – кинетические константы скорости прямых и обратных реакций протонирования и депротонирования, а также констант диссоциации воды и рекомбинации ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$ , соответственно

Рисунок 2 – Распределение мольных долей  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в водном растворе в зависимости от pH

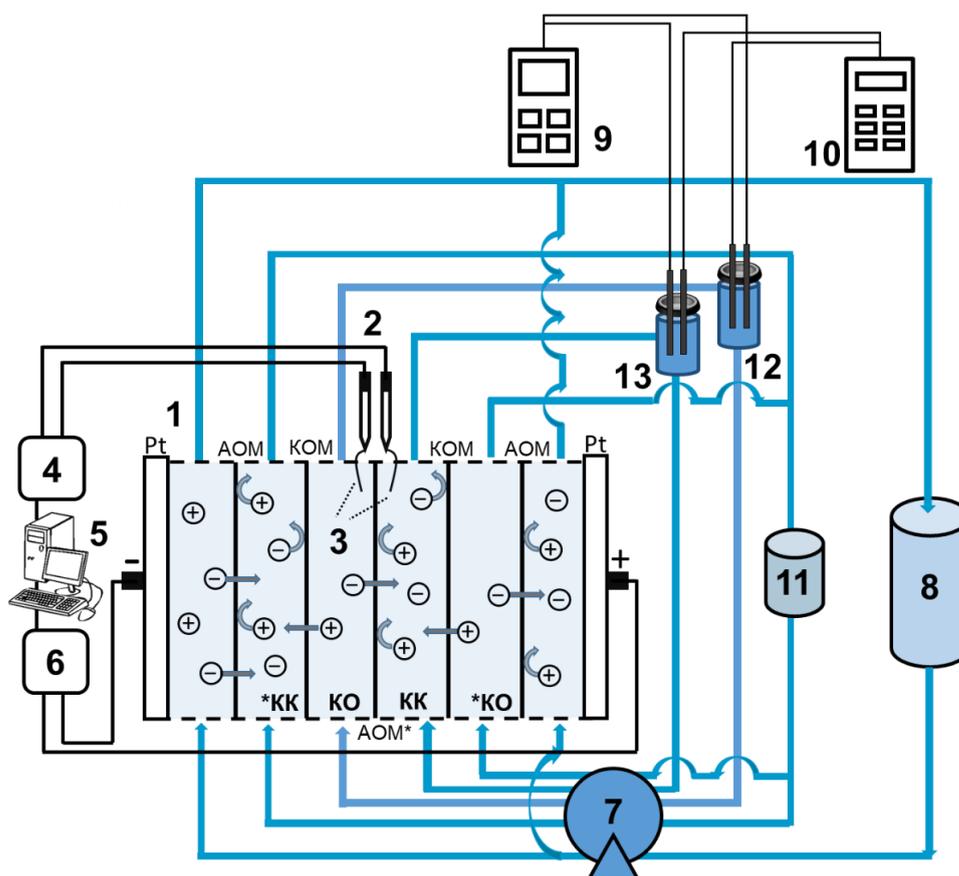


Рисунок 3 – Схема экспериментальной установки: электродиализная ячейка (1), где АОМ\* – исследуемая анионообменная мембрана, АОМ и КОМ – вспомогательные анионообменная и катионообменная мембраны; измерительные электроды  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (2); капилляры Луггина-Габера (3); мультиметр (4); персональный компьютер (5); источник тока (6); перистальтический насос (7); емкость с раствором для электродных камер (8); иономер (9); кондуктометр (10); емкость с раствором для вспомогательных контуров обессоливания и концентрирования (11), исследуемых контуров обессоливания (12) и концентрирования (13)

Межмембранное расстояние ( $h$ ) лабораторного электродиализатора

равнялось 6,6 мм, а длина канала обессоливания ( $L$ ) – 2,7 см. Поляризуемая площадь мембран составляла 7,29 см<sup>2</sup>; средняя линейная скорость протока раствора ( $V$ ) – 0,4 см с<sup>-1</sup>. Теоретическое значение толщины диффузионного слоя ( $\delta^{Lev}$ ) и предельной плотности тока ( $i_{lim}^{Lev}$ ) рассчитывали по уравнению Левека:

$$i_{lim}^{Lev} = 1,47 \left[ \frac{FDc}{h(T_i - t_i)} \left( \frac{h^2 V}{LD} \right)^{1/3} - 0,2 \right], \quad \delta^{Lev} = 0,68h \left( \frac{LD}{h^2 V_0} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии электролита;  $c$  – молярная концентрация противоиона на входе в канал обессоливания;  $F$  – постоянная Фарадея,  $T_i$  и  $t_i$  – числа переноса противоиона в мембране и растворе, соответственно.

Эффективные константы скоростей химических реакций (генерации протонов),  $\chi$ , определяли по известному уравнению с использованием значений частот  $f_G$ , найденных в точке максимума арки Гершера на СЭИ исследуемых мембранных систем:

$$\chi = \frac{2\pi f_G}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Концентрацию  $NH_4^+$  и  $NH_3 \cdot H_2O$  в контурах обессоливания (КО) и концентрирования (КК) оценивали кондуктометрическим методом по предварительно полученным концентрационным зависимостям электропроводности ( $\kappa_{p-p}$ ) раствора (при  $pH = const$ ) или хроматографическим методом (в случае  $pH \neq const$ ).

**В третьей главе** выполнен сравнительный анализ транспортных характеристик исследованных мембран в растворах  $KCl$  и  $NH_4Cl$  и выявлен механизм «облегченной» диффузии  $NH_4^+$  в анионообменных мембранах.

С использованием визуально-колористического метода показано, что  $pH$  внутреннего раствора катионообменных мембран (СМХ, МК-40) сдвинут на 2 и более единиц в кислую область, в то время как в случае анионообменных мембран он сдвинут на 4-5 (АМХ, МА-41) и более (МА-40) единиц в щелочную область по сравнению с внешним раствором (рис.4). Причиной этого сдвига является доннановское исключение из катионообменных и анионообменных мембран ионов гидроксила и протонов, соответственно. Эти ионы являются коионами и образуются в результате реакций (1) – (3).

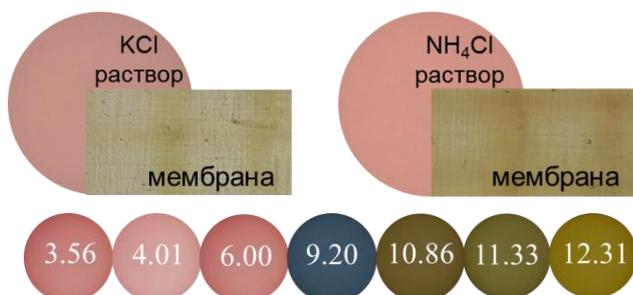


Рисунок 4 – Оптические изображения мембраны АМХ, уравновешенной с 0,02 М растворами  $KCl$  и  $NH_4Cl$  ( $pH 5,2 \pm 0,2$ ), в которые добавлен цветовой индикатор, а также колористическая шкала, полученная при разных значениях  $pH$  (обозначены цифрами) раствора  $KCl$  с индикатором

Концентрационные зависимости электропроводности исследованных

мембран ( $\kappa_{мб}$ ) не противоречат известным теоретическим представлениям, в частности, микрогетерогенной модели. Например, в случае анионообменной мембраны АМХ (рис.5) эту электропроводность в основном определяет противоион  $\text{Cl}^-$ , который является общим для  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Поэтому замена одного электролита другим практически не влияет на значения  $\kappa_{мб}$ . Более высокая обменная емкость катионообменной мембраны СМХ (табл.1) обеспечивает более высокие значения ее  $\kappa_{мб}$  по сравнению с АМХ. В случае аммоний-содержащего раствора объем катионообменной мембраны содержит больше протонов [Kozaderova O., et al, Membranes, 12(11) (2022) 1144]. Эти чрезвычайно подвижные противоионы дают прирост электропроводности СМХ в растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  по сравнению с  $\text{KCl}$  (рис.5).

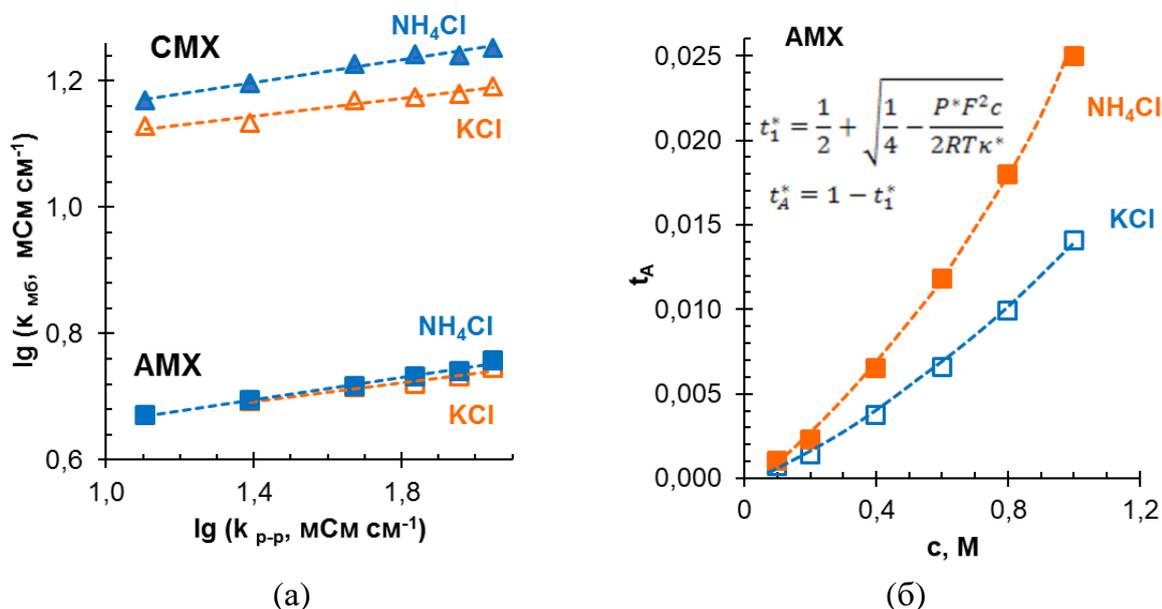


Рисунок 5 – Концентрационные зависимости электропроводности катионообменной мембраны СМХ и анионообменной мембраны АМХ(а), а также истинных чисел переноса коионов в мембране АМХ (б). Данные получены в растворах  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH } 5,2 \pm 0,2$ ). Пунктирные линии проведены для наглядности

Коэффициенты диффузии коионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в АМХ можно считать одинаковыми. Значения углов наклона линейных участков зависимостей  $\lg \kappa_{мб} - \lg \kappa_{p-p}$  дают равные в пределах погрешности метода значения объемной доли гелевой фазы,  $f_2$  для обеих мембран:  $0,07 \pm 0,01$  ( $\text{KCl}$ ) и  $0,09 \pm 0,01$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). В случае мембраны СМХ интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости ( $P$ ) и истинные числа переноса коионов ( $t_A$ ) и противоионов ( $t_I$ ) в пределах погрешности измерений являются одинаковыми для растворов  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Напротив, диффузионная проницаемость мембраны АМХ в аммоний-содержащем растворе существенно превышает величину, измеряемую в растворах  $\text{KCl}$  (рис.6). Соответственно, числа переноса коионов  $\text{NH}_4^+$  в 1,0 М растворах оказываются почти в 2 раза выше по сравнению с  $t_A$  для коионов  $\text{K}^+$  (рис.5б).

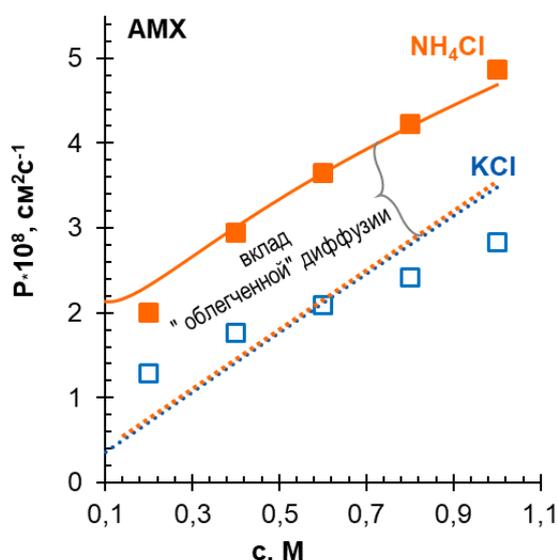


Рисунок 6 – Концентрационные зависимости измеренных (маркеры) и теоретических значений интегрального коэффициента диффузионной проницаемости, которые рассчитаны с учетом (сплошная линия) и без учета (пунктирные линии) реакций протонирования-депротонирования коиона в объеме мембраны АМХ от концентрации  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{KCl}$  во внешнем растворе

Аналогичные данные получены для всех исследованных анионообменных мембран. Причем, отношения  $P_{\text{NH}_4\text{Cl}}/P_{\text{KCl}}$  для мембран CJMA-4, АМХ и МА-41 (определены для 0,6 М растворов) находятся в интервале 1,61-1,75 и изменяются пропорционально обменной емкости их гелевой фазы (табл.1), которая контролирует доннановское исключение коионов. В случае МА-40, которая в основном содержит слабоосновные фиксированные группы,  $P_{\text{NH}_4\text{Cl}}/P_{\text{KCl}}=1,68$ , несмотря на то, что полная обменная емкость ее гелевой фазы двукратно превосходит значения, найденные для других исследованных мембран (табл.1). В экспериментах с варьированием рН раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  показано, что это исключение из выявленной тенденции, по-видимому, вызвано частичным депротонированием слабоосновных фиксированных групп МА-40 при рН внешнего раствора  $5,2 \pm 0,2$  и их участием в реакциях протонирования-депротонирования с  $\text{NH}_4^+$  или  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Предложена гипотеза, согласно которой диффузионная проницаемость мембран в аммоний-содержащих растворах увеличивается, а их селективность ( $t_1$ ) снижается вследствие «облегченной» диффузии катионов аммония из концентрированного раствора (обогащенного диффузионного слоя, ДС) в разбавленный раствор или дистиллированную воду (обедненный ДС). Схематичное представление механизма этого явления в АОМ и прилегающих диффузионных слоях показано на рис.7.

Катионы аммония попадают как коионы в АОМ из обогащенного ДС. Щелочная среда объема АОМ способствует их депротонированию с образованием  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Эти частицы не имеют электрического заряда и потому беспрепятственно диффундируют к границе АОМ/обедненный ДС. Попадая из АОМ в более кислый обедненный ДС,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  превращаются в  $\text{NH}_4^+$ , образовавшиеся ионы гидроксила переносятся через мембрану к ее границе с обогащенным ДС и участвуют в депротонировании катионов аммония. Эта физико-химическая модель положена в основу одномерной математической модели. Модель базируется на связанной системе уравнений Нернста-Планка-Пуассона и уравнения материального баланса. Она принимает во внимание

непрерывность потоков, непрерывности активностей переносимых частиц на границах фаз и учитывает возможность протекания равновесных реакций переноса протона (1) – (3) в АОМ и прилегающих ДС, рассматривая перенос пяти частиц:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . Толщина ДС для условий эксперимента рассчитана по уравнению Левека (4), остальные входные параметры модели взяты из литературных данных или оценены из концентрационных зависимостей электропроводности АОМ (рис.5а) с использованием микрогетерогенной модели.

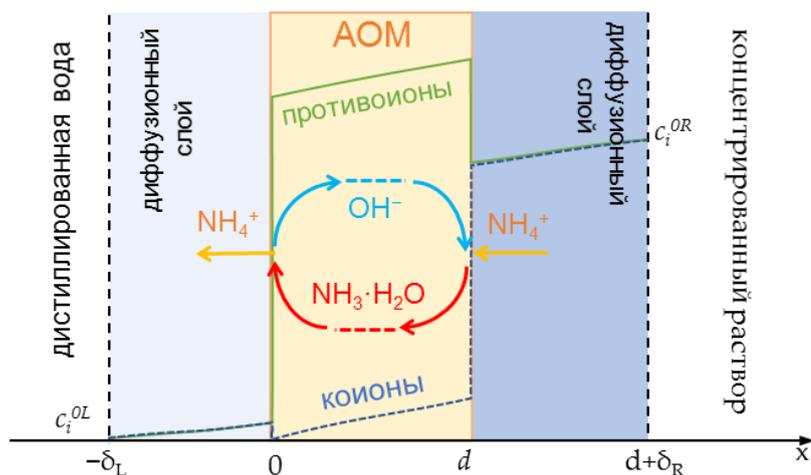


Рисунок 7 – Схематическое представление исследуемой системы:  $\delta_L$ ,  $\delta_R$  и  $d$  — толщины обедненного (левого,  $L$ ), обогащенного (правого,  $R$ ) диффузионных слоев и мембраны, соответственно,  $c_i^{OL}$  и  $c_i^{OR}$  — концентрация компонента  $i$  в дистиллированной воде и концентрированном растворе, соответственно

Результаты математического моделирования (рис.6, 8) показывают, что в целом предложенный механизм повышенной диффузионной проницаемости АОМ по отношению к  $\text{NH}_4^+$  (рис.7) является правильным. Однако превращение  $\text{NH}_4^+$  в гидратированный аммиак имеет место не только на границе мембраны, обращенной к концентрированному раствору. Согласно расчетам, степень превращения  $\text{NH}_4^+$  в  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  постепенно возрастает по мере удаления от границы АОМ/обогащенный ДС и приближения к границе АОМ/обедненный ДС; то есть до тех пор, пока рН внутреннего раствора повышается (рис. 8).

В правой части АОМ азот в основном переносится ионами  $\text{NH}_4^+$ , а поток молекул гидратированного аммония остается пренебрежимо малым; значение рН здесь изменяется от 6,2 до 7,5. В левой части АОМ азот в основном переносится молекулами  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , а поток катионов  $\text{NH}_4^+$  незначителен; рН изменяется от 8,8 до 10,0. Концентрация  $\text{NH}_4^+$  достигает почти нулевых значений в точке, близкой к середине мембраны, где встречаются два относительно высоких потока ионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{OH}^-$ , движущихся навстречу друг другу. Когда молекула гидратированного аммиака становится переносчиком азота, ей нужно пройти только через левую половину АОМ. Таким образом, благодаря участию в переносе молекул  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  поток азота через АОМ при диффузии  $\text{NH}_4\text{Cl}$  может быть удвоен по сравнению с диффузией другого

электролита, KCl. Последний характеризуется одинаковыми с NH<sub>4</sub>Cl подвижностями коиона и противоиона в растворе, но не может быть превращен в нейтральную частицу при диффузии через ту же мембрану.

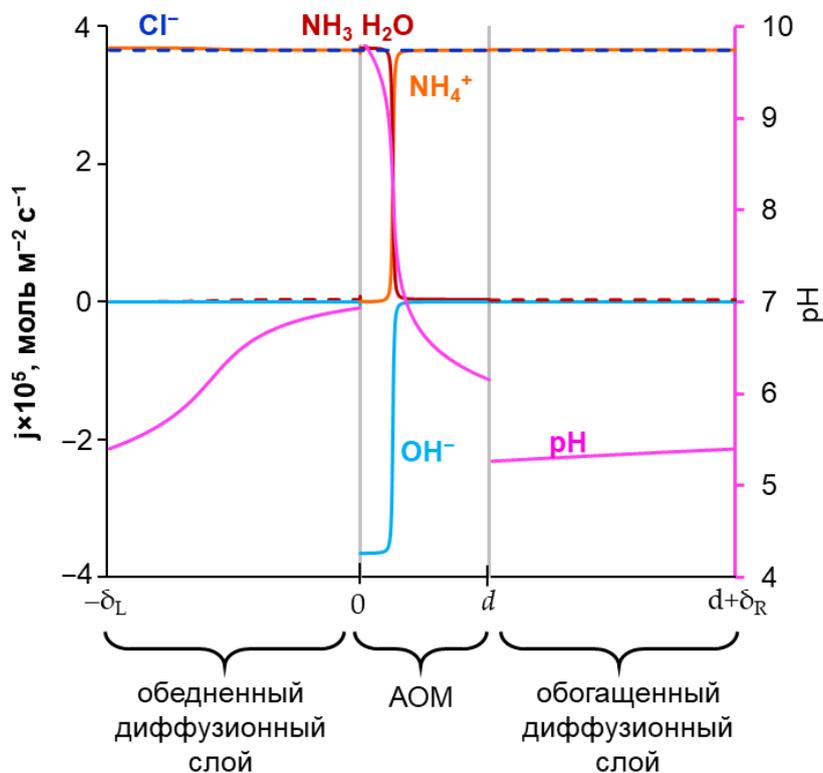


Рисунок 8 – Потоки частиц (указаны возле кривых) и pH в анионообменной мембране и прилегающих диффузионных слоях. Моделирование осуществлено Мареевым С.А. для мембраны АМХ, разделяющей дистиллированную воду и 1,0 М раствор NH<sub>4</sub>Cl (pH 5,4 ± 0,2)

Концентрация ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> в мембране напрямую зависит от их концентрации во внешнем растворе. Согласно расчетам, снижение pH внешнего раствора до 4,0 приводит к резкому снижению концентрации NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O в АОМ и плотности потока диффузии NH<sub>4</sub>Cl через мембрану. Напротив, увеличение pH внешнего раствора до 7,0 вызывает рост концентрации NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и потока NH<sub>4</sub>Cl; на границе АОМ/обогащенный ДС концентрация гидратированного аммиака при этом возрастает на 3 порядка.

Полученные результаты объясняют причины аномально высокой диффузии NH<sub>4</sub>Cl через АОМ и создают основы для противодействия этому явлению.

**Четвертая глава** посвящена изучению поведения катионо- и анионообменных мембран в наложенном электрическом поле в условиях, когда через все камеры лабораторной электродиализной ячейки прокачиваются 0,02 М растворы NH<sub>4</sub>Cl или KCl.

В случае катионообменной мембраны СМХ замена KCl на NH<sub>4</sub>Cl не приводит к значимым изменениям формы ВАХ, ХП и СЭИ, а также эффективных чисел переноса противоионов (K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> или NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sup>+</sup>). Каталитическая диссоциация воды с участием фиксированных групп на границе

СМХ/обедненный раствор наблюдается только при значительном превышении значений  $i_{lim}^{Lev}$  вследствие низкой каталитической активности фиксированных сульфогрупп. Напротив, анионообменная мембрана АМХ демонстрирует существенные различия в значениях перечисленных характеристик при переходе от раствора КСl к раствору NH<sub>4</sub>Cl (рис.9-12).

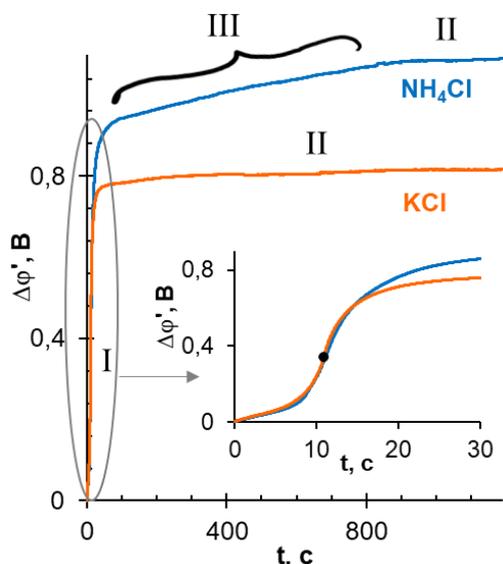


Рисунок 9 – Хронопотенциограммы мембраны АМХ в 0,02 М растворах КСl и NH<sub>4</sub>Cl, полученные при  $i=1,5i_{lim}^{Lev}$

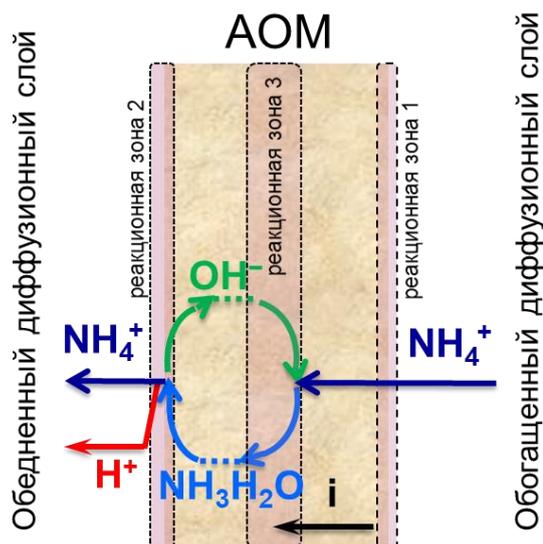


Рисунок 10 – Схематичное представление переноса ионов в системе обедненный ДС/АОМ/обогащенный ДС в наложенном электрическом поле

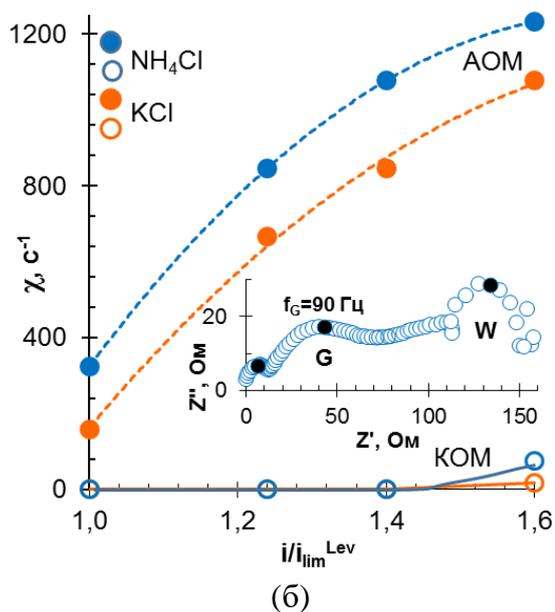
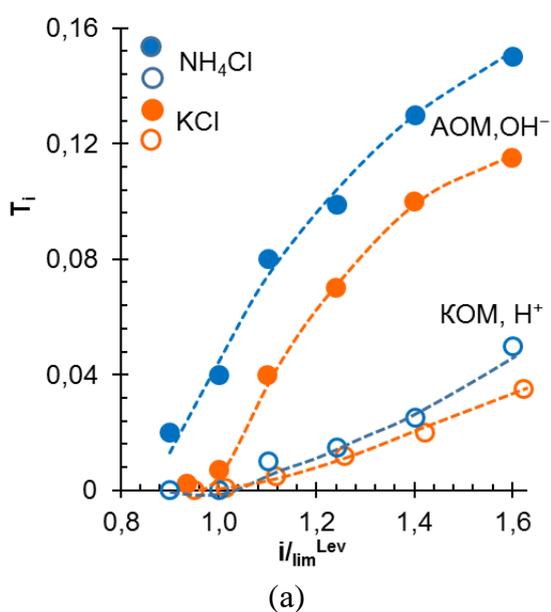


Рисунок 11 – Значения эффективных чисел переноса протонов (мембрана СМХ) и ионов гидроксила (мембрана АМХ) (а) и эффективных констант скорости реакций генерации ионов H<sup>+</sup>, OH<sup>-</sup> (б) при обессоливании 0,02 М растворов КСl и NH<sub>4</sub>Cl в зависимости от плотности тока. Вкладка (б) содержит СЭИ, полученный в растворе NH<sub>4</sub>Cl при  $i=1,24i_{lim}^{Lev}$ . На СЭИ указаны элементы импеданса Геришера (G) и Варбурга (W)

Действительно, ХП в растворе КСl являются типичными для растворов электролитов, которые не участвуют в реакциях переноса протона. Они

содержат начальный участок (I) с точкой перегиба, а также участок установившегося скачка потенциала (II), непосредственно следующий за участком I. В случае раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  между участками I и II появляется протяженная зона медленного роста скачка потенциала (III), которая, по-видимому, отвечает формированию стационарных концентрационных профилей  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  в объеме мембраны. Аналогичная форма ХП описана в литературе для АОМ в растворах фосфатов, которые участвуют в реакциях протонирования-депротонирования с водой. Участок III, который можно рассматривать как индикатор «облегченной» диффузии катионов аммония в АОМ, появляется на ХП при  $i \approx 0,8i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . При этой плотности тока концентрация  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на границе АОМ/обедненный ДС снижается до  $0,2c$  ( $c$  – концентрация в ядре потока), в то время как на границе АОМ/обогащенный ДС она почти удваивается. На этой границе формируется реакционная зона 1 (рис.10). Количество молекул  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , доставляемых к границе АОМ/обедненный ДС, лимитируется скоростью их диффузии и скоростью химических реакций (1) – (3) в мембране.

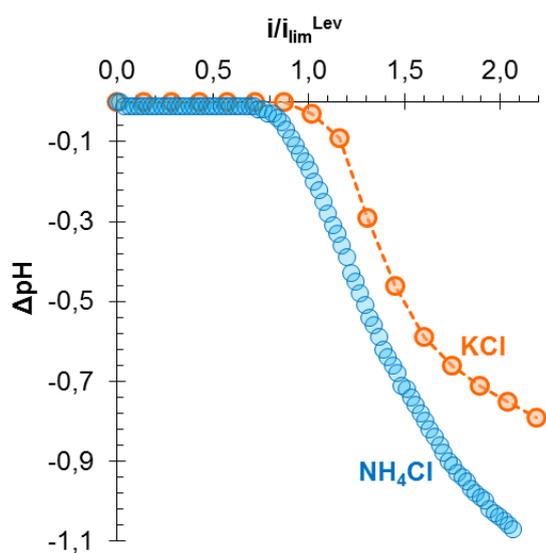


Рисунок 12 – Разность pH обессоливаемых 0,02 М растворов KCl и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  на входе и выходе КО в зависимости от плотности тока

анионов  $\text{OH}^-$  – в АОМ. Этот механизм сходен с предложенным Simons R. для объяснения усиления генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов при добавлении в раствор, граничащий с АОМ, аминов. Расчеты с помощью математической модели в отсутствие внешнего электрического поля показывают, что реакционная зона 3 в объеме мембраны локализуется в глубине сечения АОМ. В этой зоне встречаются разнонаправленные потоки  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{OH}^-$  и идет наиболее интенсивная генерация  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение скорости генерации ионов гидроксила в наложенном электрическом поле приводит к росту их концентрации в объеме мембраны и, соответственно, к увеличению потока

На границе АОМ/обедненный ДС находится реакционная зона 2. В этой зоне благодаря реакциям протонирования-депротонирования между  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  с участием воды идет генерация  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов. Оценки, выполненные с использованием равновесных констант этих реакций, дают значение константы скорости лимитирующей стадии около  $10 \text{ с}^{-1}$ , что почти на 6 порядков больше скорости реакции автопротолиза молекул воды в свободном растворе. Электрическое поле способствует отводу образовавшихся катионов  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{H}^+$  в обедненный раствор, а

$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  к границе АОМ/обедненный раствор. Рост концентрации молекул гидратированного аммиака, «катализирующих» генерацию ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  на границе АОМ/обедненный раствор, вызывает увеличение потока ионов  $\text{OH}^-$  к границе с обогащенным раствором, что, в свою очередь приводит к увеличению обратной диффузии  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Предложенный механизм «облегченной диффузии, сопровождающийся генерацией  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  ионов в системах АОМ/аммоний-содержащий раствор, подтверждается экспериментальными данными. Действительно, числа переноса ионов гидроксила приобретают ненулевые значения (рис.11а), а обессоливаемый раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  подкисляется (рис.11) при  $i \geq 0,8i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . В случае раствора  $\text{KCl}$  эти изменения проявляются только при  $i \geq i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ . Эффективная константа скорости генерации протонов и ионов гидроксила в аммоний-содержащем растворе при  $i = i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$  в 2 раза превышает значение, найденное в растворе  $\text{KCl}$  (рис.11б). Увеличение плотности тока способствует росту напряженности электрического поля на границе АОМ/обедненный раствор и увеличению скорости генерации протонов и ионов гидроксила. Причем к описанному выше механизму может подключиться каталитическая диссоциация воды с участием слабоосновных фиксированных групп АОМ. Разница в значениях  $\Delta pH$ ,  $T_{\text{OH}^-}$  и  $\chi$  в растворах  $\text{KCl}$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  остается практически неизменной в исследованном диапазоне плотностей тока.

Наличие реакционной зоны 2 (рис.10), в которой присутствуют молекулы  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и идет интенсивная генерация  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  ионов, вызывает сравнительно быструю электрохимическую деградацию мембран (АМХ), изготовленных пастовым методом. Применение интенсивных токовых режимов также способствует такой деградации. Основным отличием в механизмах этой электрохимической деградации по сравнению с известными для растворов  $\text{NaCl}$  или  $\text{KCl}$ , по-видимому, является разрушение ПВХ вследствие его аминирования. Образование застойных зон в местах чешуйчатого отслоения ионообменного материала приводит к почти двукратному снижению предельного тока, определяемого по ВАХ (рис.13).

Длительное применение гетерогенных мембран российского производства (МА-41) в ЭД аммоний-содержащих растворах не сопровождается каким-либо заметным разрушением их ионообменного материала.

Электрохимическое поведение АОМ, находящихся в растворах, которые содержат не только коион, но и противоион ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), участвующий в реакциях переноса протона, является еще более сложным (рис.14).

Замена раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  на  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  вызывает существенное снижение скачка потенциала при заданных значениях плотности тока. При этом в случае раствора  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  количество протонов, генерируемых АОМ при заданном значении  $i/i_{\text{lim}}^{\text{Lev}}$ , снижается по сравнению с наблюдаемым в растворе  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Как известно, генерация протонов в случае раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  сопровождается накоплением в обедненном ДС молекул фосфорной кислоты, которые не

участвуют в переносе электрического заряда.

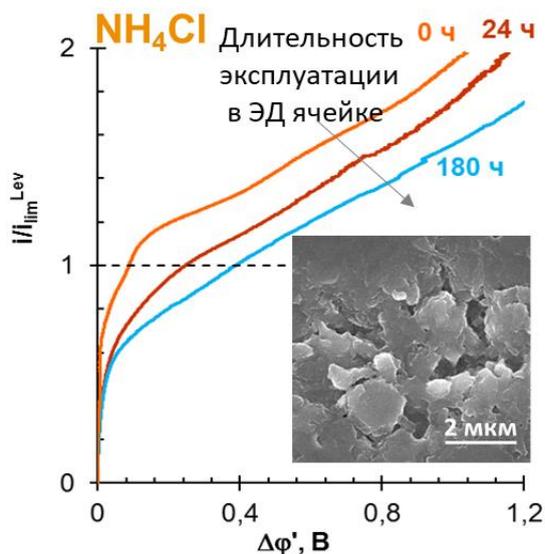


Рисунок 13 – Влияние длительности эксплуатации мембраны АМХ в электрическом поле на форму ВАХ при обессоливании 0,02 М раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$

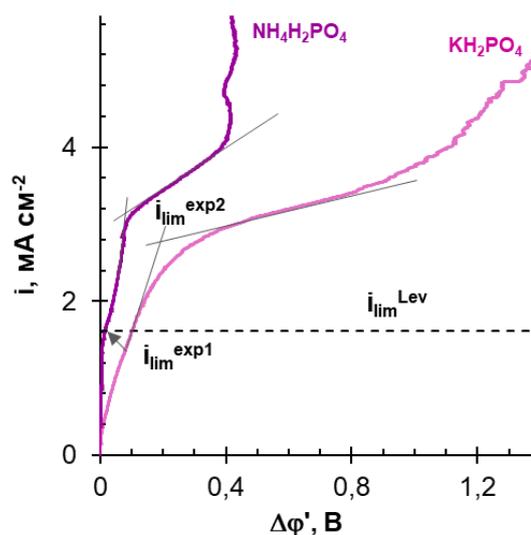


Рисунок 14 – Вольтамперные характеристики мембраны АМХ в 0,02 М растворах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

По-видимому, молекулы  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  участвуют в депротонировании  $\text{H}_3\text{PO}_4$  с образованием катионов  $\text{NH}_4^+$  и анионов  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Увеличение количества переносчиков электрического заряда способствует уменьшению электрического сопротивления обедненного раствора у поверхности АОМ. Однако проверка этой гипотезы требует проведения дополнительных исследований.

**В пятой главе** обобщены результаты апробации приемов снижения «облегченной» диффузии  $\text{NH}_4^+$  через АОМ в условиях наложенного электрического поля и в его отсутствии. Один из приемов состоял в проверке прогнозируемой моделью (глава 3) ослаблении «облегченной» диффузии в кислых аммоний-содержащих растворах. Исследования проводились с использованием лабораторной электродиализной ячейки (рис.3), в контурах КО и КК которой циркулировали растворы  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Начальные концентрации этих растворов равнялись  $1 \text{ г дм}^{-3}$  (0,013 М) и  $20 \text{ г дм}^{-3}$  (0,25 М), соответственно. Начальные значения рН растворов в КО были  $5,4 \pm 0,1$ . рН раствора в КК в течение эксперимента поддерживался равным  $5,4 \pm 0,1$ ,  $3,0 \pm 0,1$  или  $2,0 \pm 0,1$ . Эти условия имитировали электродиализную переработку конденсата сокового пара, образующегося при получении аммонийной селитры.

Наибольший (около 10 %) прирост выхода по току,  $\eta$ , по целевому компоненту ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) наблюдался при замене раствора с рН  $5,4 \pm 0,1$  на раствор с рН  $3,0 \pm 0,1$  (рис.15). Более значительное подкисление раствора в контуре КК (до рН  $2,0 \pm 0,1$ ) не привело к улучшению эффективности ЭД вследствие усиления конкурирующего переноса протонов как коионов через АОМ. Максимальные выходы по току достигались при энергозатратах (в расчете на парную камеру) около  $100 \text{ Вт ч моль}^{-1}$ , когда концентрация  $\text{NH}_4\text{NO}_3$

в контуре КО снизилась в 1,5 раза. В соответствии с уравнением (4) во столько же раз увеличилось отношение  $i/i_{lim}^{Lev}$ . По-видимому, после достижения этого значения  $i/i_{lim}^{Lev}$  вклад в выход по току конкурирующего переноса  $\text{NO}_3^-$  и генерированных  $\text{OH}^-$  ионов стал доминирующим. Поэтому подкисление раствора в контуре КК перестало сдерживать «облегченную» диффузию  $\text{NH}_4^+$  через АОМ и оказывать положительное влияние на эффективность электродиализа аммоний-содержащего раствора.

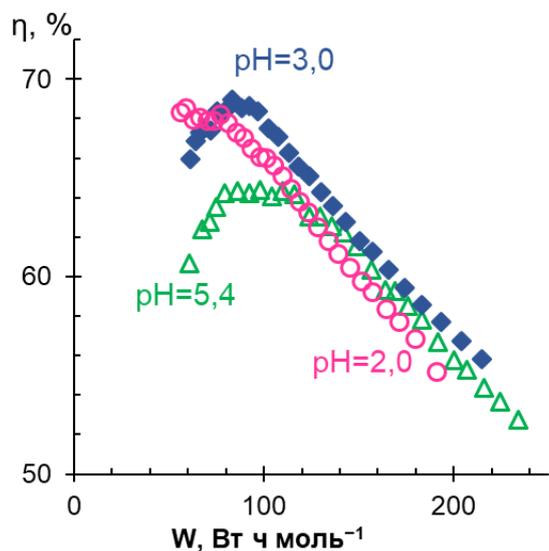


Рисунок 15 – Зависимости выхода по току  $\text{NH}_4^+$  от энергозатрат при ЭД извлечения этих ионов в циркуляционном гидродинамическом режиме. Мембранный пакет образован мембранами СМХ и АМХ. Начальные концентрации растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  в контурах обессоливания и концентрирования – 1 г/л (рН 5,4) и 20 г/л, соответственно. Значения рН, поддерживаемого в контуре концентрирования, указаны на рисунке. Плотность задаваемого тока  $i=2,61 \text{ mA cm}^{-2}$

Еще один апробированный прием заключался в объемном или градиентном модифицировании гетерогенной (МА-41) анионообменной мембраны полимерами пиррола. Ожидалось, что положительный эффект будет достигнут благодаря ослаблению «облегченной» диффузии  $\text{NH}_4^+$  вследствие увеличения концентрации фиксированных групп на поверхности мембраны, обращенной в камеру концентрирования. Кроме того, полимеры пиррола могли уменьшить эффективный диаметр крупных макропор, образующихся на границах гранул ионообменных смол и инертного наполнителя, а также армирующей сетки и композиционного ионообменного материала.

Действительно, интегральный коэффициент диффузионной проницаемости модифицированной мембраны МА-41М снизился в 9 (KCl) и в 13 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) раз (рис.16а), а ее удельная электропроводность увеличилась в 2,0 (KCl) и в 2,4 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) раза (рис.16б) по сравнению с исходной МА-41. Существенное улучшение транспортных характеристик МА-41М в аммоний-содержащем растворе подтвердило перспективность применения полимеров пиррола для противодействия «облегченной» диффузии. Применение градиентно-модифицированной мембраны МА-41М<sub>2</sub> полимерами пиррола при ЭД переработке растворов  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  с рН  $5,4 \pm 0,1$  (начальные концентрации электролита в КО и КК 0,013 М и 0,25 М, соответственно) привело к повышению выхода по току на 10% по сравнению с достигаемым в мембранном пакете со стандартной мембраной МА-41. Закономерности изменения выхода по току от длительности электродиализа в целом не отличались от полученных

в экспериментах по варьированию рН в контуре концентрирования.

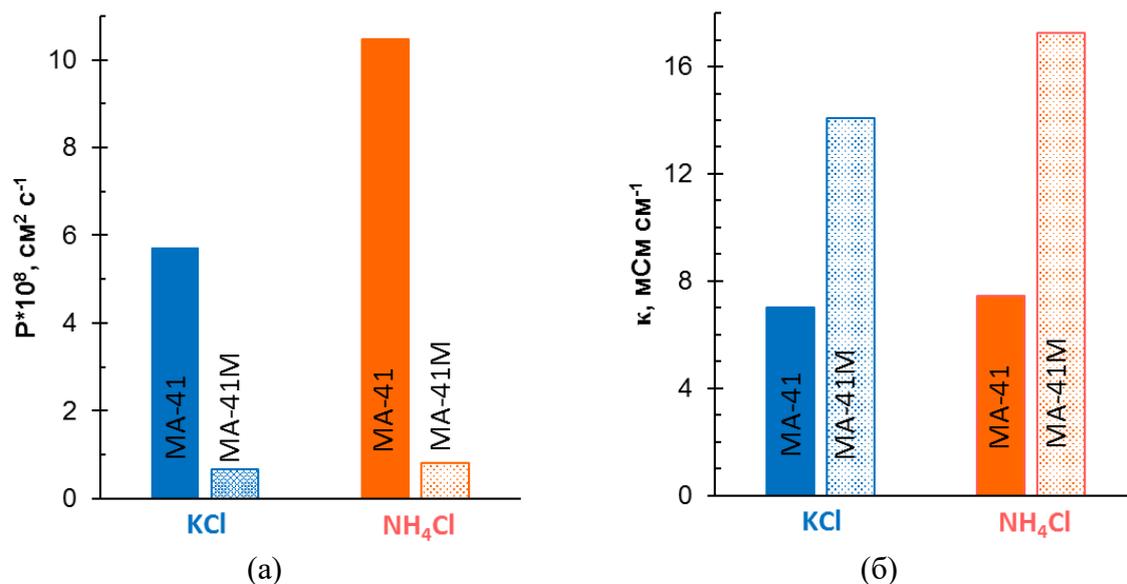


Рисунок 16 – Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости (а) и значения удельной электропроводности (б) исходной (МА-41) и модифицированной полимерами пиррола (МА-41М) мембран в 2,0 М растворах  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{KCl}$

Результаты экспериментов показали, что предложенные приемы являются эффективными, если задаваемые при электродиализе аммоний-содержащих растворов плотности тока не превышают теоретические предельные значения более, чем в 1,5 раза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования транспортных, электрохимических и массообменных характеристик стандартных и модифицированных катионо- и анионообменных мембран, находящихся в растворах  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  позволили сформулировать следующие выводы.

1. Обнаружено увеличение диффузионной проницаемости анионообменных мембран (АМХ, СЈМА-4, МА-41, МА-40) на 20-70 % при замене раствора  $\text{KCl}$  на  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Прирост интегрального коэффициента диффузионной проницаемости увеличивается с увеличением рН обогащенного раствора и концентрации в нем катионов аммония. В случае катионообменных мембран (СМХ, МК-40) вышеуказанная смена электролита не вызывает значимых изменений их диффузионной проницаемости и селективности.

2. Предложен и подтвержден экспериментальными исследованиями, а также результатами расчетов с использованием трехслойной математической модели механизм «облегченной» диффузии коионов  $\text{NH}_4^+$  в анионообменных мембранах. Показано, что подкисление обедненного и обогащенного раствора ослабляет «облегченную» диффузию  $\text{NH}_4^+$ . Подщелачивание этих растворов, напротив, способствует развитию этого явления.

3. Независимыми методами (измерение разности рН на входе и выходе камеры обессоливания; определение чисел переноса протонов и ионов гидроксила в катионообменной и анионообменной мембране; регистрация

спектров электрохимического импеданса) доказано усиление генерации  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , сопряженное с «облегченной» диффузией катионов аммония через анионообменную мембрану из камеры концентрирования в камеру обессоливания электродиализатора.

4. Показано, что анионообменные мембраны, изготовленные пастовым методом (АМХ) подвергаются специфической для аммоний-содержащих растворов электрохимической деструкции поверхности, которая приводит к двукратному уменьшению предельного тока после 180 часов эксплуатации мембран в электродиализаторе. Эта деструкция вызвана последствиями «облегченной» диффузии  $\text{NH}_4^+$ : интенсификацией генерации анионов  $\text{OH}^-$  и наличием в мембране молекул  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в сверхпредельных токовых режимах.

5. Модифицирование полимерами пиррола позволяет на порядок снизить диффузионную проницаемость мембраны МА-41 в отсутствие электрического поля. Причем в случае растворов  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , положительный эффект от модифицирования оказывается в 1,5 раза выше по сравнению с наблюдаемым в случае растворов  $\text{KCl}$ . Применение модифицированных мембран при электродиализе аммоний-содержащего раствора, а также его подкисление до рН 3 в контуре концентрирования приводят к увеличению на 10 % выхода по току целевого компонента ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) при заданных энергозатратах, если задаваемая плотность тока не превышает теоретический предельный ток в 1,5 раза.

Чтобы расширить и детализировать полученные знания в дальнейшем представляется целесообразным продолжить исследования для определения природы воздействия реакций протолиза между компонентами раствора и фиксированными группами мембран на массоперенос; уточнения оптимальных параметров модифицирования анионообменных мембран для повышения эффективности противодействия «облегченной» диффузии  $\text{NH}_4^+$ ; разработки способов безреагентного подкисления аммоний-содержащих растворов в камерах концентрирования электродиализаторов.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

*Статьи в научных журналах:*

1. Rybalkina O.A., Tsygurina K.A., Melnikova E.D., Pourcelly G., Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. Catalytic effect of ammonia-containing species on water splitting during electro dialysis with ion-exchange membranes // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Т. 299. – С. 946-962.

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

3. Мельникова Е.Д., Цыгурина К.А., Письменская Н.Д., Никоненко В.В. Влияние реакций протонирования-депротонирования на диффузию хлорида

аммония через анионообменную мембрану // Мембраны и мембранные технологии. – 2021. – Т. 11, № 5. – С. 360-370.

4. Skolotneva E., **Tsygurina K.**, Mareev S., Melnikova E., Pismenskaya N., Nikonenko V. High Diffusion Permeability of Anion-Exchange Membranes for Ammonium Chloride: Experiment and Modeling // International Journal of Molecular Sciences. – 2022. – Т. 23, № 10. – Номер статьи 5782.

5. Pismenskaya N., **Tsygurina K.**, Nikonenko V. Recovery of Nutrients from Residual Streams Using Ion-Exchange Membranes: Current State, Bottlenecks, Fundamentals and Innovations // Membranes. – 2022. – Т. 12, № 5. – Номер статьи 497.

6. Gorobchenko A.D., Mareev S.A., Rybalkina O.A., **Tsygurina K.A.**, Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. How do proton-transfer reactions affect current-voltage characteristics of anion-exchange membranes in salt solutions of a polybasic acid? Modeling and experiment // Journal of Membrane Science. – 2023. – Т. 683. – Номер статьи 121786.

*тезисы докладов:*

7. **Цыгурина К.А.**, Рыбалкина О.А., Письменская Н.Д. Закономерности транспорта ионов калия и аммония в каналах обессоливания электродиализатора // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2018): Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием. Воронеж, 08–11 октября 2018 года. – 2018. – С. 605-608.

8. **Tsygurina K.A.**, Rybalkina O.A., Melnikova E.D., Pourcelly G., Pismenskaya N. Influence of the «facilitated» diffusion  $\text{NH}_3$  through the anion-exchange membrane on the rate of water splitting in electro dialysis process // Ion transport in organic and inorganic membranes: Conference Proceedings, Sochi, 20–25 мая 2019 года. – 2019. – С. 327-329.

9. Pismenskaya N.D., Rybalkina O.A., **Tsygurina K.A.**, Nikonenko V.V. «FACILITATED» diffusion and its impact on water splitting in electro dialysis of  $\text{NH}_4^+$  containing solutions // Сборник тезисов докладов международной конференции «PERMEA 2019 Membrane Conference of Visegrád Countries». – 2019. – С. 56.

10. **Tsygurina K.A.**, Rybalkina O.A., Melnikova E.D., Solonchenko K.V., Pismenskaya N.D. Mechanism of ammonia transport through ion-exchange membranes with and without application of an electric field // Ion transport in organic and inorganic membranes-2021: Conference Proceedings, Sochi, 20–25 сентября 2021 года. – 2021. – С. 308-310.

11. Письменская Н.Д., Мельникова Е.Д., **Цыгурина К.А.**, Рыбалкина О.А. «Облегченная» диффузия коионов аммония через анионообменную мембрану // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2021): Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, Воронеж, 04–07 октября 2021 года. – 2021. – С. 515-517.

12. Бутыльский Д.Ю., Письменская Н.Д., Рыбалкина О.А., **Цыгурина К.А.** Фундаментальные основы электродиализного концентрирования аммоний и фосфат-содержащих растворов // Передовые исследования Кубани: Сборник

материалов Ежегодной отчетной конференции грантодержателей Кубанского научного фонда, Сочи, 20–22 июня 2022 года. – 2022. – С. 312-317.

13. Письменская Н.Д., Горобченко А.Д., Козмай А.Э., Мареев С.А., Мороз И.А., Ничка В.С., Рыбалкина О.А., Солонченко К.В., **Цыгурина К.А.** Извлечение, очистка и концентрирование амфотерных веществ с использованием ионообменных мембран // Сборник материалов XV Юбилейной всероссийской научной конференции (с международным участием) Мембраны-2022 (Тульская обл., Россия, 2022). – 2022. – С. 312-317.

14. **Цыгурина К.А.**, Рулева В.Д., Пономарь М.А., Письменская Н.Д. Совершенствование электродиализного концентрирования ионов аммония путем модифицирования анионообменных мембран // Материалы всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика», Пермь, 19-21 апреля 2023. – 2023. – Т. 1. – С. 205-209.

15. **Tsygurina K.**, Mareev S., Ponomar M., Pismenskaya N. Transfer phenomena in the membrane stack during electro dialysis processing of ammonium-containing solutions // Ion transport in organic and inorganic membranes-2023: Conference Proceedings, Sochi, 22–27 мая 2023 года. – 2023. – С. 299-301.

16. **Tsygurina K.**, Ponomar M., Ruleva V., Porozhnyy M., Moroz I. Effect of polypyrrole modification of commercial ion exchange membrane MA-41 on surface characteristics // Ion transport in organic and inorganic membranes-2023: Conference Proceedings, Sochi, 22–27 мая 2023 года. – 2023. – С. 302.

*Автор выражает глубокую признательность д.х.н. профессору **Никоненко В.В.** за полезные дискуссии при интерпретации данных, а также д.х.н. профессору **Темердашеву З.А.** за постоянное внимание к работе. Автор также благодарит к.х.н., доцента **Мареева С.А.** и **Горобченко А.Д.** за математическое моделирование переноса ионов в системах с ионообменными мембранами, к.х.н., доцента **Порожного М.В.** за предоставление образцов модифицированных мембран и к.х.н., доцента **Чупрынину Д.А.** за аналитическое сопровождение экспериментов по электродиализной переработке аммоний-содержащих растворов.*