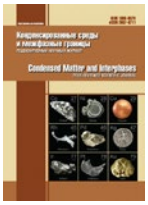

ISSN 1606-867X (Print)
ISSN 2687-0711 (Online)
Конденсированные среды и межфазные границы
https://journals.vsu.ru/kcmf/

**Краткие сообщения**

Краткое сообщение
УДК 66.081.6–278 : 66.087.97
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13979
Научная специальность ВАК – 1.4.6. Электрохимия; 1.4.4. – Физическая химия

# Малореагентное селективное извлечение аммиачного азота из сточных вод: оптимизация токового режима биполярного электродиализа, сопряженного с жидкостно-жидкостным мембранным контактором

**К. В. Брижан✉, В. В. Сарапулова, В. В. Гуляева, Н. Д. Письменская**

*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет,*
*Ставропольская ул., 149, Краснодар 350040, Российская Федерация*

**Аннотация**

*Цель статьи:* Жидкостно-жидкостные мембранные контакторы (ЖЖМК) с газопроницаемыми мембранами являются перспективными системами для одностадийного селективного извлечения аммиачного азота из многокомпонентных сточных вод. Недостаток этих систем состоит в дозировании концентрированных растворов кислоты и щелочи для поддержания заданных значений pH в контурах ЖЖМК. Снизить применение реагентов можно, комбинируя ЖЖМК с биполярным электродиализом (БМЭД). Цель статьи – продемонстрировать возможность эффективного применения биполярного электродиализа в комбинированном ЖЖМК + БМЭД процессе при плотностях тока значительно меньше тех, которые используются в настоящее время.

*Экспериментальная часть:* Исследования выполнены с использованием двухконтурного лабораторного ЖЖМК, который содержал гидрофобные половолоконные газоразделительные мембраны из полисульфона, и лабораторного БМЭД с двухкамерной элементарной ячейкой, состоящей из чередующихся катионообменных мембран Ralex CMH PES и биполярных мембран TWEDBp-1 или Neosepta Bp-1. Имитат сточной воды содержал ионы $NH_4^+$, $K^+$, $Cl^-$, $OH^-$ и молекулы $NH_3$ и имел pH 9.3±0.1. Принимающий раствор содержал HCl и имел pH 3.0±0.1.

*Выводы:* Показано, что применение биполярных мембран TWEDBp-1 или Neosepta Bp-1 для безреагентной генерации ионов $H^+$, $OH^-$ позволяет обойтись без дозирования щелочи в питающий раствор ЖЖМК. Этот результат достигается при оптимальной плотности тока в 2 мА $см^{-2}$. В условиях проведения экспериментов она в 1.5 раза (TWEDBp-1) и 2.0 раза (Neosepta Bp-1) превышает критическую плотность тока, которая соответствует началу интенсивной генерации ионов $H^+$, $OH^-$ исследованными биполярными мембранами.

**Ключевые слова**: аммиачный азот, сточные воды, жидкостно-жидкостный мембранный контактор, электродиализ, биполярная мембрана

***Источник финансирования:*** Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24–19-00451, https://rscf.ru/project/24-19-00451/.

***Для цитирования:*** Брижан К. В., Сарапулова В. В., Гуляева В. В., Письменская Н. Д. Малореагентное селективное извлечение аммиачного азота из сточных вод: оптимизация токового режима биполярного электродиализа, сопряженного с жидкостно-жидкостным мембранным контактором. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2026;28(3): 444–448. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13979

✉ Брижан Ксения Владимировна, e-mail: sol.ksenia17@yandex.ru
© Брижан К. В., Сарапулова В.В., Гуляева В.В., Письменская Н. Д., 2026

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

**Short communication**

Short communication
https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13979

# Low-reagent selective extraction of ammonia nitrogen from wastewater: optimization of the current mode of bipolar electrodialysis coupled with a liquid-liquid membrane contactor

**K. V. Brizhan✉, V. V. Sarapulova, V. V. Gulyaeva, N. D. Pismenskaya**

*Kuban State University,*
*149, Stavropolskaya ul., Krasnodar 350040, Russian Federation*

**Abstract**

*Objectives:* Liquid-liquid membrane contactors (LLMC) with gas-permeable membranes are promising systems for the single-stage selective removal of ammonia nitrogen from multicomponent wastewater. A drawback of these systems is the need to dose concentrated solutions of acid and alkali to maintain the desired pH in the LLMC streams. The use of bipolar electrodialysis (BMED) reduces the amount of reagents. The aim of this article is to demonstrate the feasibility of effectively using bipolar electrodialysis in a combined LLMC + BMED process at current densities significantly lower than those currently used.

*Experimental:* The studies were conducted using a dual-loop laboratory LLMC containing hydrophobic hollow fiber gas permeable membranes made of polysulfone and a laboratory BMED with a two-compartment unit cell consisting of alternating Ralex CMH PES cation-exchange membranes and TWEDBp-1 or Neosepta Bp-1 bipolar membranes. The simulated wastewater with pH of 9.3±0.1 contained $NH_4^+$, $K^+$, $Cl^-$, $OH^-$ ions, and $NH_3$ molecules. The stripping solution with pH of 3.0±0.1 contained HCl.

*Conclusions:* It is shown that the use of TWEDBp-1 or Neosepta Bp-1 bipolar membranes for reagent-free generation of $H^+$ and $OH^-$ ions eliminates the need for alkali dosing in the LLMC feed solution. This result is achieved at an optimal current density of 2 mA $cm^{-2}$. Under the experimental conditions, this current density is 1.5 times (TWEDBp-1) and 2.0 times (Neosepta Bp-1) higher than the critical current density, which corresponds to the onset of intense $H^+$ and $OH^-$ ion generation by the studied bipolar membranes.

**Keywords:** Ammonia nitrogen, Wastewater, Liquid-liquid membrane contactor, Electrodialysis, Bipolar membrane

***Funding:*** The study was carried out with the financial support of Russian Science Foundation within the framework of the project No.24–19-00451, https://rscf.ru/project/24-19-00451/.

***For citation:*** Brizhan K. V., Sarapulova V. V., Gulyaeva V. V., Pismenskaya N. D. Low-reagent selective extraction of ammonia nitrogen from wastewater: optimization of the current mode of bipolar electrodialysis coupled with a liquid-liquid membrane contactor. *Condensed Matter and Interphases*. 2026;28(3): 444–448. https://doi.org/10.17308/kcmf.2026.28/13979

✉ Kseniia V. Brizhan, e-mail: sol.ksenia17@yandex.ru
© Brizhan K. V., Sarapulova V. V., Gulyaeva V. V., Pismenskaya N. D., 2026

## 1. Введение

Аммиачный азот содержится в муниципальных сточных водах, стоках животноводства и производства азотных удобрений. Попадая в гидросферу, он вызывает эвтрофикацию водоемов, приводя к деградации экосистем [1]. В последние годы явно прослеживается тенденция не только обезвреживать аммонийный азот в сточных водах, но и извлекать его в виде чистых солей с использованием жидкостно-жидкостных мембранных контакторов, ЖЖМК [2, 3]. Как правило, ЖЖМК содержит пучок гидрофобных газопроницаемых половолоконных мембран, ПВМ [4]. Питающий аммоний-содержащий раствор с pH > 8 омывает их внешнюю поверхность. Принимающий раствор кислоты с pH≤3 прокачивается через внутреннее пространство ПВМ [5]. В щелочной среде часть катионов $NH_4^+$ превращается в $NH_3$, который переносится через ПВМ в принимающий раствор. Там он реагирует с протоном и снова становится катионом $NH_4^+$. Плотный скин-слой на внешней поверхности ПВМ является непроницаемым для гидратированных ионов, обеспечивая получение чистой аммонийной соли в контуре принимающего раствора [5]. Дозирование концентрированных растворов кислоты и щелочи позволяет поддерживать заданные значения pH в принимающем и питающем растворах, соответственно [6]. От дозирования щелочи можно отказаться, если компенсировать израсходованные ионы гидроксила в питающем растворе $OH^-$ ионами, генерируемыми биполярной

мембраной [7] (рис. 1). Для этих целей чаще всего используют электродиализаторы с двухкамерной элементарной ячейкой, образуемой чередующимися катионообменными и биполярными мембранами, БМЭД [7]. Как правило, применяемые для генерации $H^+$, $OH^-$ ионов плотности тока составляют более 10 мА $см^{-2}$ [7], что приводит к высоким энергозатратам, ставящим под сомнение экологическую и экономическую целесообразность малореагентного процесса (ЖЖМК + БМЭД) в сравнении с реагентным (ЖЖМК).

Целью исследования является демонстрация возможности эффективного применения биполярного электродиализа в комбинированном ЖЖМК + БМЭД процессе при плотностях тока значительно меньше тех, которые используются в настоящее время

## 2. Объекты и методы

Лабораторный ЖЖМК содержал пучок ПВМ из полисульфона, произведенных ООО Новая Сервисная Компания, Краснодар, Россия. Суммарная площадь внешней поверхности ПВМ была 168±1 $см^2$. Средние линейные скорости течения питающего и принимающего растворов равнялись 0.4 и 1.3 $см{\cdot}с^{-1}$, соответственно. Питающий раствор объемом 250±1 $см^3$, имитирующий состав сточной воды, содержал 410±1 мМ $NH_4Cl$ и KOH, в количестве, необходимом для достижения pH 9.3±0.1. Принимающий раствор объемом 100±1 $см^3$ содержал 10 мМ HCl; итоговое значение pH данного раствора составляло 3.0±0.1. В случае реагентного процесса, в контур питающего раствора непрерывно дозировали раствор KOH концентрацией 1000±1 мМ. В случае малореагентного процесса, питающий раствор после ЖЖМК прокачивался (0.4 $см\ с^{-1}$) через щелочную камеру БМЭД (1) и вновь подавался в ЖЖМК (рис. 1). Через кислотную камеру БМЭД (2) циркулировал 410±1 мМ раствор KCl. Дозирование раствора кислоты концентрацией 40±1 мМ в принимающий раствор ЖЖМК осуществлялось идентично в обоих процессах. Каждый из экспериментов длился 5 часов. Детальное описание экспериментальной установки и методика обработки получаемых данных даны в [8].

Вольтамперные характеристики биполярных мембран были получены в условиях, идентичных задаваемым в комбинированном ЖЖМК+БМЭД процессе.

Вольтамперные характеристики регистрировали в потенциодинамическом режиме при линейной скорости изменения плотности тока $2.5{\cdot}10^{-3}$ $мА{\cdot}см^{-2}{\cdot}с^{-1}$ с использованием источника-измерителя Keithley 2400 (Keithley Instruments, США). Концентрацию ионов аммония в питающем и принимающем растворах определяли спектрофотометрическим методом с реактивом Несслера на спектрофотометре UV-1800 (ECOVIEW, Россия); величину pH контролировали pH-метром «Эксперт-001» (Россия) со стеклянным комбинированным электродом.

Лабораторный электродиализатор БМЭД содержал катионообменную мембрану Ralex CMH PES (производитель MEGA, Чешская Республика) и биполярные мембраны Neosepta Bp-1 (производитель Astom, Япония) или TWEDBp-1 (производитель Shandong Tianwei Membrane technology Co., Ltd., Китай). Рабочая площадь мембран равнялась 4.0±0.1 $см^2$, межмембранное расстояние –

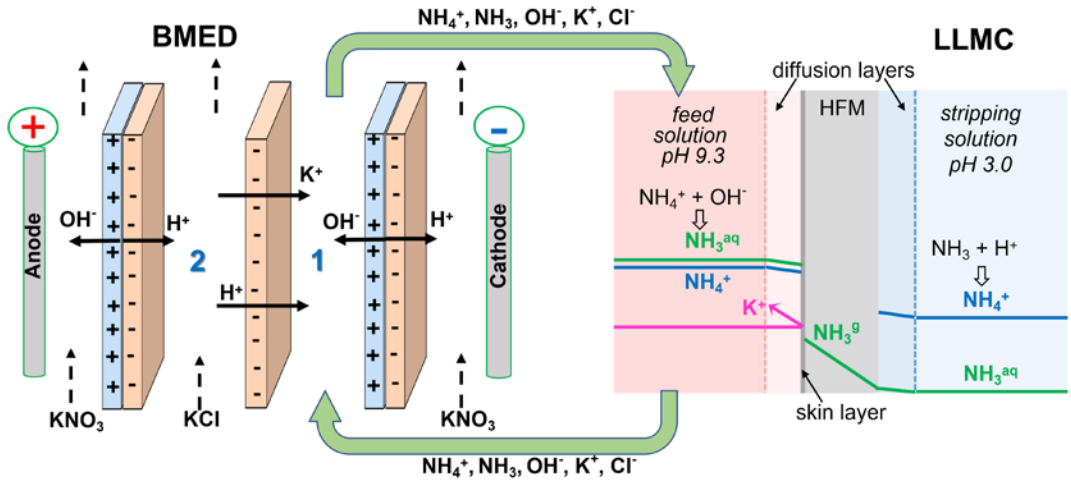


**Рис. 1.** Схема функционирования комбинированной мембранной установки. Пояснения в тексте

0.66±0.01 см. Все эксперименты проводились не менее трёх раз.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 показаны вольтамперные характеристики биполярных мембран и количества аммиачного азота ($n^{NH_4^+}$), извлеченного из питающего раствора и накопленного в принимающем растворе, в зависимости от плотности тока ($i$) в БМЭД. Мембраны Neosepta Bp-1 и TWEDBp-1 характеризуются близкими значениями критических плотностей токов, $i_{cr}$ (1.0 и 1.3 мА·см$^{-2}$ соответственно), начиная с которых процесс генерации $H^+$, $OH^-$ ионов на биполярной границе и их переноса через катионо- и анионообменные слои становится доминирующим [9] в исследованных биполярных мембранах. Эксплуатация БМЭД при плотностях тока выше $i_{cr}$ позволяет поддерживать pH питающего раствора на входе в ЖЖМК на уровне 9.2±0.3 и извлекать из него аммиачный азот, количество которого сопоставимо с извлекаемым при использовании реагентного процесса. Наиболее близкие значения $n^{NH_4^+}$ в случае реализации ЖЖМК и ЖЖМК+БМЭД достигаются при плотности тока 2 мА см$^{-2}$, которая в 2 раза (Neosepta Bp-1) и в 1.5 раза (TWEDBp-1) выше критической плотности тока. Увеличение задаваемой в БМЭД плотности тока приводит к ухудшению массообменных характеристик ЖЖМК+БМЭД процесса и сопровождается ростом энергозатрат на безреагентную генерацию ионов $H^+$, $OH^-$ биполярными мембранами. По-видимому, рост плотности тока вызывает увеличение потока протонов из кислотной камеры БМЭД. Они переносятся через мембрану Ralex CMH PES в щелочную камеру и рекомбинируют с генерированными ионами $OH^-$, снижая pH питающего раствора.

## 4. Заключение

Применение электродиализа с биполярными мембранами является действенным способом снижения количества реагентов, потребляемых для селективного извлечения аммиачного азота из сточных вод. Переход от дозирования концентрированной щелочи к её безреагентной генерации биполярными мембранами Neosepta Bp-1 и TWEDBp-1 возможен при относительно низкой плотности тока (2 мА см$^{-2}$), которая превышает критическую плотность тока данных мембран (1.0 и 1.3 мА см$^{-2}$, соответственно) лишь в 1.5–2.0 раза, тогда как в известных ранее работах для той же цели использовались плотности тока выше 10 мА см$^{-2}$. Причем, количество извлеченного аммонийного азота при использовании малореагентного комбинированного мембранного процесса сопоставимо с достигаемым в реагентном процессе.

При $i \leqslant 6$ мА см$^{-2}$ обе биполярные мембраны обеспечивают близкие значения pH питающего

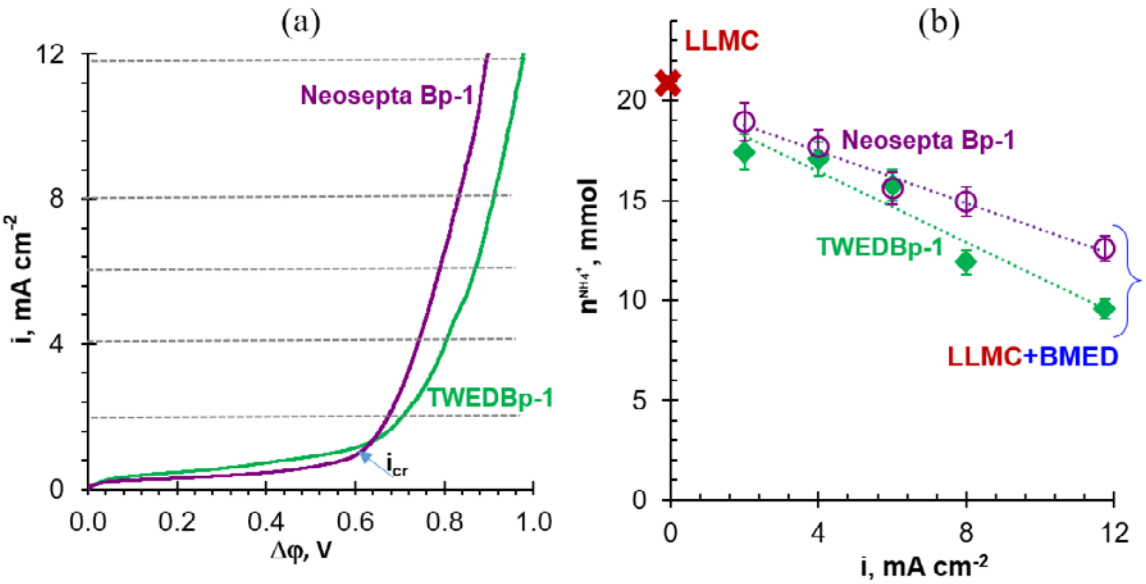


**Рис. 2.** Вольтамперные характеристики биполярных мембран (a) и количество аммиачного азота, извлеченного из питающего раствора и накопленного в принимающем растворе, в зависимости от плотности тока в БМЭД (b). Пунктирные линии (a) соответствуют плотностям тока, задаваемым при осуществлении ЖЖМК+БМЭД процесса (b)

раствора, что способствует извлечению одинакового количества $NH_3$. При $i > 6$ мА см$^{-2}$ в случае применения TWEDBp-1 значения pH питающего раствора оказываются на 0.30±0.05 единицы меньше, вызывая снижение эффективности малореагентного процесса по сравнению с применением Neosepta Bp-1. Дальнейшая оптимизация условий функционирования БМЭД модуля требует исследования сопряженного процесса генерации $H^+$, $OH^-$ ионов биполярными мембранами и конкурентного переноса протонов через катионообменные мембраны [6, 10].

## Заявленный вклад авторов

Брижан К. В. – экспериментальные исследования, написание текста. Сарапулова В. В. – систематизация материала, научное редактирование текста. Гуляева В. В. – экспериментальные исследования, обработка экспериментальных данных. Письменская Н. Д. – концепция исследования, итоговые выводы.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

## Список литературы

1. Edwards T. M., Puglis H. J., Lopez Duran J., Bradshaw L., Kent D. B., Farag A. Ammonia and aquatic ecosystems – a review of global sources, biogeochemical cycling, and effects on fish. *Science of the Total Environment*. 2023;167911. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167911

2. Zhu Y., Chang H., Yan Z., ... Vidic R. D. Review of ammonia recovery and removal from wastewater using hydrophobic membrane distillation and membrane contactor. *Separation and Purification Technology*. 2024;328: 125094. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125094

3. Li Y., Hu X., Wu Z., Sun Y. Review of liquid-liquid hollow fiber membrane contactor for ammonia recovery from wastewater: Membrane, feed and receiving solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12: 113515. https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113515

4. Aguilar-Moreno M., Lopez J., Guillen-Burrieza E., Reig M., Valderrama C., Cortina J. L. Ammonium recovery and concentration from synthetic wastewater using a poly(4-methyl-1-pentene) (PMP) liquid–liquid membrane contactor: Flux performance and mass transport characterization. *Separation and Purification Technology*. 2023;326: 124657. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.124657

5. Ferrari F., Pijuan M., Molenaar S., ... Radjenovic J. Ammonia recovery from anaerobic digester centrate using onsite pilot scale bipolar membrane electrodialysis coupled to membrane stripping. *Water Research*. 2022;218: 118504. https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118504

6. Narayen D., Basli E., van Lier J. B., Spanjers H. Recovery of ammonia from scrubber effluents using bipolar membrane electrodialysis: assessing the effects of ammonium citrate – sulfate mixtures. *Desalination*. 2026;621: 119723. https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119723

7. Pärnamäe R., Mareev S., Nikonenko V., ... Tedesco M. Bipolar membranes: a review on principles, latest developments, and applications. *Journal of Membrane Science*. 2021;617: 118538. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118538

8. Troitskiy V. A., Titova E. S., Butylskii D. Y., ... Pismenskaya N. D. Approbation of polysulfone membranes for selective recovery of ammonium from aqueous solutions using liquid–liquid membrane contactors. *Membranes and Membrane Technologies*. 2025;7: 15-31. https://doi.org/10.1134/S2517751625600220

9. Карпенко Т. В., Ковалев Н. В., Шельдешов Н. В., Заболоцкий В. И. Исследование процесса получения диэтиламина из его соли методом биполярного электродиализа. *Мембраны и мембранные технологии*. 2022;12(1): 69–78. https://doi.org/10.1134/S2218117222010047

10. Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б. Перенос ионов при электродиализе нитрата аммония. *Электрохимия*. 2018;54(4): 416–422. https://doi.org/10.7868/S0424857018040047

## Информация об авторах

*Брижан Ксения Владимировна,* аспирант, м. н. с., кафедра физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).
https://orcid.org/0009-0005-8152-7879
sol.ksenia17@yandex.ru

*Сарапулова Вероника Владимировна,* к. х. н., с. н. с., кафедра физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).
https://orcid.org/0000-0002-7902-6662
vsarapulova@gmail.com

*Гуляева Вера Владимировна,* магистрант, лаборант, кафедра физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).
https://orcid.org/0009-0002-9370-9432
vera_gulyaeva_2002@mail.ru

*Письменская Наталия Дмитриевна,* д. х. н., профессор кафедры физической химии, Кубанский государственный университет (Краснодар, Российская Федерация).
https://orcid.org/0000-0001-5736-0136
n_pismen@mail.ru

*Поступила в редакцию 30.09.2025; одобрена после рецензирования 10.10.2025; принята к публикации 15.10.2025; опубликована онлайн 25.09.2026.*