

WATER TREATMENT FOR “GREEN” HYDROGEN PRODUCTION IN ALKALINE ELECTROLYZERS

Authors:

Akmaljon Mirzatillaevich Kudratov,
DSc (Chemistry), Senior Research Fellow; Professor,
Department of Exact and Natural Sciences

Affiliation: University of Geological Sciences

Contact: prof-akmaljon@mail.ru

Isayev Sobirjon Murotaliyevich,
Control room engineer; Green Hydrogen plant,
Contact: Sobirjon8698@gmail.com

Abstract. This paper systematizes typical feedwater quality requirements for AWE systems and explains why the parameters of specific electrical resistance (resistivity) and electrical conductivity are interrelated quality-control indicators. The main technological solutions for producing demineralized water are reviewed, including mechanical filtration, activated carbon filtration, reverse osmosis (RO), and electrodeionization (EDI). Key operational risks are also discussed, such as channeling, increased pressure drop (ΔP), carryover of carbon fines, biofouling, and oxidative damage to RO membranes. As a practical example, an aggregated process scheme is presented for a water treatment line designed to produce demineralized (DM) water with a target quality of approximately $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ or higher. Recommendations are provided for monitoring (conductivity/resistivity, SiO_2 , TOC, Cl^- , iron), filter backwash regimes, protection of RO membranes from chlorine, and reduction of factors that contribute to increased cell voltage during AWE operation.

Keywords: green hydrogen; alkaline electrolyzer; AWE (alkaline water electrolyzer); demineralized water; reverse osmosis; EDI (electrodeionization); activated carbon; conductivity; resistivity; impurities; degradation; voltage increase.

ВОДОПОДГОТОВКА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА «ЗЕЛЁНОГО» ВОДОРОДА В ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРАХ

Введение

Водоподготовка является одним из ключевых факторов надёжной и энергоэффективной работы щелочных электролизёров воды (Alkaline Water Electrolysis, AWE) при производстве «зелёного» водорода. Наличие растворённых солей, кремнезёма, органических веществ, взвесей и следов активного хлора приводит к росту омических потерь, ускорению деградации диафрагм/мембран и электродов, образованию отложений, а также к увеличению эксплуатационных затрат.

Щелочной электролиз воды - промышленно зрелая технология получения водорода, широко применяемая в установках среднего и крупного масштаба. Современные обзоры подчёркивают, что устойчивость и КПД электролизёра определяются не только катализаторами и конструкцией ячеек, но и стабильностью состава электролита (обычно раствор KOH) и качеством подпиточной воды [1–3]. На практике часть потребляемой воды расходуется непосредственно как реагент (теоретический минимум для реакции электролиза составляет $\sim 9 \text{ л/кг H}_2$), однако дополнительные объёмы требуются на очистку,



промывки, потери и охлаждение, что увеличивает фактическое водопотребление [4]. Поэтому водоподготовка должна решать две задачи:

- обеспечить заданную химическую чистоту воды (низкую минерализацию и содержание критичных примесей);
- обеспечить стабильную гидравлику и защиту оборудования (RO-мембран, EDI-модулей, электролизёра) от повреждений и ускоренного износа.

I. Проводимость и резистивность: как правильно понимать показатели анализатора

Электропроводность κ (обычно в $\mu\text{S}/\text{см}$) и удельное сопротивление ρ (обычно в $\text{M}\Omega\cdot\text{см}$) - взаимно обратные величины: $\rho(\text{M}\Omega\cdot\text{см}) \approx 1/\kappa(\mu\text{S}/\text{см})$ при температуре 25°C . Например, $\kappa = 1 \mu\text{S}/\text{см}$ соответствует $\rho \approx 1 \text{M}\Omega\cdot\text{см}$, а ультрачистая вода уровня Type I имеет κ порядка $0,055\text{--}0,056 \mu\text{S}/\text{см}$ ($\rho \approx 18,0\text{--}18,2 \text{M}\Omega\cdot\text{см}$) [5]. Важно учитывать температурную компенсацию: при изменении температуры проводимость меняется, поэтому корректные сравнения выполняют в пересчёте к 25°C или при фиксированном коэффициенте температурной компенсации, заданном производителем прибора.

Таблица 1

Пример взаимосвязи проводимости и удельного сопротивления (25°C)

Проводимость, $\mu\text{S}/\text{см}$	Резистивность, $\text{M}\Omega\cdot\text{см}$
0,056	$\approx 18,0$
0,10	10,0
0,20	5,0
0,50	2,0
1,0	1,0
2,0	0,5
5,0	0,2
10,0	0,1

II. Требования к качеству воды для щелочных электролизёров

Таблица 2

Требования к качеству сырой воды для установки зеленого водорода [6].

Химический состав сырой воды		
Показатель	Тип предела	Значение
pH	-	6,5–7,5
Удельное сопротивление	Минимум	0,5 $\text{M}\Omega\cdot\text{см}$
Хлорид-ион	Максимум	2 ppm
Мутность	Максимум	1 ppm
Железо	Максимум	0,03 ppm
Взвешенные вещества	Максимум	20 ppm
Сухой остаток	Максимум	37 ppm
Кремнезем (Silica)	Максимум	0,02 ppm

В литературе отмечается, что AWE в среднем допускает более высокую минерализацию подпиточной воды по сравнению с PEM-электролизом, однако превышение типовых уровней приводит к ускоренной деградации и росту энергопотребления [1, 4]. В прикладных обзорах приводятся ориентировочные уровни проводимости для AWE



порядка 1–5 $\mu\text{S}/\text{см}$, тогда как для PEM указываются более жёсткие требования (в отдельных источниках $<0,1 \mu\text{S}/\text{см}$) [4]. Кроме интегрального показателя (проводимости/резистивности), важны «селективные» примеси: кремнезём (SiO_2), хлориды, железо/марганец, органика (ТОС), активный хлор, а также жёсткость ($\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$), поскольку именно они вызывают отложения, коррозию и загрязнение мембранных материалов.

Таблица 3

Типовые ориентиры по качеству подпиточной воды (обобщение по обзорам)

Показатель	AWE (щелочной электролиз)	PEM (для сравнения)	Комментарии
Проводимость (25°C)	1–5 $\mu\text{S}/\text{см}$	$<0,1 \mu\text{S}/\text{см}$	AWE обычно менее строг к минерализации, но чувствителен к критическим ионам [4]
Резистивность	$\approx 0,2\text{--}1 \text{ M}\Omega\cdot\text{см}$	$\geq 10 \text{ M}\Omega\cdot\text{см}$ (часто выше)	Резистивность обратно пропорциональна проводимости
Кремнезём (SiO_2)	низкие значения (обычно \leq десятков ppb)	очень низкие (ppb)	Склонность к отложениям и снижению ресурса мембран/диафрагм
ТОС	низкие значения	очень низкие	Органика способствует биообрастанию и ухудшает мембранные процессы
Свободный хлор	практически 0	практически 0	Окислители повреждают полиамидные RO-мембраны [7, 8]

III. Почему растёт напряжение ячеек AWE: связь с качеством воды и электролита

Рост рабочего напряжения (cell voltage) при неизменном токе является типичным симптомом увеличения суммарных перенапряжений и/или сопротивления в ячейке. Суммарное напряжение можно представить как сумму термодинамического потенциала и потерь: $U = E_{rev} + \eta_{act} + \eta_{ohm} + \eta_{conc}$. Для AWE значительную долю при неблагоприятных условиях составляют омические потери η_{ohm} , зависящие от проводимости электролита и состояния сепаратора/диафрагмы [2, 3]. Ключевые причины роста напряжения, связанные с водой и электролитом, включают:

- Увеличение сопротивления диафрагмы/мембраны из-за загрязнения частицами, отложениями кремнезёма и солей, биообрастания или старения материала [1, 3].
- Изменение состава и концентрации КОН (разбавление подпиткой, накопление посторонних ионов), что меняет проводимость и вязкость электролита и усиливает омические потери [3].
- Попадание CO_2 из воздуха и образование карбонатов в щелочной среде, что снижает эффективную концентрацию OH^- и может ухудшать свойства электролита (важно обеспечивать герметичность и корректные режимы дегазации).
- Занос железа/никеля и других металлов с коррозионных продуктов или при некачественной воде: возможны осадки, каталитическое «отравление» поверхности и рост перенапряжений.



- Повышение газонасыщения/«газовых пробок» и ухудшение отвода пузырьков при загрязнении поверхностей и изменении смачивания, что увеличивает концентрационные потери.
- Рост температуры не всегда снижает напряжение: при ухудшении теплообмена (накипь/отложения) локальные перегревы могут усиливать деградацию материалов.

VI. Типовая технология подготовки деминерализованной воды для электролизёров

Для получения воды заданной чистоты на промышленных объектах применяют каскадную схему подготовки: предочистка (удаление взвесей и органики), мембранное обессоливание (RO) и полировка до сверхнизкой проводимости (EDI). Схема «механическая фильтрация → активированный уголь → картридж 5 μm → RO → EDI» широко используется в разных отраслевых приложениях, а EDI рассматривается как эффективная технология доочистки, способная производить воду высокой чистоты без периодической химической регенерации, характерной для классических ионитов [9]. Критически важно защитить полиамидные RO-мембраны от окислителей (свободного хлора и хлораминов): в технической литературе отмечается необходимость их удаления перед мембранным блоком, в том числе с помощью фильтров с гранулированным активированным углём (GAC) [8].



Рис. 1. Общий вид устройства для очистки воды.



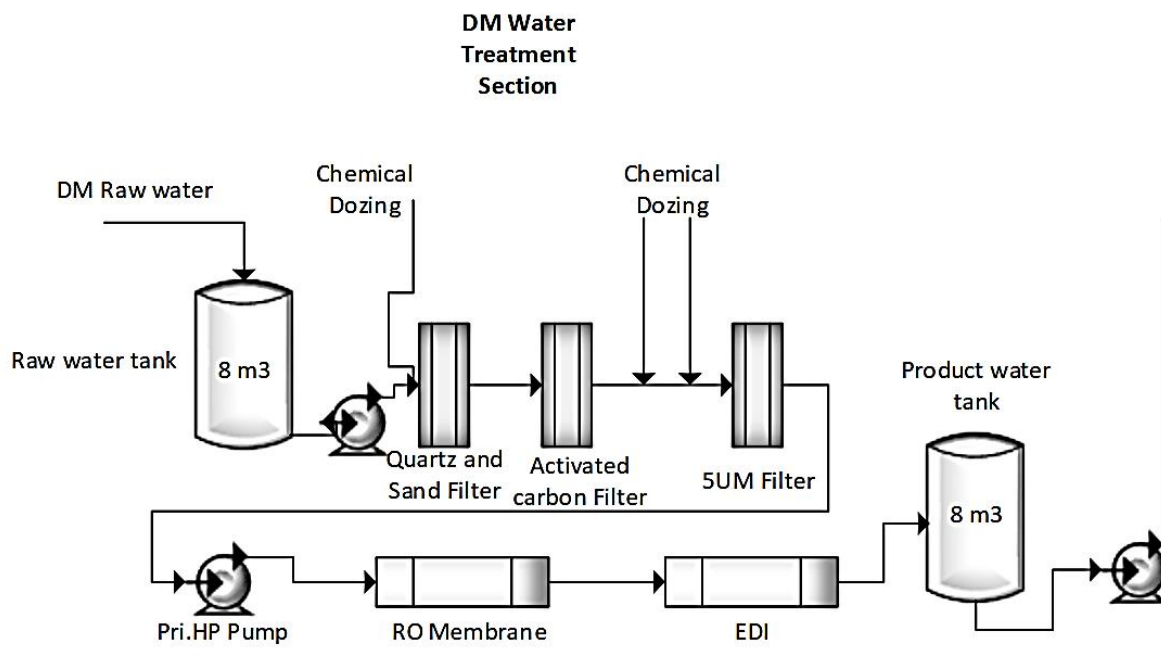


Рис. 2. Технологическая схема водоподготовки зеленого водорода.

Неочищенная вода поступает через входное трубопровода регулирующего клапана на кварцевом песчаном фильтре, который используется для удаления из неочищенной воды примесей, таких как мелкие частицы, взвешенные твердые частицы и коллоиды. Сточные воды после кварцевого песчаного фильтра напрямую поступают в фильтр с активированным углем, который удаляет некоторые мелкие молекулы органических веществ, остаточный хлор и другие примеси. Это эффективно снижает органическое загрязнение в системах обратного осмоса и обеспечивает максимальную защиту мембран обратного осмоса [6].

V. Пример укрупнённой линии водоподготовки (на основе проектного описания) Фильтр из кварцевого песка

Кварцевый песчаный фильтр - одно из самых стабильных и экономичных устройств предварительной очистки для систем обратного осмоса. Функция фильтра заключается в удалении мелких частиц, взвешенных частиц, коллоидов и других примесей из исходной воды. Технические характеристики фильтра, следующие:

1. Расчетная скорость потока фильтра из кварцевого песка составляет 15 м³/ч.
2. Расчетная скорость потока в фильтре из кварцевого песка составляет 8-10 м/ч.
3. Фильтр из кварцевого песка, изготовленный из материала FRP, может обеспечить и предотвратить вторичное загрязнение качества воды.
4. Глубокая фильтрация позволяет эффективно удалять из сырой воды коллоиды и взвешенные частицы, чувствительные к системам обратного осмоса.
5. Он имеет уникальный метод равномерного распределения воды, который достигает наилучшего эффекта фильтрации и может удовлетворить требования к качеству воды на входе мембраны обратного осмоса в течение длительного времени.
6. В качестве наполнителя выбраны высококачественные фильтрующие материалы из кварцевого песка различных спецификаций, что обеспечивает хороший эффект фильтрации и предотвращает обратную промывку и беспорядочные слои.



7. Когда время работы достигнет установленного значения, система автоматически выполнит обратную промывку. Обратная промывка позволяет удалить мелкие частицы, взвешенные вещества, коллоиды и другие примеси из исходной воды, перехваченные фильтром заполнения в фильтре из кварцевого песка, предотвращая прохождение этих примесей через фильтр.

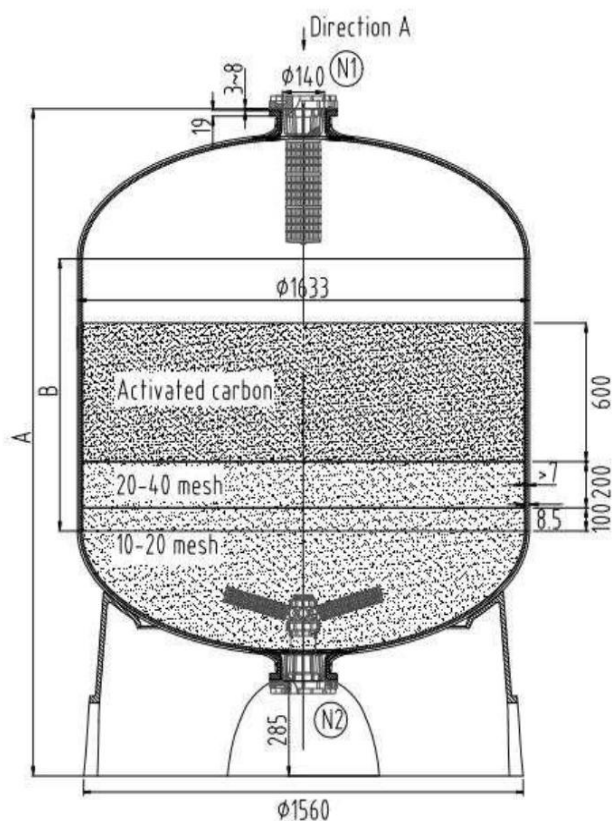
Фильтр с активированным углем

Фильтр с активированным углем является важным устройством предварительной очистки в системе обратного осмоса, которое используется для удаления некоторых примесей, таких как небольшие молекулы органических веществ и остаточный хлор. Технические характеристики фильтра:

1. Расчетный расход фильтра с активированным углем составляет 15 м³/ч.
2. Расчетная скорость потока в фильтре с активированным углем составляет 10-12 м/ч.
3. Использование материала FRP может обеспечить и предотвратить вторичное загрязнение качества воды.

4. Он может эффективно удалять большинство растворимых органических веществ в воде и уменьшить загрязнение органическими веществами обратного осмоса.

Рис. 4. Фильтр воды активированном угольном.



5. Полностью удаляет свободный хлор из воды и максимально защищает мембрану обратного осмоса.

6. Когда фильтр достигнет установленного времени работы, будет выполнена автоматическая обратная промывка. Обратная промывка позволяет удалить мелкие частицы, взвешенные вещества, коллоиды и другие примеси в исходной воде, перехваченные наполнителем фильтра, предотвращая прохождение этих примесей через

фильтр.

Таблица 4

Характеристики загрузки фильтров (кварцевый песок и активированный уголь; по исходным данным статьи)

Технические характеристики фильтра с активированным углем	
Бирка для товара	=NHG02HN202
Бренд	WAVECYBER
Модель	D=63" x H=86
Тип	Вертикальный
Материал сосуда	FRP
Проектная мощность	15 м³/ч
Входящие средства массовой информации	Сырая вода



Расчетное максимальное давление	10,5 барг
Расчетная максимальная температура	°С
Рабочее давление	< 3,5 барг
Рабочая температура	Температура окружающей среды
Смотровое стекло	Нет
Тип операции	Автоматический клапан управления
Модель клапана	53540
Ориентация клапана	Боковое крепление сосуда
Выходная мутность	< 5 NTU ¹
Информация о фильтрующих материалах	
Тип	Кварцевый песок
Технические характеристики	Сетка 20-40, 1250 кг (200 мм) 10-20 ячеек, 1400 кг (100 мм)
Тип	Активированный уголь
Технические характеристики	10-20 ячеек, 850 кг (600 мм)

Когда система предварительной обработки достигает заданного времени работы, кварцевый песчаный фильтр и фильтр с активированным углем автоматически последовательно промываются обратным потоком. Обратная промывка удаляет мелкие частицы, взвешенные твердые частицы, коллоиды и другие примеси из исходной воды, задерживаемые фильтрующим материалом, предотвращает накопление этих примесей, приводящее к снижению производительности фильтра, и предотвращает затвердевание фильтрующего материала, тем самым продлевая срок его службы.

Сточные воды из системы предварительной обработки поступают в систему тонкой очистки, которая включает в себя фильтр 5 мкм, два первичных насоса высокого давления, систему обратного осмоса и систему электродиализа. Использование

системы точной обработки позволяет достичь цели опреснения и улучшения качества воды, так что качество сточных вод блока очистки деминерализованной воды соответствует стандартам.

Принципы процесса фильтрации

После физического отстаивания и фильтрации через кварцевые песчаные фильтры и фильтр с активированным углем из исходной воды удаляются взвешенные частицы и крупные органические молекулы. После прохождения через 5-микронный фильтр вода перекачивается в систему обратного осмоса первичным насосом высокого давления. Под давлением поступающая вода проходит через мембраны обратного осмоса и становится чистой водой; примеси в воде задерживаются мембранами обратного осмоса и удаляются концентрированной водой. Технология обратного осмоса эффективно удаляет из воды такие примеси, как ионы неорганических солей, коллоиды, бактерии, вирусы, бактериальные эндотоксины и большинство органических веществ. Затем вода, полученная в системе обратного осмоса, поступает в мембранные модули EDI, где ионы удаляются из воды с помощью тока и смолы. Для транспортировки очищенной воды, полученной в результате очистки методом деминерализации, к последующим технологическим процессам используется водоподающий насос.

VI. Эксплуатационные риски и меры контроля

Таблица 5

Требования к качеству очищенной воды для установки зеленого водорода

Показатель	Тип предела	Значение
------------	-------------	----------



Удельное сопротивление	Минимум	1,0 МОм·см
Железо	Максимум	1,0 ppm
Хлорид-ион	Максимум	2 ppm
Мутность	Максимум	1 ppm
Взвешенные вещества	Максимум	1 ppm

Научное объяснение тренда электропроводности системы водоподготовки для установки обратного осмоса (используемой в производстве зелёного водорода).

На представленном тренде показана динамика изменения электропроводности воды на входе и выходе установки обратного осмоса в течение трёх суток (с 12.10.2025 по 01.10.2026, продолжительность - 31 дня).

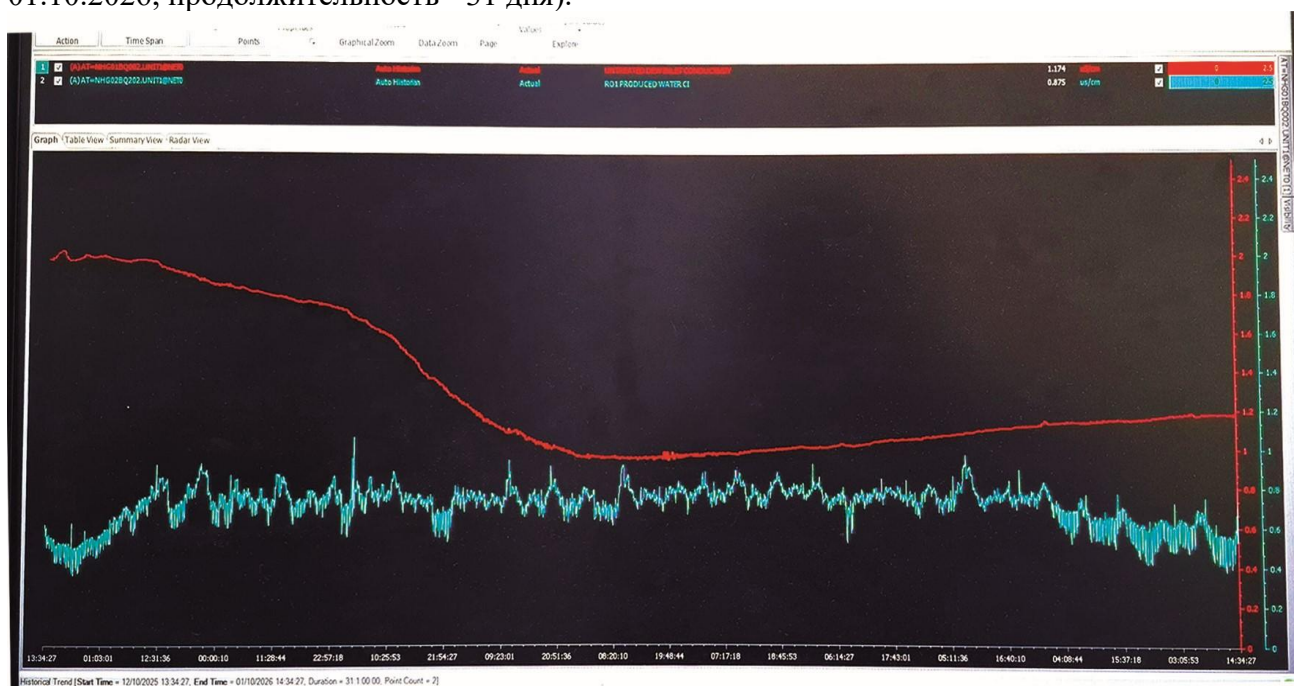


Рис. 5. Фильтрация воды на кварцевом и активированном угольном фильтрах.

Красная линия отображает электропроводность исходной воды, поступающей в систему водоподготовки, а синяя - электропроводность пермеата (очищенной воды), выходящей из установки обратного осмоса.

1. Поведение входной электропроводности (красная линия). На графике видно, что электропроводность исходной воды изначально составляет около 2.4 мСм/см, затем постепенно снижается до приблизительно 1.1 мСм/см, после чего наблюдается плавное стабилизированное состояние.

Такое поведение может быть связано с несколькими физико-химическими процессами: Стабилизация состава исходной воды после запуска или промывки системы. В начальный период возможно поступление концентрированного солевого раствора, накопленного в трубопроводах, что временно увеличивает электропроводность.



Оптимизация дозирования антислеживающих реагентов и коррекция pH на стадии предварительной подготовки воды. При достижении оптимального уровня реагентов снижается общая ионная сила раствора и, соответственно, электропроводность [10].

После достижения состояния равновесия система выходит на стабильный режим фильтрации, когда качество поступающей воды сохраняется постоянным.

2. Поведение выходной электропроводности (синяя линия). Синяя линия характеризует электропроводность пермеата - воды, прошедшей через мембраны обратного осмоса.

Средние значения находятся в диапазоне 0.4–0.8 $\mu\text{S}/\text{см}$, что соответствует стандартам ультрачистой воды, пригодной для электролиза при производстве зелёного водорода [11].

Небольшие колебания амплитуды связаны с изменением:

- давления на мембранах,
- температуры подаваемой воды (влияет на ионную подвижность),
- скоростью циркуляции концентрата и возможными кратковременными колебаниями pH.

Такой диапазон значений свидетельствует о высокой эффективности мембранного разделения, что указывает на нормальную работу установки без признаков деградации мембранного материала.

3. Техническая интерпретация и соответствие требованиям систем зелёного водорода. Для систем электролиза водорода критическим параметром является электропроводность воды на уровне не выше 5 $\mu\text{S}/\text{см}$. Превышение этого значения может привести к:

- ускоренному износу электродов,
- возникновению паразитных токов,
- образованию отложений на поверхности катодов и анодов,
- снижению энергетической эффективности установки [12].

Таким образом, наблюдаемые значения пермеата (0.4–0.8 $\mu\text{S}/\text{см}$) находятся значительно ниже критического порога, что указывает на стабильное качество воды, полностью соответствующее требованиям к водородным электролизным системам.

4. Обобщённые выводы

Падение электропроводности исходной воды с 2.4 до 1.1 мСм/см указывает на стабилизацию водоподготовки после фазы запуска или очистки.

Постоянство электропроводности пермеата на уровне менее 1 $\mu\text{S}/\text{см}$ демонстрирует устойчивость мембранного процесса и отсутствие загрязнения мембран.

Наблюдаемый тренд подтверждает эффективность работы установки обратного осмоса, обеспечивающей необходимое качество воды для получения зелёного водорода.

Поддержание стабильной электропроводности является ключевым фактором энергоэффективности и долговечности электролизеров.

Практика эксплуатации мембранных и сорбционных ступеней показывает, что ключевые риски связаны не только с химическим составом воды, но и с гидравлическими и микробиологическими факторами. Для RO хорошо известна проблема мембранного фоллинга (неорганические отложения, органика, биоплёнки), приводящая к росту давления, снижению производительности и сокращению ресурса мембран [13]. Отдельно выделяется риск окислительного повреждения полиамидных RO-мембран свободным хлором, что требует эффективной дехлорации до уровней, согласованных с производителем мембран (в отраслевых отчётах часто упоминаются очень низкие допустимые остатки).

- Канализование и рост ΔP в песчаных/угольных фильтрах: требуется корректный режим обратной промывки и контроль скорости фильтрации.



- Вынос «fines» (мелочи) активированного угля: необходимы промывки после замены загрузки и контроль мутности на выходе; мелочь может ускорять фоллинг картриджей и RO.
- Биообрастание угольных фильтров: GAC может стать «питательной средой»; требуется контроль санитарного состояния и режимов промывки/дезинфекции.
- RO/EDI: контроль индекса фоллинга, мутности, свободного хлора, перепадов давления, а также качества пермеата (проводимость/SiO₂/TOC).

VII. Рекомендуемый набор анализов и KPI для DM-воды электролизёра

Для практического управления качеством воды целесообразно разделять показатели на оперативные (онлайн) и лабораторные (периодические). Оперативные KPI позволяют быстро выявлять отклонения и предотвращать попадание некачественной воды в электролизёр.

- Онлайн: проводимость/резистивность (с температурной компенсацией), расход/давление, ΔP на фильтрах, качество пермеата RO и продукта EDI.
- Лабораторно (по графику): SiO₂, TOC, Cl⁻, Fe, Na⁺/K⁺, общая жёсткость, щёлочность/карбонаты (при необходимости).
- Для защиты RO: контроль свободного хлора до мембранного блока и подтверждение его удаления (например, по методикам измерения остаточного хлора).

Заключение

Стабильная работа щелочных электролизёров напрямую связана с качеством подпиточной воды и управлением составом щёлочного электролита. Даже при «допустимо более мягких» требованиях AWE к проводимости воды по сравнению с PEM-электролизом, превышение типовых уровней и присутствие критических примесей (SiO₂, Cl⁻, свободный хлор, Fe, органика) приводит к ускоренной деградации материалов, росту эксплуатационных потерь и увеличению рабочего напряжения ячеек. Комбинация предочистки (песок/активированный уголь), RO и EDI является технологически обоснованным решением для получения DM-воды, однако эффективность схемы определяется грамотной эксплуатацией: корректными режимами промывок, защитой мембран от окислителей, контролем фоллинга и регулярным мониторингом ключевых показателей.



Список литературы.

1. Becker H., Hager M., Carmo M. et al. Impact of impurities on water electrolysis: a review // *Sustainable Energy & Fuels*. 2023. Vol. 7, No. 2. P. 311–353. DOI: 10.1039/D2SE01517J. Обзор влияния примесей воды на электролиз (риски деградации, требования к качеству воды, критичные ионы/примеси).
2. Chatenet M., Pollet B.G., Dekel D.R. et al. Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments // *Chemical Society Reviews*. 2022. Vol. 51, No. 11. P. 4583–4762. DOI: 10.1039/D0CS01079K. Широкий научный обзор по водному электролизу: потери, деградация, практические факторы эксплуатации.
3. Henkensmeier D., Cho W.-C., Jannasch P. et al. Separators and Membranes for Advanced Alkaline Water Electrolysis // *Chemical Reviews*. 2024. Vol. 124, No. 10. P. 6393–6443. DOI: 10.1021/acs.chemrev.3c00694.
4. Water Requirements for Hydrogen Production: Assessing Future Demand and Impacts on Texas Water Resources // *Sustainability (MDPI)*. 2025. Vol. 17, No. 2, Article 385.
5. ASTM International. ASTM D1193-24: Standard Specification for Reagent Water. 2024. Классификация чистоты воды и связь показателей качества (в т.ч. проводимость/резистивность).
6. Проектная документация. PFD DM water (UZB5001-H000-NHB-&PDE-40069-B3).
7. EPRI. Boiler Makeup Water Dechlorination Using Advanced Ultraviolet Technology at Plant Bowen Water Research Center. Research Report 3002002146. 2014.
8. WQA. Granular Activated Carbon (GAC) Fact Sheet. 2016. Роль активированного угля в удалении хлора/органики и защите мембранных ступеней.
9. Gohil J.M., Suresh A.K. Chlorine attack on reverse osmosis membranes: Mechanisms and mitigation strategies // *Journal of Membrane Science*. 2017. Vol. 541. P. 108–126. DOI: 10.1016/j.memsci.2017.06.092.
10. V.S.S. Katakam, V. Bahadur, Reverse Osmosis-Based Water Treatment for Green Hydrogen Production, *Chemical Engineering Journal*, 2024.
11. D. Zhao et al., Water Reuse Via Reverse Osmosis for Green Hydrogen: A Scandinavian Case Study, SSRN, 2024.
12. G.S. Cassol et al., Ultra-fast Green Hydrogen Production from Municipal Wastewater by an Integrated Forward Osmosis-Alkaline Water Electrolysis System, *Nature Communications*, 2024.
13. Jiang S., Li Y., Ladewig B.P. A review of reverse osmosis membrane fouling and control strategies // *Science of the Total Environment*. 2017. Vol. 595. P. 567–583. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.235.

