

На правах рукописи



БУТЫЛЬСКИЙ ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

**СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРО-
И ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ**

1.4.6. Электрохимия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Краснодар
2026

Работа выполнена на кафедре физической химии факультета химии и высоких технологий ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Краснодар.

Научный консультант: **Никоненко Виктор Васильевич**
доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры физической химии ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Васильева Вера Ивановна**
доктор химических наук, профессор, профессор
кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО
«Воронежский государственный университет»

Пенькова Анастасия Владимировна
доктор химических наук, доцент, профессор
кафедры аналитической химии Института химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Абоносимов Олег Аркадьевич
доктор технических наук, доцент, профессор
кафедры «Механика и инженерная графика»,
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Федеральный
исследовательский центр проблем химической
физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка

Защита диссертации состоится «23» декабря 2026 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 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 <https://vak.gisnauka.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «__» сентября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д-р хим. наук, доцент



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В связи с постепенным истощением природных ресурсов и одновременным ростом спроса на многие критически важные для экономики элементы, особенно на редкие металлы, все чаще поднимается вопрос о необходимости комплексного освоения отечественной сырьевой базы. Актуальность этого вопроса для России возрастает еще и в связи с открытием в Сибири новых значимых залежей рапы, представляющей собой пересыщенные растворы, содержащие сразу целый набор стратегических и дефицитных видов полезных ископаемых, в том числе литий, бериллий, марганец, рубидий, йод и др. Требуются технологии, нацеленные на извлечение из природных растворов не одного конкретного, а целого ряда элементов. Селективное разделение ионов с помощью мембран представляется наиболее перспективным направлением решения проблемы как с экологической, так и с экономической точек зрения.

В литературе выделяют следующие механизмы селективного разделения ионов с использованием мембран: механизм Доннана, размерный механизм, термодинамический механизм, энергетический и кинетический механизм. Их применение в случае ионообменных мембран (ИОМ) позволяет добиваться селективности к противоионам, фракционировать одно- и многозарядные ионы, и даже извлекать определенные ценные ионы из многокомпонентных смесей за счет снижения проницаемости мембран или подвижности компонентов внутри них. На практике переработка сложных по составу растворов сопряжена с риском осадкообразования на поверхности гомогенных ИОМ, а в случае гетерогенных ИОМ – еще и в их объеме. Различия в составах и состояниях поверхностей ИОМ приводят к отличиям в их электрохимических характеристиках, что сказывается на функциональных параметрах (селективность разделения, удельные потоки ионов, энергозатраты, выходы по току, степень извлечения и др.). Эти и другие факторы обуславливают актуальность исследования взаимосвязи «структура-свойство» для мембран разных типов и разработки новых мембран и процессов.

Масштабность темы настоящей работы определяется необходимостью решения комплексной задачи разработки эффективных промышленных технологий извлечения и переработки редких металлов в рамках стратегии развития минерально-сырьевой базы РФ до 2050 г., утвержденной распоряжением Правительства РФ (от 11.07.2024 г. № 1838-р). Совершенствование мембранных процессов особенно важно для их интегрирования в новые технологии получения минеральных продуктов. Это позволит повысить эффективность, снизить экологическую нагрузку и получить более конкурентоспособные продукты.

Степень разработанности темы исследования

В области разделения ионных компонентов наиболее широко в литературе обсуждаются следующие электромембранные процессы: традиционный электродиализ (ЭД), биполярный электродиализ (БПЭД) и селективный электродиализ (С-ЭД), а также электролиз (ЭЛ) и мембранная емкостная деионизация (МЕДИ) с ИОМ и моновалентно-ионоселективными мембранами (МИОМ). Среди баромембранных методов наиболее часто упоминается нанофильтрация (НФ), которая позволяет фракционировать одно- и многозарядные ионы. Несмотря на широкий спектр доступных мембранных процессов, отсутствие универсальных технологических решений, а также необходимость оценки влияния состава, свойств поверхности мембран и условий их эксплуатации на эффективность разделения ионов заставляют исследователей искать компромиссы.

Экспериментальные и теоретические аспекты селективного разделения катионов и анионов, а также ионов одного знака заряда разной или одинаковой величины с использованием электро- и баромембранных процессов изучались в работах Н.П. Гнусина, Ю.И. Дытнерского, В.И. Заболоцкого, С.И. Лазарева, В.В. Никоненко, В.А. Шапошника, А.Б. Ярославцева, В. van der Bruggen, M. Bryjak, T. Sata, K. Kontturi, M. Wessling, A. Yaroshchuk, T. Xu и др. Изучено влияние химического состава мембран, структуры их поверхностного слоя, а также химического состава перерабатываемых растворов на селективность разделения ионов и производительность мембранных методов. Предложены и апробированы методики физико-химической модификации поверхности (формирование на подложке поверхностного слоя высокой степени сшивки с более узкими порами, плотного слоя полимера с низким фиксированным зарядом, слоя с противоположным фиксированным зарядом, послойного осаждения полимерных слоев с чередующимся знаком заряда фиксированных ионов и др.), а также объема мембран (заполнение пор мембран неорганическими наночастицами, создание селективных ион-проводящих каналов, заполнение межмембранного пространства ионными жидкостями и др.). В ряде исследований установлено, что, несмотря на высокую эффективность отдельных подходов, для мембранных систем характерен известный эффект «компромисса» между производительностью и селективностью: мембрана с высокой проницаемостью обычно имеет низкую селективность, и наоборот.

В работах группы В. van der Bruggen предлагались различные конструкции современных комбинированных и гибридных баромембранных и электромембранных устройств для переработки многокомпонентных растворов с селективным разделением одно- и многозарядных ионов. В 1934 году А.К. Brewer впервые предложил и описал электробаромембранный метод (ЭБМ) (известен также

как метод противоточной электромиграции) селективного разделения изотопов калия в трубках с песком под действием одновременно наложенных и противоположно направленных градиентов давления и электрического потенциала. Уникальность данного метода разделения в том, что он позволяет селективно извлекать наиболее или наименее подвижный в электрическом поле ион из многокомпонентной смеси. Позже этот метод разделения был систематически изучен экспериментально и теоретически К. Kontturi в 70-80-х годах при использовании пористых мембран губчатого типа. Однако несмотря на значительные успехи, относительная сложность ЭБМ разделения, недостаточный общий уровень развития технологии, в частности, отсутствие современных мембран, и другие ограничения того времени не дали возможности широко применять данный метод.

Практическое применение мембранных методов лимитируется эффектами концентрационной поляризации, а также риском осадкообразования. В последние годы активно изучаются возможности создания устойчивых к осадкообразованию мембран, а также применение специальных токовых режимов при ЭД, снижающих риск этого явления. Влияние химического состава перерабатываемых растворов, состава мембран, гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности, используемых токовых режимов, эффектов концентрационной поляризации и др. изучено в работах В.И. Васильевой, Н.А. Мищук, В.В. Никоненко, Н.Д. Письменской, L. Bazinet, B. van der Bruggen, Y.S. Oren, P. Sistat, и др. Показано, что на интенсивность осадкообразования влияет еще и морфология поверхности: гетерогенные мембраны более склонны к проявлению осадкообразования из-за локализации линий тока только у поверхности проводящих частиц. С другой стороны, при осадкообразовании доля проводящей поверхности мембраны снижается из-за ее экранирования, что само по себе придает поверхности гетерогенные свойства. Влияние электрической и геометрической неоднородности поверхности мембран на интенсивность массопереноса изучалось в работах Э.М. Балавадзе, В.И. Васильевой, В.И. Заболоцкого, Н.А. Мищук, Н.Д. Письменской, М.Х. Уртенкова, J. Balster, J.H. Choi и S.-H. Moon, S.M. Davidson, K. Nijmeijer, V.S. Pham, I. Rubinstein, H. Strathmann, M. Wessling и др. Известно, что как электрическая, так и геометрическая неоднородности вызывают появление тангенциальной составляющей электрической силы вдоль поверхности мембраны, что стимулирует развитие электроконвекции и, следовательно, повышает скорость массопереноса. Стоит отметить, что существующие методы прямого исследования электрической и геометрической неоднородности (оптическая микроскопия, АСМ, РЭМ и др.) не всегда применимы в случае ИОМ. Для таких систем могут быть весьма полезны

косвенные бесконтактные методы определения неоднородности с использованием электрохимических подходов.

Таким образом, несмотря на интенсивные исследования в области селективного разделения ионов с использованием различных мембранных процессов, имеются существенные барьеры, сдерживающие их развитие и использование на практике.

Цель работы – разработка фундаментальных основ и практических подходов к созданию новых мембран и мембранных процессов концентрирования и разделения фракций одно- и/или многозарядных ионов, а также к извлечению однозарядных ионов определенного сорта из смешанных растворов для создания комплексной мембранной технологии селективного разделения и концентрирования ионных компонентов.

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

1. Разработать, изучить экспериментально и теоретически электробаромембранный способ разделения однозарядных ионов с использованием современных пористых фильтрационных мембран с упорядоченной структурой порового пространства. Выявить механизм разделения ионов при переработке смесей однозарядных катионов, однозарядных и многозарядных катионов, однозарядных анионов, оценить область применения и эффективность способа. Выявить роль электродиффузионного переноса и электрокинетических явлений.

2. Установить закономерности влияния химического состава и структуры порового пространства фильтрационных мембран и их модификаций, а также задаваемых параметров (электрическое поле и давление), на доминирующую движущую силу процесса разделения и результирующий поток ионов.

3. Исследовать эффективность электродиализного разделения одно- и многозарядных ионов с использованием коммерческих моновалентно-катионселективных мембран, а также концентрирования ионов для применения в технологии извлечения лития.

4. Выявить принципиальные возможности управления интенсивностью кинетики осадкообразования путем влияния на скорость каталитической генерации ионов H^+/OH^- на границе раздела мембрана/обессоливаемый раствор при переработке многокомпонентных литийсодержащих растворов. Разработать способы модификации анионообменной мембраны для придания ей устойчивости к образованию малорастворимых соединений Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности.

5. Разработать информативный способ и устройство для визуализации морфологии поверхности ионообменных мембран *in situ* в процессе электродиализа. Исследовать влияние параметров электрической (доля непроводящей поверхности, осадок) и геометрической неоднородностей ИОМ (волнистость поверхности) на

распределение скачка потенциала у их поверхности. Выявить закономерности влияния параметров неоднородностей ионообменных мембран на нестационарные электрохимические характеристики.

6. На основании проведенных исследований и литературных данных проанализировать современное состояние мембранных методов в области селективного разделения одноименных ионов разного и одинакового заряда с целью применения в малореагентном извлечении лития. Определить объективные функциональные параметры для сравнительного анализа. Разработать и обосновать комбинированный процесс селективного извлечения лития с использованием мембранных методов.

Научная новизна основных результатов

Установлены фундаментальные основы селективного разделения конкурирующих ионов в заряженных нанопорах фильтрационных мембран с упорядоченной структурой порового пространства (трековые мембраны и мембраны из пористого анодированного оксида алюминия) при одновременном использовании электрического поля и поля давления в качестве движущих сил. Разработана математическая модель и получены аналитические уравнения, позволяющие приближенно рассчитывать плотности потоков и коэффициенты селективного разделения конкурирующих ионов. Показано, что благодаря различиям в подвижностях разделяемых ионов можно управлять как удельными потоками ионов через мембрану, так и коэффициентами их селективного разделения. Впервые установлено, что потоки конкурирующих ионов через мембрану могут быть противоположно направлены, что соответствует бесконечно большой величине коэффициента селективного разделения.

Выявлена роль электроосмотического переноса ионов, как одного из факторов управления их потоками, усиливающего электромиграционную составляющую переноса как катионов, так и анионов в заряженных нанопорах фильтрационных мембран. Показано, что электроосмотическим переносом ионов можно управлять путем изменения поверхностного заряда стенок пор. Определена корреляция способов модифицирования трековых мембран полимерами, содержащими четвертичные аммониевые основания, с величиной заряда стенок пор.

Впервые экспериментально показано, что переход от переработки природного рассола к переработке элюата, полученного после применения литий-селективных сорбентов, снимает практические ограничения С-ЭД с мИОМ, связанные со сравнительно низкой концентрацией лития. Это дает возможность эффективно применять этот процесс на практике для получения продуктов высокой степени чистоты. Впервые проведено комплексное исследование транспортных и

электрохимических свойств доступных на рынке моновалентно-катионселективных мембран в идентичных условиях. Предложен подход к оптимизации токовых режимов при их использовании в переработке многокомпонентных растворов. Установлен и обоснован предел концентрирования литиевого продукта с использованием ЭД.

Изучена кинетика осадкообразования на поверхности АОМ разного типа в камере концентрирования ЭД в зависимости от плотности тока при переработке различных по составу разбавленных имитатов природных литийсодержащих рассолов. Впервые предложены способы модификации поверхности АОМ бифункциональными сополимерами на основе полидиаллилдиметиламмоний хлорида для увеличения устойчивости этих мембран к осадкообразованию путем управления скоростью каталитической генерации H^+/OH^- ионов.

Экспериментально и теоретически установлено, что микроскопические электрические и геометрические неоднородности поверхности ионообменных мембран могут быть идентифицированы по их нестационарному электрохимическому отклику. Показано, что данные хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии могут использоваться для разработки косвенных методов диагностики морфологии поверхности мембран. Впервые показано, что области поверхности мембраны и прилегающие слои раствора, в которых происходит сгущение или разрежение линий тока, могут быть визуализированы при сканировании поверхности мобильным электродом сравнения *in situ*, когда мембрана функционирует в процессе ЭД.

Впервые с единых позиций проведено количественное сравнение эффективности широкого круга мембранных и электрохимических методов селективного извлечения лития из смешанных растворов. Проанализированы мембранные и электрохимические системы и процессы, управляемые давлением, электрическим полем и/или градиентом концентрации. В качестве параметров эффективности выбраны коэффициент селективного разделения и удельные потоки конкурирующих ионов, определенные по опубликованным литературным данным испытаний различных процессов. Впервые анализ такого рода позволил определить и систематизировать достижения в селективном извлечении лития как из простых смесей, так и из растворов, идентичных природным рассолам. На основании анализа собственных результатов и литературных данных предложена и обоснована схема комбинированной сорбционно-мембранной технологии извлечения лития из природных вод.

Теоретическая значимость результатов работы обусловлена вкладом в фундаментальные знания о мембранах и мембранных процессах, а также формированием научно-технологической основы для создания отечественных

малореагентных и экологически безопасных технологий разделения и концентрирования ионных компонентов природных и техногенных растворов.

Всесторонне изучены теоретические и прикладные аспекты селективного разделения и концентрирования ионов методами ЭБМ разделения, С-ЭД и ЭД концентрирования: разработана и верифицирована упрощенная модель переноса ионов при ЭБМ разделении, установлены закономерности «структура-свойства» для мИОМ и особенности кинетики осадкообразования на АОМ. Выявлены и изучены новые явления в электрохимии ИОМ, обусловленные особенностями переноса ионов через электрически и/или геометрически неоднородную поверхность мембраны: два переходных времени на хронопотенциограммах (ХП) и уширение спектров электрохимического импеданса (СЭИ) Варбурга в относительно высокочастотной области спектра в растворе бинарного электролита. Предложен механизм протекания этих явлений в мембранных системах, который послужил предпосылкой для создания математических моделей, описывающих его. Результаты исследования взаимосвязи «структура-свойства» ИОМ позволили разработать способы модификации мембран, увеличивающие их устойчивость к осадкообразованию и повышающие селективность. Обстоятельное исследование эффекта компромисса для мембранных и электрохимических процессов разделения ионов и извлечения лития заложило теоретическую основу для их анализа.

Практическая значимость результатов работы

Полученные результаты имеют важное значение для стратегического и экономического развития РФ, так как могут способствовать совершенствованию развиваемых в стране технологий извлечения лития. Разработан и запатентован ЭБМ способ [патент РФ 2753404] разделения компонентов литийсодержащих растворов. Предложен и обоснован малореагентный сорбционно-мембранный процесс, в котором сочетаются этапы предварительной водоподготовки, ЭД разделения одно- и многозарядных ионов, ЭБМ разделения однозарядных ионов, ЭД концентрирования, а также последующие этапы селективного извлечения лития и выпаривание.

На основе электрохимического отклика мобильного электрода, сканирующего участки электрической или геометрической неоднородности поверхности мембраны, разработан способ и запатентовано устройство [патент РФ 197029] для реализации сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ) *in situ*. Показана возможность визуализации и количественного картографирования участков электрической (форма, размер и положение проводящих и непроводящих областей на поверхности, включая осадок) и геометрической (шаг и высота волнистости) неоднородностей поверхности мембран. Впервые разработаны способы модификации [патенты РФ 2699646, 2801035, 2801038] и исследованы серии АОМ,

устойчивых к отложению малорастворимых соединений кальция и магния, с фиксированными группами, обладающими сниженной каталитической активностью. Разработаны и запатентованы [патенты РФ 222916, 242181] конструкции модулей для ЭД концентрирования литийсодержащих растворов, получаемых на технологических этапах предложенной сорбционно-мембранной технологии.

Методология и методы, использованные в диссертационной работе.

Теоретической и методологической основой диссертационного исследования являются работы отечественных и зарубежных ученых по тематике характеристики, эксплуатации и модификации ионообменных мембранных материалов, а также устройств для их использования с целью селективного разделения и концентрирования. Информационную базу составляют статьи в изданиях, индексируемых в международных базах цитирования, монографические работы, материалы международных и всероссийских конференций по теме исследования.

Положения, выносимые на защиту

– Комбинирование действия электрического поля и противоположно направленного поля давления в системах с нанопористыми мембранами, отличающимися упорядоченной структурой порового пространства, позволяет управлять результирующей скоростью переноса разделяемых ионов внутри нанопор. Возможность разделения конкурирующих ионов определяется отношением подвижностей этих ионов в растворе, а селективное разделение достигается в условиях, когда миграционная или конвективная составляющая потока для одного из разделяемых ионов становится преобладающей.

– Модифицирование нанопористых трековых мембран бифункциональным полимером, содержащим четвертичные аммониевые основания, позволяет добиться фиксации положительного заряда на поверхности стенок пор. Это усиливает различия в результирующих потоках конкурирующих катионов при электробаромембранном разделении за счет электростатического и электроосмотического эффектов – положительный заряд стенок пор выталкивает катионы в объем раствора и электроосмотическое течение вносит меньший вклад в перенос катионов.

– Низкая концентрация ионов лития в природных растворах обуславливает их низкие, неприемлемые для практики удельные потоки в процессе электродиализа, несмотря на использование моновалентно-катионселективных мембран. В то же время, после сорбционного концентрирования, повышающего отношение концентрации Li^+ к концентрациям Ca^{2+} и Mg^{2+} , удельный поток Li^+ достигает приемлемых значений, а барьерный слой моновалентно-катионселективных мембран обеспечивает высокую чистоту литиевого продукта.

– Управление скоростью каталитической диссоциации воды путем модификации поверхности анионообменной мембраны бифункциональным полимером, содержащим четвертичные аммониевые основания, позволяет повышать ее устойчивость к осадкообразованию в камерах концентрирования электродиализаторов при электродиализной переработке многокомпонентных растворов независимо от степени алкилирования аминогрупп модифицируемой мембраны.

– «Эффект воронки», выражающийся в сгущении линий тока в проводящих областях поверхности мембраны и прилегающих слоях раствора, создает предпосылки для развития бесконтактных методов исследования морфологии поверхности ионообменных мембран непосредственно в процессе электродиализа, и дает возможность оценить параметры электрической и геометрической неоднородностей их поверхности;

– Коэффициенты селективного разделения и удельные потоки конкурирующих ионов являются основополагающими функциональными параметрами для сравнительного анализа методов разделения и концентрирования ионов. Эти параметры могут использоваться в качестве универсальных критериев независимо от физико-химической природы метода, обеспечивая единообразный подход к обоснованному выбору и комбинированию методов при разработке технологии селективного извлечения ионов лития из природных и техногенных растворов.

Личный вклад автора. Определение цели и задач исследования, разработка лабораторных ячеек для характеристики мембран, усовершенствованных модулей для ЭД, разработка новых модулей ЭБМ разделения и их комплектующих, разработка способов модификации и создание модифицированных мембран, исследование характеристик (хронопотенциометрия, вольтамперометрия, импедансная спектроскопия, карты распределения скачка потенциала и пр.) коммерческих и предложенных в ходе исследования мембран, а также процессов с их использованием, интерпретация полученных данных и их теоретическая верификация с использованием современных представлений, формулировка выводов по работе выполнены лично соискателем. Статьи и патенты написаны в соавторстве.

Научный консультант, профессор Никоненко В.В., оказал влияние на формирование научного замысла и общей методологии работы, что проявлялось в экспертном сопровождении и совместной корректировке концепции исследования, а также определении стратегических путей оптимизации ЭБМ метода разделения и С-ЭД, исходя из их теоретических аспектов.

Достоверность результатов работы обеспечивается использованием известных в мембранной электрохимии методов исследования, реализуемых на

современном высокоточном оборудовании для проведения экспериментальных исследований, и подтверждается взаимно согласующимися результатами, полученными различными методами. Полученные результаты отличаются сходимостью, соответствуют фундаментальным физико-химическим закономерностям и не противоречат результатам, известным из литературных источников. Экспериментальные данные коррелируют с зависимостями, полученными с помощью известных теоретических моделей переноса ионов и воды.

Апробация работы. Основные результаты диссертации были доложены автором на международных и всероссийских конференциях, семинарах и симпозиумах: 8-ая Международная конференция мембранных технологий и приложений МЕМТЕК 2025 (Измир, Турция, 2025) Международный симпозиум «Ионообменные мембраны и процессы для защиты окружающей среды» (Сямынь, Китай, 2025); Международная конференция «Мембранный семинар по мембранной науке» (Хэфей, Китай, 2025); 10-ая Международная конференция по литию, промышленным минералам и энергетике (Антофагаста, Чили, 2023); Международная конференция по мембранным процессам очистки воды (Коттаям, Индия, 2023); Международная конференция «Перенос ионов в органических и неорганических мембранах» (Сочи, Россия, 2016-2019, 2021, 2023-2026 гг.); 15-е и 16-е Совещание с международным участием Фундаментальные проблемы ионики твердого тела (Черноголовка, Россия, 2020 и 2022); XIV и XV Всероссийская научная конференция с международным участием Мембраны-2019 (Сочи, Россия, 2019) и Мембраны-2022 (Тульская область, Россия, 2022); IX Всероссийская конференция с международным участием Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах ФАГРАН (Воронеж, Россия, 2021); Международная конференция «Мембранные и электромембранные процессы» «MELPRO 2018» и «MELPRO 2020» (on-line) (Прага, Чехия); Международная научная конференция «Мембранная наука и технологии» «PERMEA 2019» (Будапешт, Венгрия, 2019), 9-й семинар по СЭХМ и смежным методам (Варшава, Польша, 2017).

Удостоен одной из четырех ежегодно присуждаемых премий Президента Российской Федерации в области науки и инноваций для молодых ученых за 2025 год (Указ № 38 от 04.02.2026) за разработку мембран и мембранных методов селективного разделения и концентрирования ионов для малореагентной технологии извлечения лития из природных вод и техногенных растворов.

Удостоен благодарности Губернатора Краснодарского края (распоряжение № 35 от 06.02.2025) за достижения в научно-технической и инновационной деятельности, направленной на решение задач социально-экономического развития Краснодарского

края, эффективную подготовку научных кадров высшей квалификации и в связи с профессиональным праздником – Днем российской науки.

За разработку новых энергоэффективных композитных ионообменных мембран и современных методик их исследования удостоен премии администрации Краснодарского края в области науки и инноваций в 2022 году (постановление от 26.10.2022 № 764). За разработку способа ЭБМ метода извлечения ценных ионов из природных вод, новых композитных АОМ, в том числе устойчивых к осадкообразованию, а также способа визуализации морфологии поверхности мембран были получены золотые, серебряные медали и дипломы на международных выставках и салонах изобретений: «Архимед» (Москва, Россия, 2017, 2020, 2022-2025); «Новое время» (Севастополь, Россия, 2020-2025); «GIF in Cyprus» (Кипр, 2021); «Inventions – Belgrade 2021» (Белград, Сербия, 2021); «Inventions & Innovations 2016» (Тур, Франция, 2016).

Планный характер работы. Исследования по теме диссертации поддержаны международным российско-чилийским грантом Минобрнауки РФ «К малореагентной сорбционно-мембранной технологии извлечения лития из природных вод: экспериментальная и теоретическая оценка эффективности электродиализного концентрирования литий-содержащих растворов» (соглашение №075-15-2025-660 от 20.08.2025), руководитель; государственным заданием FZEN-2026-0008 «Исследование фундаментальных закономерностей переноса ионов и молекул воды в электромембранных системах с моно- и биполярными мембранами для применения в малореагентной сорбционно-мембранной технологии извлечения лития из природных вод» (2026-2028 гг.), руководитель; грантами РНФ-КНФ 25-19-20153 «Исследование и разработка моновалентно-катионселективных мембран для селективного извлечения ионов лития при электродиализной переработке литийсодержащих растворов» (2025-2027 гг.), руководитель; РНФ 22-79-00178 «Переработка отработанных литий-ионных аккумуляторов с использованием электробаромембранного метода» (2022-2024 гг.), руководитель; РНФ 20-79-00145 «Исследование явления осадкообразования в камерах электродиализатора при концентрировании водных растворов, содержащих одно- и многозарядные ионы» (2020-2022 гг.), руководитель; РНФ 19-19-00381 «Конкурентный перенос ионов в электро-баромембранных процессах» (2019-2021 гг. и продление 2022-2023 гг.), основной исполнитель; РНФ 14-19-00401 «Сопряженный перенос ионов и воды в растворе у поверхности ионообменной мембраны. Влияние свойств поверхности мембраны и токового режима» (2014-2016 гг.), исполнитель; РФФИ 18-38-00600-мол_а «Визуальный контроль явлений, сопряженных с протеканием сверхпредельного электрического тока в мембранных системах» (2017-2019 гг.).

Часть диссертационной работы выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект №FZEN-2024-0002 «Фундаментальные аспекты создания новых эффективных ионообменных мембран, их характеристика и моделирование связи "структура-свойства"», исполнитель.

Отдельные работы выполнены в сотрудничестве с индустриальным партнером (АО «Химико-металлургический завод», г. Красноярск) и с иностранными коллегами: Центр перспективных исследований литья и промышленных минералов, CELiMIN, (г. Антофагаста, Чили); Институт химии и материалов Париж-Восток (г. Тье, Франция), в том числе на базе института в рамках проектов и индивидуальных грантов Правительства Франции стипендиальной программы им. И.И. Мечникова.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных статей в рецензируемых научных российских и международных журналах из списка ВАК, индексируемых в библиографических базах данных Scopus и Web of Science, из которых 21 статья – в журналах первого квартиля (Q1); получено 7 патентов РФ.

Структура работы. Работа состоит из введения, 6 глав основного текста, заключения, списка использованных источников, включающего 470 наименований; изложена на 402 страницах, содержит 124 рисунка, 34 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приводится общее обоснование актуальности настоящего диссертационного исследования; сформулирована его научная новизна, а также практическая и теоретическая значимости; представлены цель работы, ее основные задачи, а также выносимые на защиту положения.

В **первой главе** представлен обзор современных литературных источников по селективному разделению ионов с использованием мембранных методов, в которых движущей силой являются градиенты концентраций, электрического поля или поля давления, а также сумма этих сил. Рассмотрены теоретические основы и механизмы селективного переноса ионов в мембранных системах. Проанализировано современное состояние экспериментальных исследований по созданию и испытанию ИОМ и фильтрационных мембран, позволяющих разделять ионы под действием внешнего электрического поля или давления. На основании представленного обзора сформулированы актуальные проблемы селективного разделения ионов с применением мембранных методов и обоснованы задачи данного исследования.

Во **второй главе** представлены результаты применения разработанной системы картирования распределения скачка потенциала *in situ* у поверхности ионообменных мембран с электрической и геометрической неоднородностью, а также результаты исследования влияния электрической и геометрической неоднородности на

электрохимические характеристики мембран, впервые экспериментально зарегистрированные методами хронопотенциометрии и импедансной спектроскопии.

В связи с тем, что визуализация геометрической или электрической неоднородности ИОМ часто возможна только с использованием разрушающих методов анализа, разработан и верифицирован способ, основанный на методе СЭХМ. Запатентованная конструкция ЭД ячейки с подвижным микрокапилляром [патент РФ № 197029] позволяет проводить измерения распределения скачка потенциала у поверхности ИОМ *in situ* во время ЭД.

Распределение скачка потенциала у поверхности гетерогенных мембран отвечает теоретическим представлениям: линии тока огибают непроводящие области и проходят через проводящие (рис. 1). В связи с этим, непроводящим областям соответствуют максимумы на карте распределения потенциалов, а проводящим – минимумы. Зарегистрированные на картах перепады в точности соответствуют распределению устьев пор, полученному на оптическом микроскопе (рис. 1б). Установлено, что распределение скачка потенциала, E , у поверхности коммерческой гетерогенной мембраны МК-40 (рис. 1в) более неравномерное, чем в случае мембраны М1. Мембраны М1 и М2 изготовлены на основе трековых, поры которых заполнены дисперсией перфторированной смолы Nafion™. Тем не менее, по пикам на карте однозначно определяются центры проводящих областей или их агломератов.

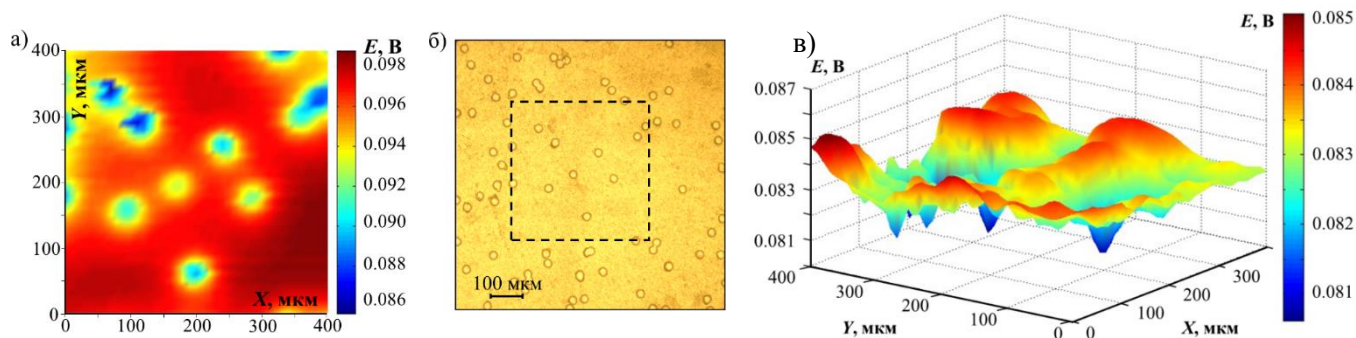


Рис. 1. Распределение скачка потенциала, E , у поверхности мембраны М1, полученное методом СЭХМ (разрешение 10 мкм, высота сканирования 10 мкм) (а) и оптическое изображение ее поверхности (б). Пунктирным квадратом на оптическом изображении выделена область сканирования. Распределение скачка потенциала у поверхности гетерогенной мембраны МК-40 (в)

Показано, что разработанный способ исследования морфологии поверхности и ЭД ячейка для его реализации позволяют также проводить визуализацию осаждения на поверхности мембран малорастворимых соединений, которые могут представлять собой как электрические, так и геометрические неоднородности. Способ верифицирован в условиях осаждения гипса на поверхности мембраны (рис. 2).

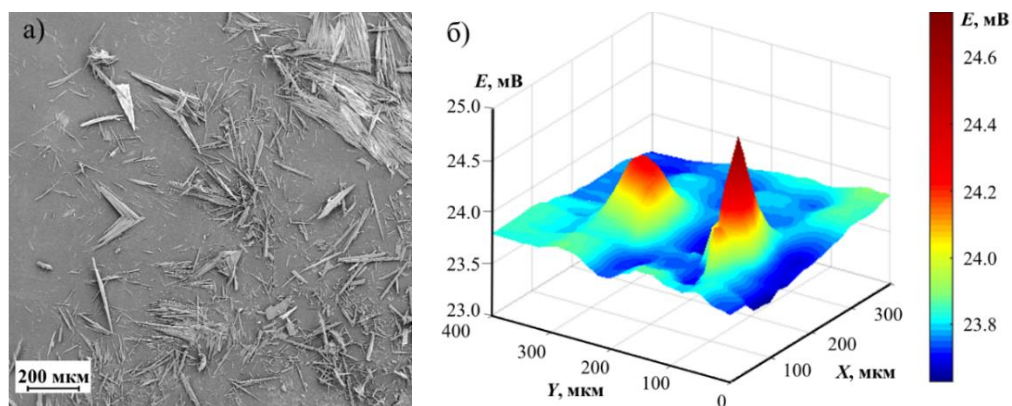


Рис. 2. РЭМ изображение осадка $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на поверхности мембраны AMX-sb, обращенной в камеру концентрирования (а) и карта распределения E над ИОМ с осадком (б)

Метод СЭХМ дает информацию о локализации осадка и о его относительной плотности непрерывно во времени, не вынимая мембрану из ЭД ячейки, в отличие от классического для мембранной электрохимии метода РЭМ (**рис. 2**). При этом следует отметить, что метод обладает ограниченными функциями в условиях близкой проводимости исследуемой мембраны и формирующегося на ее поверхности осадка.

Показано, что коммерческие мембраны, изготовленные с использованием армирующей ткани, обладают геометрической неоднородностью в виде волнистости поверхности. По срезам исследованных образцов мембран Neosepta CMX, CMX-sb, AMX и AMX-sb (Япония) установлено, что высота волнистости может быть сопоставима с толщиной диффузионного слоя в электродиализаторах. Например, у мембраны CMX ее значение, определенное с помощью оптической микроскопии, составляет 55 ± 10 мкм. Получена хорошая сходимость экспериментальных и теоретических значений высоты волнистости. Исследование электрохимических характеристик профилированных мембран МК-40-1 и МК-40-2, отличающихся высотой волнистости (120 и 50 мкм), позволило установить ее влияние на операционные характеристики электродиализаторов.

Известно, что электрическая неоднородность мембран, обусловленная условиями их производства и составом, также влияет на транспортные и операционные характеристики ЭД. В ходе исследования подготовленной серии мембран с электрически неоднородной поверхностью экспериментально установлено, что экранирование 10 % поверхности является оптимальным и приводит к росту предельной плотности тока и скорости массопереноса. Полученные результаты соответствуют современным теоретическим представлениям.

Впервые экспериментально обнаружено явление двух переходных времен в хронопотенциометрии ИОМ (**рис. 3**). Ранее считалось, что явление множества переходных времен возможно либо в многокомпонентных системах, либо в многослойных электродных и мембранных системах. Показано, что два переходных

времени возникают на ХП коммерческих электрически неоднородных мембран МА-41 и Fuji SEM Type I в бинарных электролитах; предложен механизм их возникновения. Первое переходное время, τ_1 , имеет место, когда концентрация электролита достигает критически малого значения у проводящих областей на поверхности ИОМ. Второе переходное время, τ_2 , значение которого сравнимо с τ_{Sand} , регистрируется, когда достигается критически малая концентрация электролита на всей поверхности мембраны, включая проводящие и непроводящие области. Уменьшение концентрации вблизи непроводящих областей может быть вызвано индуцированной током конвекцией, по-видимому, электроконвекцией, возникающей по механизму электроосмоса первого рода.

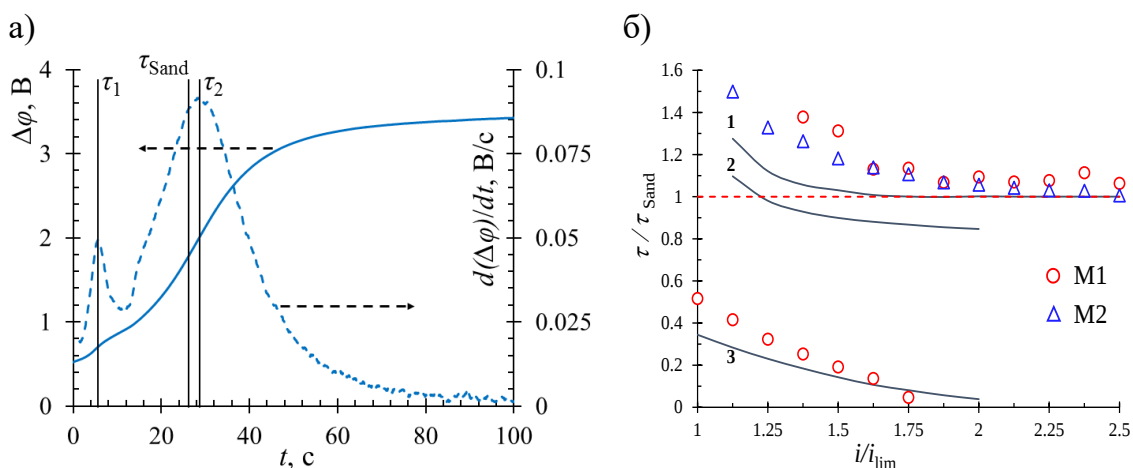


Рис. 3. Результаты хронопотенциометрии мембран МА-41 (а), М1 и М2 (б). На панели (а) показана временная зависимость скачка потенциала, $\Delta\phi$, на мембране МА-41 (сплошная линия), и ее временная производная $d(\Delta\phi)/dt$ (пунктирная линия) при плотности тока $1.125i_{\text{lim}}$ (i_{lim} – предельная плотность тока), сплошные вертикальные линии показывают первое, τ_1 , и второе, τ_2 , экспериментальные переходные времена, а также теоретическое переходное время τ_{Sand} , рассчитанное по уравнению Санда. На панели (б) – зависимости отношения τ/τ_{Sand} от i/i_{lim} для мембран М1 (кружки) и М2 (треугольники). Сплошные линии отражают результат расчета τ с использованием математических моделей С.А. Мареева: 1 – гомогенная мембрана, 2 и 3 – расчет с использованием параметров мембран М1 и М2

«Эффект воронки», выражающийся в сгущении линий тока в проводящих областях поверхности электрически неоднородной мембраны и прилегающих слоях раствора, также существенно влияет на форму спектра импеданса гетерогенных ИОМ, что было впервые обнаружено А.Э. Козмаем. Низкочастотные спектры импеданса гетерогенных ИОМ отличаются от спектров гомогенных ИОМ увеличением дуги СЭИ Варбурга в левой части (**рис. 4**). Это отличие объясняется дополнительным сопротивлением поверхности гетерогенной ИОМ по сравнению с гомогенной, которое проявляется в области относительно высоких частот. Исследование явления двух переходных времен, а также влияния неоднородности поверхности мембран на форму СЭИ послужили предпосылкой для создания

математических моделей для их описания¹. Результаты, полученные с использованием мембран М1 и М2 позволили верифицировать разработанные математические модели.

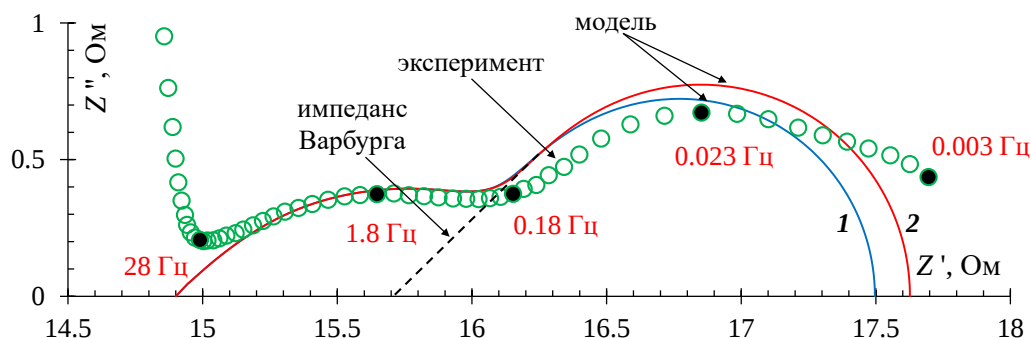


Рис. 4. Экспериментальный (кружки) и теоретические (сплошные линии) низкочастотные спектры импеданса гетерогенной мембраны М1. Теоретические спектры были смоделированы при значениях толщины диффузионного слоя 169 мкм (1) и 182 мкм (2)

В **третьей главе** описаны результаты разработки и исследования ЭБМ метода разделения ионов. Разделение однозарядных ионов, проявляющих схожие физико-химические свойства, и извлечение целевого иона из такой смеси – сложная технологическая задача. Обычно это достигается путем реагентного удаления конкурирующих ионов или выведения целевого компонента из смеси в составе малорастворимого соединения. Например, Li^+ может быть извлечен из смеси с Na^+ и K^+ путем введения в нее карбоната натрия благодаря низкой растворимости карбоната лития при высокой температуре.

В рамках исследования разработан и запатентован ЭБМ способ разделения ионов [патент РФ № 2753404] с использованием нанопористых мембран. Изучен механизм разделения ионов, проиллюстрированный на **рис. 5**. При наложении внешнего электрического поля разделяемые ионы Li^+ , Na^+ и K^+ мигрируют через поры мембраны к катоду, и их скорости пропорциональны подвижностям в электрическом

поле u_k : $v_k^{migr} = -\frac{d\varphi}{dx} u_k = -\frac{d\varphi}{dx} (D_k z_k F / RT)$, где $-\frac{d\varphi}{dx}$ – напряжённость электрического поля.

Избыточное давление, создаваемое в обращенной к катоду камере II (**рис. 5**), вызывает конвективный поток в порах мембраны. Он направлен противоположно потоку электромиграции разделяемых ионов. Скорость конвекции одинакова для всех разделяемых ионов. Эффективность селективного разделения определяется не свойствами материала мембраны, которая выполняет функцию барьера для ионов в классических электро- и баромембранных методах, а разностью электрической подвижности ионов в растворе, заполняющем поры мембраны.

¹ Математические модели переноса ионов разработаны С.А. Мареевым и А.Э. Козмаем, соответственно

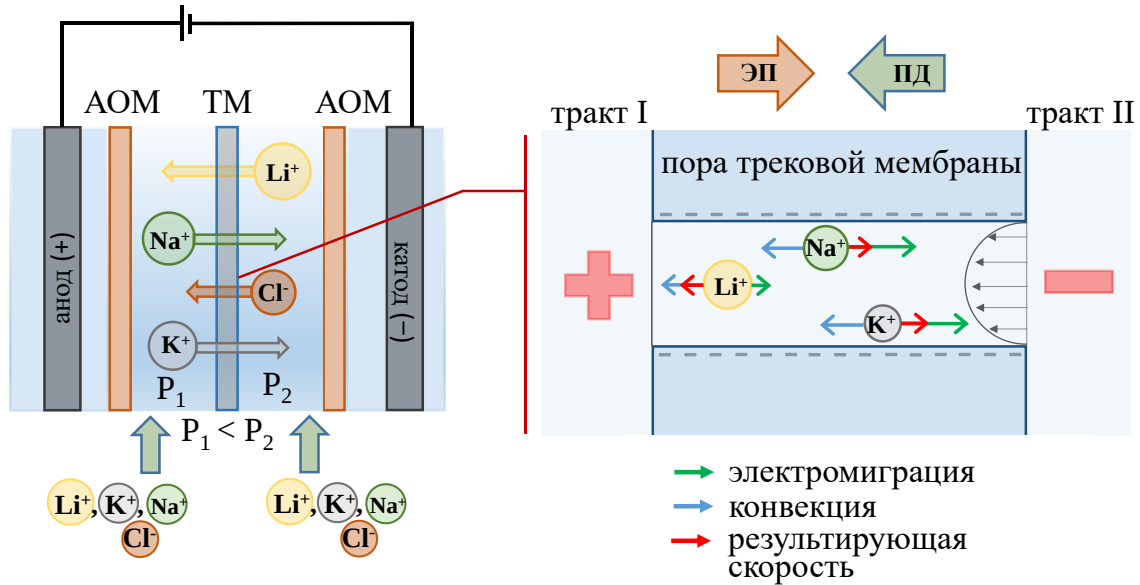


Рис. 5. Схема разделения однозарядных ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с использованием нанопористой мембраны ЭБМ методом под действием давления и электрического поля (а), а также схематическое представление скоростей разделяемых ионов в поре (б)

Для эффективного разделения подбирается такое соотношение скоростей конвекции и электромиграции, чтобы результирующая скорость наименее подвижного иона (в данном случае это ионы Li^+) стремилась к нулю. Также возможно выбрать такие условия, при которых разделяемые ионы движутся через мембрану в разных направлениях, как показано на **рис. 5**, что невозможно в случае других мембранных методов. Таким образом, ЭБМ метод позволяет одновременно обогащать один из разделенных мембраной растворов по литию, а другой – по калию и натрию.

Для оптимизации выбора параметров разделения (ток и давление) с использованием ЭБМ метода разработана упрощенная математическая модель, которая позволяет лучше понять его принципы, не претендуя на количественное соответствие. Простота модели делает ее доступной для широкого круга исследователей. Как было сказано выше, разделение ионов ЭБМ методом происходит под действием двух внешних сил. Также может возникнуть градиент концентраций, когда растворы различаются по обе стороны нанопористой мембраны. Поэтому при расчете потоков конкурирующих противоионов (например, $k = 1, 2$) необходимо учитывать вклад электромиграции, конвекции и диффузии в суммарные потоки разделяемых ионов:

$$j_1 = j_1^{\text{migr}} + j_1^{\text{dif}} + j_1^{\text{conv}} = \frac{i\tilde{t}_1}{z_1 F} + c_1 v^{\text{conv}} \gamma \quad (1)$$

$$j_2 = j_2^{\text{migr}} + j_2^{\text{dif}} + j_2^{\text{conv}} = \frac{i\tilde{t}_2}{z_2 F} + c_2 v^{\text{conv}} \gamma \quad (2)$$

где i – плотность тока, j_k , $\tilde{t}_k$, c_k и z_k – поток, эффективное число переноса, концентрация и зарядовое число катиона k ; v^{conv} – средняя линейная скорость конвективного переноса раствора в поре; γ – пористость поверхности (доля поверхности мембраны, занятая отверстиями пор).

В представленных уравнениях конвективной электродиффузии (уравнения 1 и 2) вклад диффузии учитывается неявно через значение эффективного числа переноса. Значение $\tilde{t}_k$ характеризует долю электрического заряда, переносимого ионом k под действием электрического тока и диффузии (если таковая имеется) в неподвижном растворе. Легко заметить, что в уравнениях (1) и (2) неизвестны только значения $\tilde{t}_k$ и v^{conv} . Однако, предполагая, что скорость конвективного переноса зависит только от перепада давления и не зависит от задаваемого тока, ее можно оценить с помощью уравнения Хагена – Пуазейля:

$$v^{conv} = \frac{1}{32} \frac{\Delta P d^2}{\eta L} \quad (3)$$

где ΔP – разница давлений между растворами, омывающими мембрану слева и справа, d и L – диаметр и длина поры (равна толщине), η – вязкость жидкости.

Теперь только $\tilde{t}_k$ остается неизвестным параметром, который можно определить путем сопоставления экспериментальных и расчетных результатов. В то же время, учитывая относительно большой диаметр пор, $\tilde{t}_k$ не может сильно отличаться от (электромиграционного) числа переноса в свободном растворе, t_k :

$$\tilde{t}_k \approx t_k = \frac{z_k^2 D_k c_k}{\sum_{j=1,2,3} z_j^2 D_j c_j} \quad (4)$$

В силу различной подвижности конкурирующих ионов в электрическом поле можно выбрать такие значения тока и перепада давления, чтобы поток одного из них через нанопористую мембрану стремился к нулю. Предполагая, что $j_2 = 0$, уравнение (2) можно использовать для выражения значения конвективной скорости:

$$v^{conv} = \frac{i \tilde{t}_2}{z_2 c_2 F \gamma} \quad (5)$$

Подставляя уравнение (5) в уравнение (1) с учетом того, что конвективный поток противодействует электромиграционному потоку, можно получить выражение:

$$j_1 = \frac{i}{F} \left(\frac{\tilde{t}_1}{z_1} - \frac{\tilde{t}_2}{z_2} \frac{c_1}{c_2} \right) \quad (6)$$

Если учесть уравнение (4), выражение (6) можно переписать в форме:

$$j_1 \approx \frac{i \tilde{t}_1}{z_1 F} \left(1 - \frac{z_2 D_2}{z_1 D_1} \right) \quad (7)$$

Из краткого анализа уравнения (7) следует, что плотность потока иона, обладающего наибольшей подвижностью в электрическом поле, увеличивается с уменьшением отношения $z_2 D_2 / z_1 D_1$. Если $z_2 D_2$ близко к $z_1 D_1$, конкурирующие ионы не могут быть разделены.

Для испытания ЭБМ метода разделения использовались серии трековых мембран (ТМ) из ПЭТФ, любезно предоставленные и первично охарактеризованные членами группы проф. П.Ю. Апеля (ОИЯИ, Дубна), а также серия неорганических мембран из пористого анодированного оксида алюминия (ПАОА), изготовленная в КНЦ СО РАН, г. Красноярск сотрудниками группы проф. И.И. Рыжкова (рис. 6). Методики подготовки указанных образцов подробно описаны в работе. В таблице 1 представлены основные характеристики мембран.

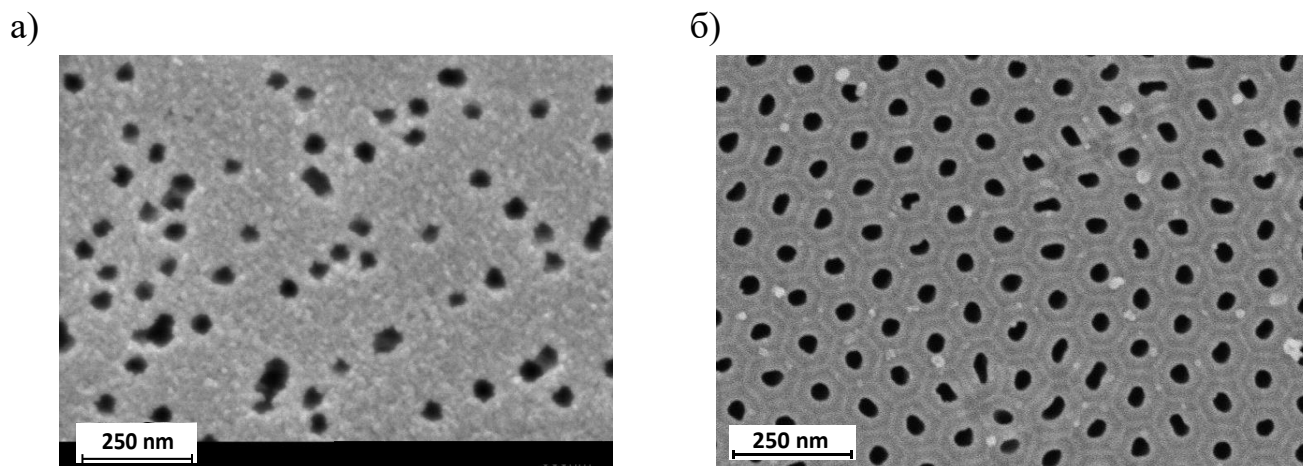


Рис. 6. РЭМ изображения поверхности нанопористых мембран, задействованных при разработке электробаромембранного метода разделения: (а) ТМ и (б) мембрана из ПАОА

В ходе исследования были разработаны авторские способы получения модифицированных ТМ путем обработки полидиметилдиаллил-аммоний хлоридом (пДАДМАХ) и коммерческим полимером поликватерниум-22 (РQ-22), который представляет собой сополимер ДАДМАХ и акриловой кислоты, для закрепления положительного заряда на поверхности мембран (ТМ-35_{mod1}, ТМ-35_{mod2} и ТМ-35_{mod3}).

Табл. 1. Некоторые характеристики нанопористых мембран ТМ-35 и из ПАОА

Мембрана	ТМ-35	ПАОА
Толщина	10 мкм	80 мкм
Плотность пор	5.1×10^9 пор/см ²	1.0×10^{10} пор/см ²
Диаметр пор	35 ± 3.0 нм	44 ± 2.0 нм
Пористость поверхности	$5.3\% \pm 1.0\%$	$16.7\% \pm 1.5\%$
Гидравлическая проницаемость	0.10 ± 0.02 см ³ /(см ² ×мин×бар)	0.06 ± 0.02 см ³ /(см ² ×мин×бар)
Фиксированные группы	гидроксильные и карбоксильные группы	полигидроксокомплексы оксида алюминия

Проведены серии экспериментов по ЭБМ разделению катионов, характерных для составов природных литийсодержащих природных вод: Li⁺, K⁺/Na⁺. Установлены зависимости основных характеристик разделения от задаваемых параметров (рис. 7). Когда перепад давления в порах мембраны небольшой (0.1 бар),

электромиграционный транспорт катионов преобладает над конвективным транспортом, и потоки ионов Li^+ и K^+ определяются главным образом их подвижностью в электрическом поле и концентрацией. Радиус гидратированного иона Li^+ больше, чем радиус иона K^+ , поэтому электромиграционная подвижность и, следовательно, поток ионов K^+ почти вдвое выше, чем у Li^+ . По мере увеличения перепада давления конвекция усиливается. Это приводит к уменьшению потоков обоих конкурирующих ионов.

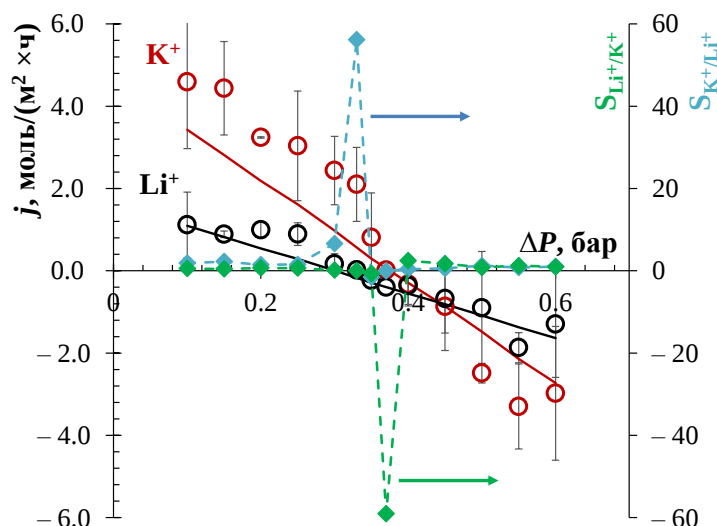


Рис. 7. Плотности потоков ионов Li^+ и K^+ (круги) в зависимости от перепада давления на ТМ-35 при 0.5 В в лабораторной ячейке ЭБМ-1, раствор: 0.07М LiCl + 0.13М KCl. Пунктирные линии показывают зависимости коэффициентов селективной проницаемости, $S_{\text{K}^+/\text{Li}^+}$ (голубой) и $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+}$ (зеленый). Сплошные линии рассчитаны с использованием уравнений (1) – (3) при $\tilde{t}_{\text{Li}^+} = 0.25$ и $\tilde{t}_{\text{K}^+} = 0.71$ в качестве подгоночных параметров

При $\Delta P = 0.33$ бар, поток Li^+ через ТМ-35 близок к 0.02 моль/(м²×ч), в то время как поток ионов K^+ остается высоким (2.1 моль/(м²×ч)). Коэффициент селективной проницаемости достигает своего максимального значения и составляет около 55. При небольшом изменении перепада давления ($\Delta P \approx 0.35$ бар) потоки ионов Li^+ и K^+ становятся направленными в противоположные стороны. Поток калия по-прежнему определяется миграционным переносом (0.81 моль/(м²×ч)), в то время как поток лития становится отрицательным (−0.23 моль/(м²×ч)), т.е. контролируется конвекцией. Этот режим разделения представляется наиболее эффективным, но эффективность нельзя оценить только с помощью коэффициента селективной проницаемости:

$$S_{1/2} = (j_1 / j_2) / (c_1^f / c_2^f), \quad (8)$$

поскольку в условиях $\Delta P \approx 0.37$ бар поток иона калия стремится к нулю и происходит селективный перенос Li^+ (в отрицательном направлении), коэффициент $S_{1/2}$, согласно уравнению (8), устремляется к бесконечности.

Анализ полученных зависимостей с использованием уравнений (1)-(3) позволяет определить значения чисел переноса конкурирующих катионов в мембране ТМ-35 по наилучшему соответствию между экспериментом и теорией (подгонка). С учетом характеристик исходных растворов и мембраны установлено, что эффективное число переноса лития составляет 0.25, а ионов калия – 0.71. Полученные значения превышают соответствующие значения чисел переноса ионов лития и калия в свободном растворе (0.13 и 0.33 соответственно). Повышенные значения чисел переноса катионов объясняются тем, что мембрана ТМ-35 проявляет катионообменные свойства благодаря наличию отрицательно заряженных карбоксильных групп. Кроме того, на эффективные числа переноса влияет электроосмос: поскольку электроосмотический поток жидкости направлен в ту же сторону, что и электромиграция, суммарный индуцированный ток перенос катионов усиливается.

В серии экспериментов по разделению анионов установлено, что, как и в случае разделения катионов K^+ и Li^+ , их эффективные числа переноса существенно превышают числа переноса в свободном растворе. Отрицательно заряженные стенки пор должны исключать анионы, а рыхлый слой обеспечивать дополнительный электромиграционный перенос катионов. Выдвинута гипотеза о том, что при наложении электрического поля в порах трековой мембраны ТМ-35 возникает электроосмотическое течение: катионы увлекают жидкость вдоль отрицательно заряженных стенок пор в направлении от анода к катоду.

В соавторстве были получены результаты математического моделирования, позволяющие учесть перенос ионов и течения жидкости в порах мембраны ТМ-35, рыхлом ионообменном слое и в диффузионных слоях, которые описываются системой уравнений Нернста – Планка, Гельмгольца – Смолуховского, Навье – Стокса и Пуассона. Установлено, что электроосмотический поток создает избыточное давление в катодной камере. Эта индуцированная разность давлений вызывает обратное течение в противоположном направлении (от катода к аноду) в центральной части поры (**рис. 8**). Таким образом, электроосмотический поток должен усиливать электромиграционный перенос как катионов, так и анионов. Катионы накапливаются в основном вблизи стенок пор, где скорость конвекции, контролируемая электроосмосом, сонаправлена с их электромиграционным переносом. Напротив, анионы концентрируются в основном в центре поры (**рис. 8**). Однако в этой части поры скорость направлена от катода к аноду, поэтому и для этих ионов оказывается, что вектор скорости конвекции сонаправлен с вектором скорости электромиграции. В обоих случаях эффект электроосмоса изменяет скорость конвекции таким образом, что увеличивает вклад электромиграции конкурирующих ионов.

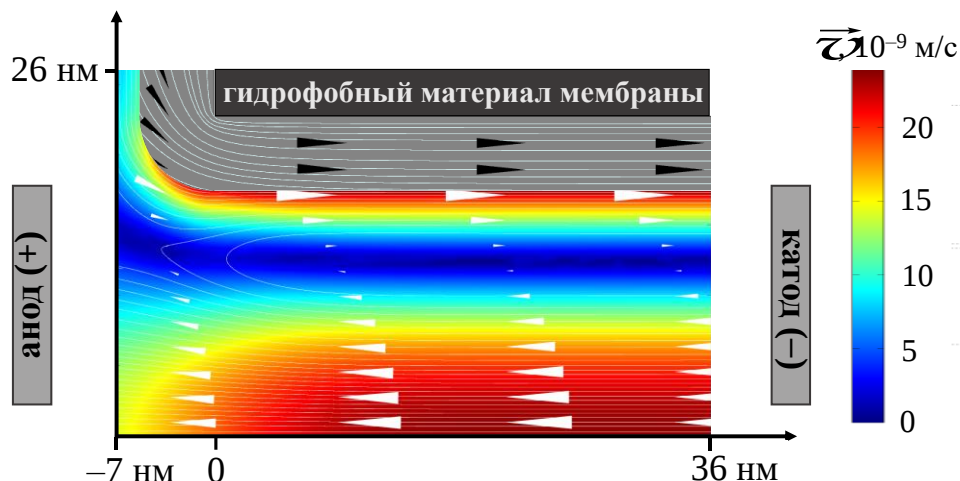


Рис. 8. Результаты моделирования переноса катионов (черные стрелки) и потоков жидкости (белые линии) на участке цилиндрической поры с рыхлым слоем (серый) трековой мембраны ТМ- 35, расположенном вблизи устья

Результаты разделения ионов Li^+ и K^+ позволили установить принципиальную возможность применения ЭБМ метода. Однако для практических целей требуется повышение производительности, а также усложнение составов перерабатываемых растворов. В условиях, аналогичных разделению ионов Li^+ и K^+ , проведено разделение ионов Li^+ , K^+ и Na^+ (0.07 М LiCl , 0.075 М KCl и 0.055 М NaCl) в укрупненной лабораторной ячейке ЭБМ-2, отличающейся размером эффективной площади мембран (30 cm^2 против 4 cm^2 для ЭБМ-1) (**рис. 9**). Выбор состава однозарядных ионов обоснован его соответствием природному рассолу, попутно добываемому на месторождениях Ангара-Ленского бассейна.

Перенос ионов K^+ через ТМ обусловлен действием электрического поля, определяющим доминирующий вклад миграционной составляющей в общий поток ионов (**рис. 9а**). Это приводит к снижению его содержания в тракте I. При этом количество вещества Li^+ в тракте I увеличивается со временем, его перенос из тракта II в тракт I контролируется конвекцией. Вследствие конвективного переноса объем раствора в тракте I увеличивается со временем. Что касается Na^+ , то его содержание увеличивается в тракте I в начале эксперимента, затем, начиная с 10 ч, оно уменьшается. Таким образом, можно заключить, что до 10 ч перенос Na^+ контролируется конвекцией, как и в случае с Li^+ ; однако через 10 ч преобладающая движущая сила меняется и проявляется вклад миграции. Эта особенность переноса Na^+ может быть связана с изменением pH в тракте II. Мембрана ТМ-35 содержит слабокислые группы $-\text{OH}$ и $-\text{COOH}$, которые депротонируются в щелочной среде. Через 20 часов после начала эксперимента потоки выходят на плато: 0.24 моль $\text{K}^+ / (\text{m}^2 \times \text{ч})$, 0.076 моль $\text{Na}^+ / (\text{m}^2 \times \text{ч})$ и – 0.07 моль $\text{Li}^+ / (\text{m}^2 \times \text{ч})$.

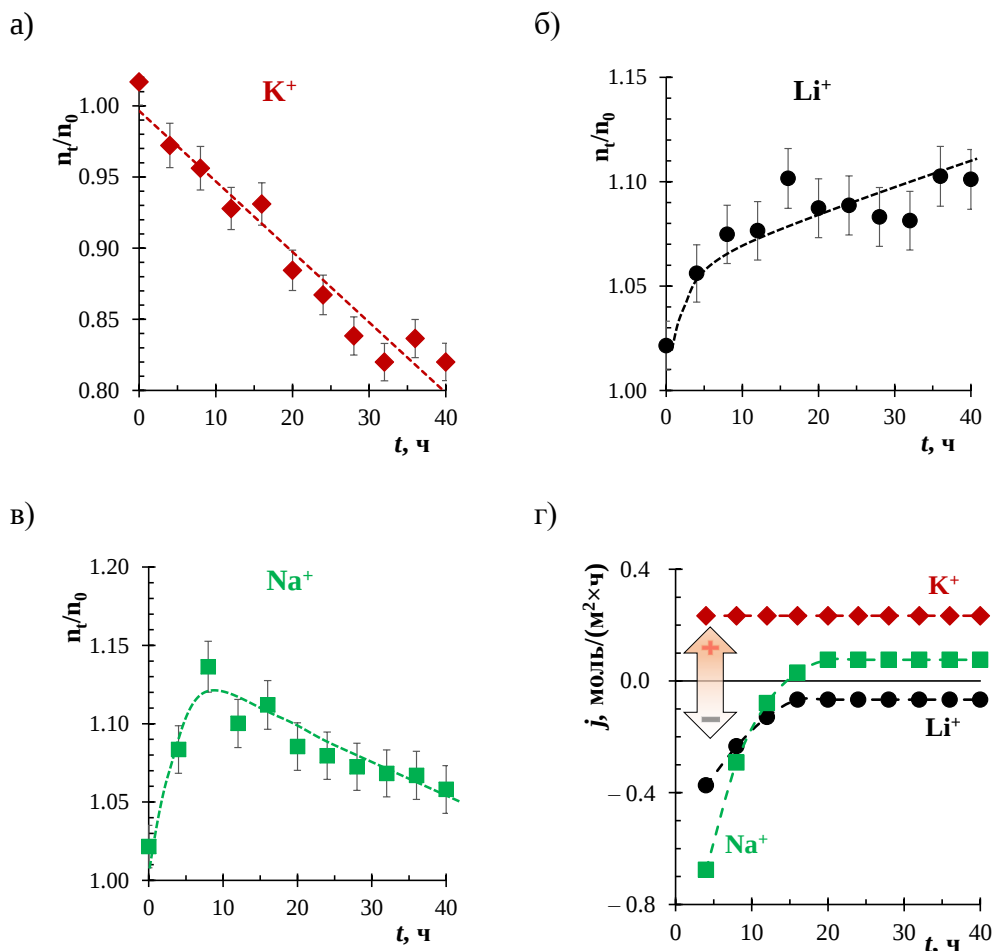


Рис. 9. Результаты переработки раствора, содержащего ионы Li^+ , K^+ и Na^+ с использованием ячейки ЭБМ-2 при 0.2 бар и 117 А/м²: изменения нормированных к начальным условиям количеств вещества ионов K^+ (а), Li^+ (б) и Na^+ (в) в тракте с анодной стороны ТМ-35 (тракт I), а также кинетические зависимости их потоков (г)

Для предотвращения переноса многозарядных ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые могут оставаться в незначительном количестве в перерабатываемом растворе после предварительных стадий переработки, предложены способы модификации ТМ. Модифицированные образцы ТМ-35_{mod1} и ТМ-35_{mod2} были получены путем выдерживания ТМ-35 в 2.5%-м растворе полиДАДМАХ при значениях рН = 4.1 и рН = 8 соответственно. Затем образец ТМ-35_{mod2} повторно модифицировали в 2.5%-м растворе поликвартениума-22, получив образец ТМ-35_{mod3}. Результаты анализа электрокинетических кривых для исходной и модифицированных мембран в тангенциальном режиме и режиме тупиковой фильтрации, полученных совместно с проф. К.Г. Саббатовским (ИФХЭ РАН, г. Москва), позволили установить, что наиболее перспективным является образец ТМ-35_{mod2}. Для него наблюдается слабая зависимость ζ -потенциала от рН раствора. Позитивный результат модифицирования в данном случае определяется тем, что практически все ионогенные группы при рН=8 диссоциированы, что позволяет четвертичным аммониевым основаниям полимера вступать в электростатические взаимодействия с карбоксильными группами ТМ.

Исходная мембрана ТМ-35 и модифицированная мембрана ТМ-35_{mod2} испытывались при разделении ионов Li^+ и Mg^{2+} в растворе, содержащем 0.07 М LiCl и 0.07 М MgCl_2 (рис. 10). Установлено, что при использовании немодифицированной мембраны ТМ-35 (рис. 10а) поток ионов лития ниже потока магния и они оба положительны, что говорит о доминирующем электромиграционном переносе.

При использовании ТМ-35_{mod2} (Рис. 10б), содержащей четвертичные аммониевые основания, оба иона испытывают электростатическое отталкивание от стенки поры. При этом Mg^{2+} отталкивается сильнее, а Li^+ слабее, так что Mg^{2+} находится на большем удалении от стенки поры по сравнению с Li^+ . При том же перепаде давления в 0.35 бар в ЭБМ системе создаются условия, когда поток ионов лития становится отрицательным. Это обусловлено тем, что литий находится ближе к стенке поры и увлекается электроосмотическим потоком жидкости, который при наличии положительных зарядов на поверхности поры становится сонаправленным с конвективным потоком, вызванным перепадом давления. Ионы магния менее подвержены действию электроосмоса, и они продолжают двигаться в сторону катода (поток положительный), в том числе вследствие их более высокого числа переноса по сравнению с литием, пропорционального квадрату заряда (уравнение (4)). Разнонаправленное движение конкурирующих катионов создает благоприятные условия для фракционирования смешанного раствора.

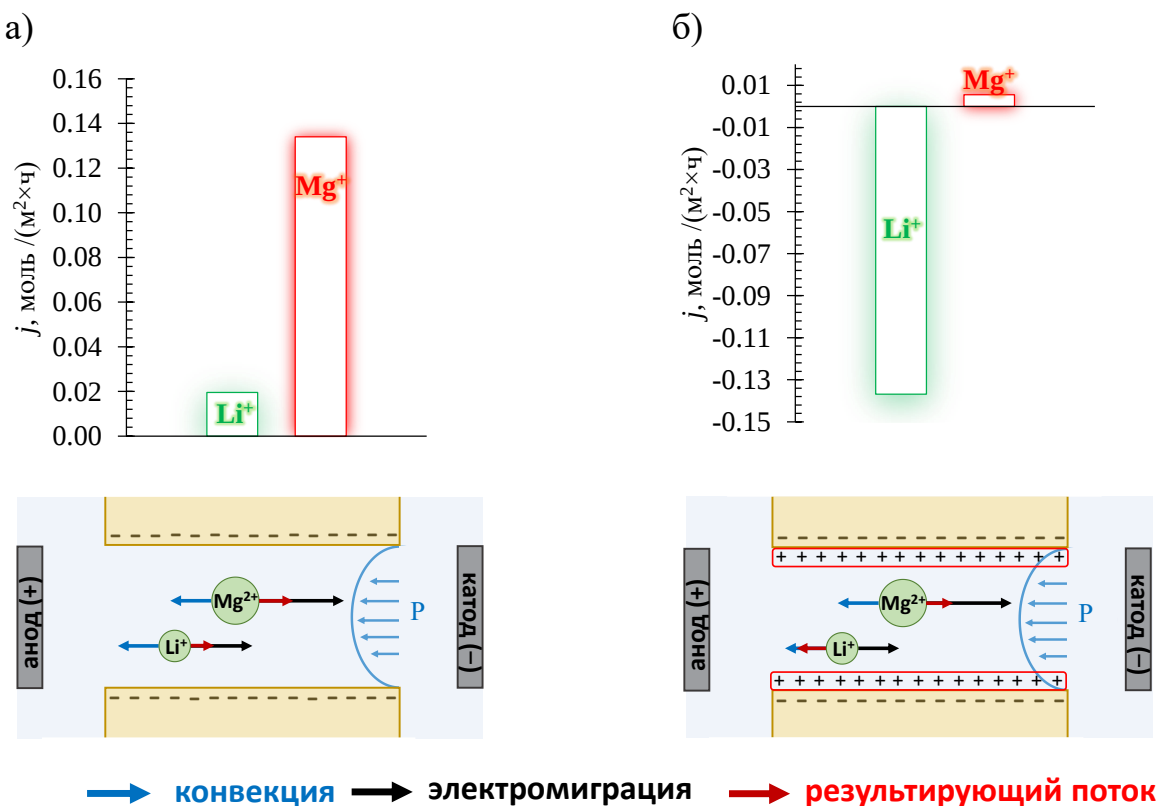


Рис. 10. Разделение лития и магния с использованием ТМ-35 (а) и ТМ-35_{mod2} (б) при 0.35 бар и 120 А/м²

Установлено, что размер пор нанопористых мембран слабо влияет на удельные потоки ионов и коэффициент селективного разделения, однако приводит к росту энергозатрат. В силу особенностей механизма разделения ионов ЭБМ методом, основанном на разности в их подвижности, для достижения сопоставимых характеристик разделения требуется увеличить как электрическую, так и конвективную составляющую.

Исследована возможность *разделения анионов* Cl^- и H_2PO_4^- с использованием мембраны ТМ-35 и мембраны из ПАОА. Интерес к извлечению H_2PO_4^- в качестве целевого компонента обусловлен тем, что этот анион является ценным нутриентом, однако его способность менять заряд в зависимости от рН среды становится проблемой для его эффективного извлечения из сточных вод мембранными методами. Подвижность Cl^- примерно в два раза выше, чем подвижность ионов H_2PO_4^- . Следовательно, для этой пары ионов также можно ожидать высокой селективности разделения. При постоянном перепаде давления 0.3 бар между камерами I и II и относительно низкой плотности тока (например, 25 А/м², **рис. 11а**) конвективный перенос как хлоридов, так и фосфатов преобладает над их электромиграционным переносом.

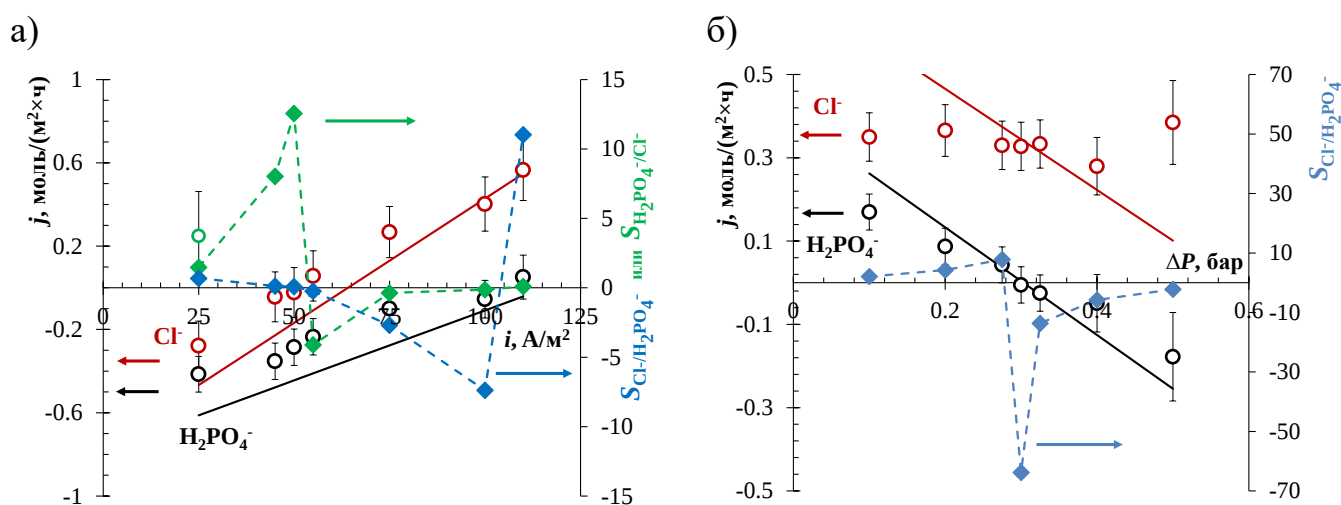


Рис. 11. Плотности потоков ионов Cl^- и H_2PO_4^- (круги) через мембрану ТМ-35, а также коэффициент разделения S (ромбы) от плотности тока при постоянной разности давлений 0.3 бар (а), а также те же зависимости для мембраны из ПАОА (б) в зависимости от перепада давления (ΔP) при постоянной плотности тока 50 А/м². Экспериментальные данные показаны маркерами, сплошные линии рассчитаны с использованием уравнений (3)-(5) при $d=32$ нм, $\tilde{t}_{\text{Cl}^-} = 0.32$ и $\tilde{t}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.18$ (а); $d=38$ нм, $\tilde{t}_{\text{Cl}^-} = 0.38$ и $\tilde{t}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.21$

Как и в случае с катионами, доступны различные варианты селективного разделения анионов Cl^- и H_2PO_4^- методом ЭБМ. С увеличением значения тока результирующий поток хлоридов через трековую мембрану приближается к нулю: при 50 А/м² составляет – 0.022 моль/(м²·ч). Однако поток фосфатов по-прежнему

определяется конвективной составляющей, -0.29 моль/(м²×ч). В диапазоне токов $50 \text{ А/м}^2 < i < 100 \text{ А/м}^2$ можно выбрать второй вариант реализации оптимального селективного разделения: потоки ионов разнонаправлены. При 100 А/м^2 наблюдается третий вариант селективного разделения ионов Cl^- и H_2PO_4^- . В этом случае результирующий поток ионов H_2PO_4^- близок к нулю (-0.055 моль/(м²×ч)). Энергопотребление по сравнению с первым вариантом разделения при 50 А/м^2 значительно возрастает (примерно 0.50 против 0.67 кВт×ч/моль Cl^- для всей ячейки).

Выбор того или иного варианта селективного разделения зависит от концентрации целевого и конкурирующих ионов в исходном растворе. Менее энергозатратно удалять из раствора компонент с более низкой концентрацией. Вероятно, первый вариант будет более предпочтительным для обработки сточных вод, поскольку концентрация H_2PO_4^- почти всегда намного ниже, чем Cl^- . Этот вариант также должен быть предпочтительнее, когда в сточных водах присутствуют другие анионы, помимо Cl^- , поскольку подвижность H_2PO_4^- обычно самая низкая среди всех анионов в сточных водах, за исключением органических соединений.

Мембрана из ПАОА обладает меньшей проницаемостью, чем мембрана ТМ-35, поэтому при разделении ионов Cl^- и H_2PO_4^- значение тока 50 А/м^2 было зафиксировано, а перепад давления варьировался. На **рис. 116** показано, что изменение перепада давления практически не влияет на поток хлоридов через ПАОА. В условиях исследований ($\text{pH} = 3.8-3.9$) происходит протонирование полимеризованных полигидроксокомплексов оксида алюминия, $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, составляющих матрицу ПАОА. В процессе эксплуатации ПАОА начинает деградировать, что негативно сказывается на ее проницаемости и не позволяет ее использовать в ЭБМ разделении.

Четвертая глава посвящена исследованию селективного разделения одно- и многозарядных ионов, характерных для природных литийсодержащих вод, С-ЭД с МИОМ. Представлены результаты исследования транспортных и структурных характеристик доступных коммерческих мКОМ. С использованием собственных и литературных данных показано влияние взаимосвязи «структура-свойство» для данной группы ИОМ. Проведены исследования по оптимизации метода в условиях переработки растворов, аналогичных природным рассолам Ангара-Ленского бассейна. При эксплуатации мембраны CIMS (Astom Corp., Япония) установлено, что степень извлечения лития в диапазоне задаваемых плотностей тока $0.25-1.0 i_{\text{lim Li}^+}$ варьируется от 17% до 94% при заданном времени эксперимента 8 ч. При этом стоит отметить, что выход по току остается близок к 10% (**табл. 2**).

Табл. 2. Оптимизация токового режима эксплуатации электродиализатора

$i/i_{\text{lim}}(\text{Li}^+)$	0.25	0.50	0.75	1.00	Х.-С. Zhang и др.
Степень извлечения при $t = 8\text{ч}$ (R_{Li}), %	17	33	52	94	68
Выход по току (η_{Li^+}), %	9.3	9.8	10.1	12.3	9.0
Энергозатраты (W), кВт ч/кг LiCl	0.5	1.0	1.4	1.5	4.2

Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами Х.-С. Zhang и др. [*J. Environ. Chem. Eng.*, 2021, 9, 106635] для аналогичных литийсодержащих вод. Низкие выходы по току обусловлены присутствием большого количества конкурирующих противоионов, а также высоким отношением их

концентраций ($c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+} = 50$ и

$c_{\text{Ca}^{2+}} / c_{\text{Li}^+} = 180$) к концентрации

лития ($c_{\text{Li}^+} = 0.55$ г/л) в

перерабатываемом растворе.

Коэффициент селективной

проницаемости мембраны CIMS в

отношении лития ($S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$)

снижается с ростом плотности

тока (рис. 12). Выбрать

оптимальные условия

эксплуатации модуля в таких условиях можно по компромиссу между значениями

коэффициента $S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$ и соотношениям концентраций ионов в камере

концентрирования, $c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+}$.

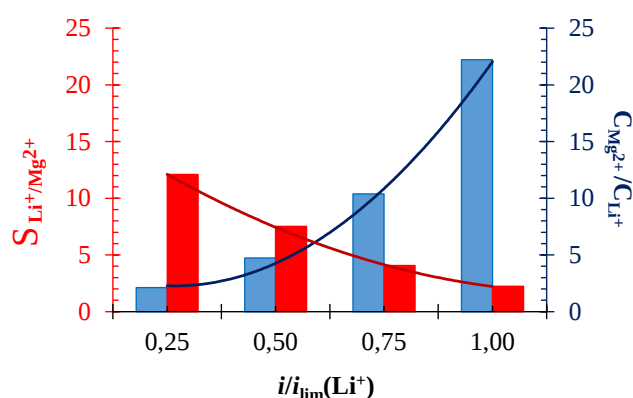


Рис. 12. Зависимость $S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$ и отношения концентраций $c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+}$ в камере концентрирования от плотности тока

Полученные результаты говорят о нерациональности применения С-ЭД для переработки рассолов с высокими соотношениями концентраций конкурирующих ионов к литию, т.к. это сопряжено с высокими операционными затратами. В первую очередь требуется предварительное удаление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , присутствующих в многократных избытках. Развиваемые в России сорбционно-осадительные методы извлечения лития позволяют на первых стадиях получить растворы элюатов с концентрациями лития более 100 мг/л даже из вод с его низким содержанием. Кроме того, объем элюата закономерно ниже объема исходного рассола, как и концентрации прочих ионных компонентов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.). Исследования параметров С-ЭД применительно к раствору элюата (3.2 г/л Li^+ , 0.85 г/л Na^+ , 0.3 г/л K^+ , а также 0.26 г/л Ca^{2+} , 0.63 г/л Mg^{2+}), полученного после использования литий-селективных сорбентов на реальном природном рассоле, проводились на запатентованном модуле

[патент РФ № 222916], укомплектованном катионообменными мембранами CIMS (Astom, Япония). Рамки электродиализатора снабжены сеточными спейсерами для турбулизации потоков и отличались устройством внешних коллекторов, снижающих области застойных зон. Процесс С-ЭД проводился при постоянном токе, соответствующем $0.5 i_{\text{lim Li}^+}$ (5 камер, $3 \times 10 \text{ см}^2$; камера обессоливания: 0.25 л элюата; 7.2 л/ч; камера концентрирования: 0.25 л 0.26 г/л Li^+ ; 7.2 л/ч). Установлено, что удельный поток ионов лития через мембрану CIMS при переработке элюата составляет 5.6 моль/ $(\text{м}^2 \times \text{ч})$ и существенно превосходит полученный в случае переработки рассола 0.1-0.2 моль/ $(\text{м}^2 \times \text{ч})$. При этом коэффициенты селективной проницаемости $S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$ и $S_{\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}}$ невысоки, что определяется относительно высокой задаваемой плотностью тока и связано с проявлением известного эффекта «компромисса».

Применение С-ЭД позволяет повысить степень чистоты LiCl с 61 вес. % в элюате до 95 вес. % в концентрате, что может быть приемлемо для получения Li_2CO_3 аккумуляторного качества (99.5 вес. %) гидрокарбонатным методом.

Концентрирование является неотъемлемой частью технологических процессов в химии, в том числе в процессах получения литиевых продуктов. Сравнение пар мембран МК-40||МА-41 и СХР-S||АХР-D в пятикамерной ячейке (300 см^2) запатентованной конструкции [патент РФ № 242181] выявило, что использование моновалентно-ионселективных мембран СХР-S||АХР-D при концентрировании литийсодержащего раствора (3.2 г/л Li^+ , 0.85 г/л Na^+ , 0.3 г/л K^+) до 85,0 г/л по LiCl снижает удельные энергозатраты почти вдвое благодаря меньшему сопротивлению, что определяет их перспективность для концентрирования литийсодержащих растворов (табл. 3).

Табл. 3. Сравнение характеристик ЭД концентрирования в гальваностатическом режиме при использовании пар мембран МК-40 || МА-41 и СХР-S || АХР-D

Измеряемые параметры	МК-40 МА-41	СХР-S АХР-D
Габариты, Д×Ш×В, см	11×10×14	
Толщина рамки, мм	2.0	
Число парных камер, шт.	5	
Общая активная площадь катионообменных мембран, см^2	150.0	
Сила тока, А	1.1	
Среднее напряжение на парную камеру ($t = 1 \text{ ч}$), В	2.0	0.9
Удельные энергозатраты, кВт×ч/моль LiCl	0.072	0.033
Удельные энергозатраты, кВт×ч/кг LiCl	1.70	0.78
Выход по току, %	74.6	73.0
Удельный поток через мембрану, моль $\text{Li}^+ / (\text{м}^2 \times \text{ч})$	10.2	10.0

Современные испарительные установки при производительности 0.1 – 2 $\text{м}^3/\text{ч}$ характеризуются энергопотреблением примерно 0.2 кВт×ч/л. Таким образом, чтобы

довести перерабатываемый раствор с концентрацией лития 3.2 г/л (19.6 г/л или примерно 0.5 М LiCl) до полученной при ЭД концентрации LiCl 85.0 г/л потребовалось бы около 150 Вт×ч. Это значительно превосходит энергопотребление при ЭД концентрировании: примерно 30.0 Вт×ч для МК-40|| МА-41 и 13.4 Вт×ч для пары мембран СХР-S || АХР-D. Таким образом, обосновано применение ЭД концентрирования элюатов до 1.5-2.0 М по LiCl, где испарительные установки уступают в операционных затратах.

Пятая глава посвящена исследованию процесса осадкообразования на поверхности ИОМ в камерах концентрирования (КК) электродиализаторов.

Присутствие в растворе многозарядных ионов осложняет процесс концентрирования в связи с тем, что возрастает риск образования малорастворимых соединений на поверхности мембран. В рамках исследования предложены и запатентованы способы модификации анионообменных мембран [патенты РФ. № 2801035, 2801038, 2699646], позволяющие снизить интенсивность осадкообразования на их поверхности через управление генерацией ионов OH^- . Эффективность методики доказана с использованием мембран, выполненных из полимеров, содержащих аминогруппы различной степени алкилирования: МА-41, МА-41П (Россия), Ralex АМН (Чехия), Neosepta АМХ (Япония).

Установлено, что мембрана, модифицированная 2.5% раствором бифункционального сополимера ДАДМАХ с малеиновой кислотой внутри электродиализатора (*in situ*) с ориентацией молекул полимера в электрическом поле (МА-41ПМ₂) проявляет наилучшие свойства по ряду параметров по сравнению с исходной мембраной (МА-41П) и другими образцами, полученными разными способами модификации: МА-41ПМ (вне модуля) и МА-41ПМ₁ (*in situ*, без электрического поля). По анализу спектров ЭИС проведены оценки интенсивности каталитической генерации ионов H^+ , OH^- по параметрам среднечастотной (10–10³ Гц) арки Геришера. Для оценки стабильности образцов мембраны МА-41ПМ₂ с наилучшими характеристиками были проведены испытания до полной деградации данного образца: спектры ЭИС измерены при $1.25 i/i_{\text{lim}}$ через каждые 100 ч ЭД обессоливания 0.02 М раствора NaCl. Установлено, что на исходной мембране генерация ионов H^+ , OH^- протекает интенсивно. Это видно по форме спектра (рис. 13а), большую часть которого представляет среднечастотная арка Геришера, что характеризуется высоким вкладом каталитической генерации ионов H^+ , OH^- , R^G/R_{tot} , во все индуцированные протеканием электрического тока процессы (рис. 13б). Это также подтверждается высоким значением эффективной константы скорости реакции, χ , которое составляет 3568.1 с⁻¹ ($f_{\text{max}}^G = 984.1$ Гц, показана красной точкой на графике). На спектрах свежеизготовленной модифицированной мембраны

МА-41ПМ₂, а также после ее эксплуатации в течение 100 ч (МА-41ПМ₁₀₀) арка Геришера отсутствует, что говорит об успешном ингибировании генерации H⁺, OH⁻ ионов. При дальнейшей эксплуатации (200-1000 ч) арка Геришера появляется, однако частота $f_{\max}^G$ составляет 233.6 – 183.9 Гц, что также говорит о пропорциональном снижении эффективной константы скорости реакции каталитической генерации ионов H⁺, OH⁻ в 4-5 раз по сравнению с исходной мембраной.

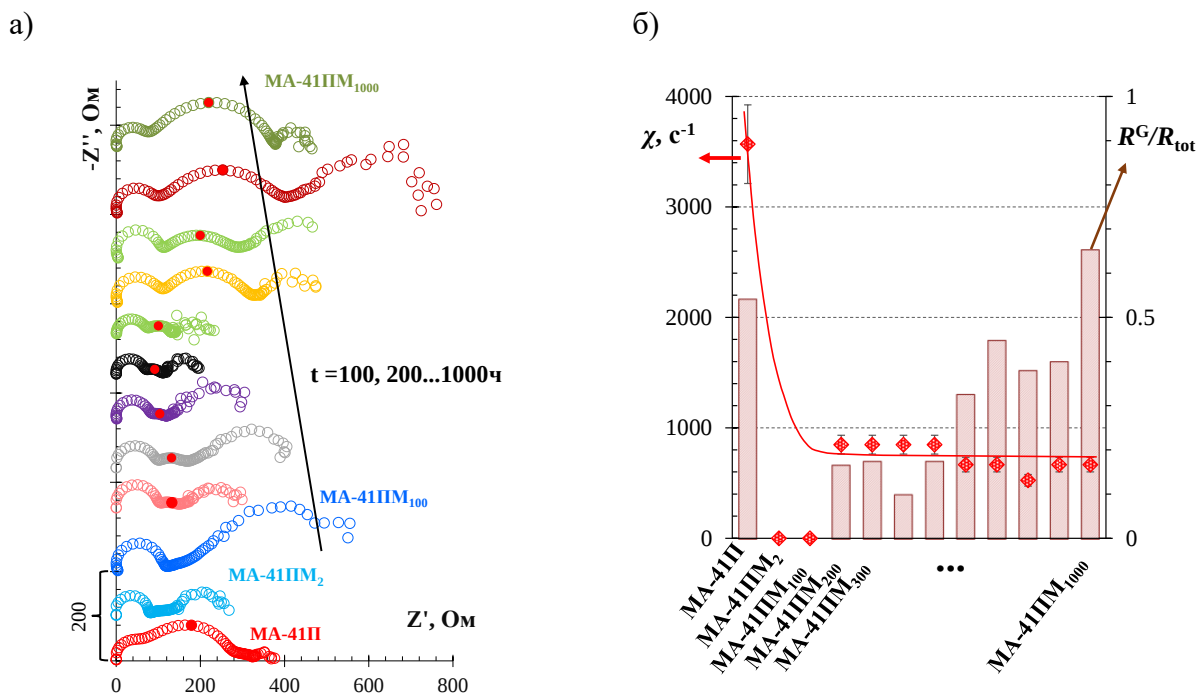


Рис. 13. Спектры электрохимического импеданса исходной мембраны МА-41П и образца МА-41ПМ₂ при 1.25 i/i_{lim} через каждые 100 ч электродиализного обессоливания 0.02 М раствора NaCl (а), а также кинетические зависимости χ и R^G/R_{tot} (б)

При этом ее значение стабилизируется и больше не увеличивается до значений, соответствующих исходной мембране, в изученном диапазоне времени эксплуатации. Вклад эффективного сопротивления реакционного слоя в суммарное активное сопротивление мембраны МА-41ПМ₂, R^G/R_{tot} , почти во всем диапазоне времени эксплуатации (до 900 ч) также оказывается меньше, чем в случае исходной мембраны, что говорит о стабильности свойств данного образца. При 1000 ч эксплуатации свойства модифицированной мембраны становятся сопоставимы со свойствами исходной мембраны до модифицирования. При этом следует отметить, что после 500 ч эксплуатации на кинетических зависимостях наблюдается резкое увеличение R^G/R_{tot} в 2 раза с 0.175 (при 500 ч) до 0.326 (при 600 ч). Вероятно, это время эксплуатации следует считать предельным, после которого начинается необратимая деградация мембраны и отрыв молекул модификатора.

Показано, что повторная модификация эксплуатировавшейся модифицированной мембраны (МА-41ПМ₂^{remod}) позволяет вернуть

электрохимические свойства, сравнимые со свойствами впервые модифицированной мембраны. После повторной модификации R^G/R_{tot} , как и R_{tot} , снижаются в 2-3 раза. При этом частота f_{max}^G не снижается и остается такой же, как на спектре мембраны МА-41ПМ₁₀₀₀, т.е. остается в 5 раз ниже, чем у исходной мембраны.

Проведено ЭД концентрирование имитата природного раствора (0.25 г/л Li⁺, 1.2 г/л Na⁺, 2.5 г/л K⁺, 1.5 г/л Ca²⁺, 0.3 г/л Mg²⁺, 4.3×10^{-3} г/л HCO₃⁻, 8.9 г/л Cl⁻, pH = 3.9) при 1.15 i_{lim} с МА-41П и МА-41ПМ₂. Несмотря на то, что в КК не наблюдалось заметного изменения pH для обеих мембран, после окончания эксперимента обнаружен осадок на их поверхностях (рис. 14).

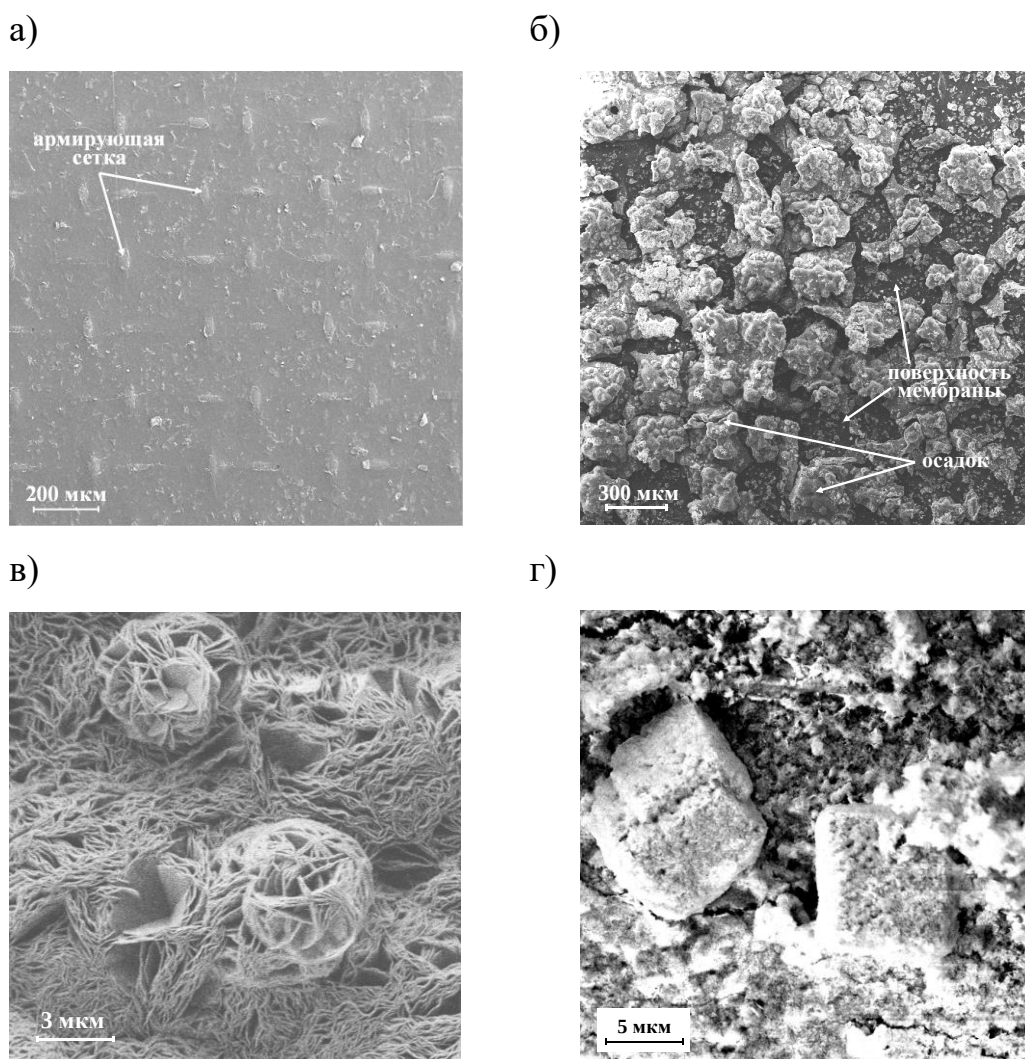


Рис. 14. РЭМ изображения поверхности мембраны МА-41П до (а) и после (б) ЭД, а также увеличенные фрагменты осажденного Mg(OH)₂ (в) и CaCO₃ (г)

В случае модифицированной мембраны МА-41ПМ₂ осадок наблюдался только на небольшой площади, по-видимому, представляющей собой зону застоя относительно потока раствора. В случае исходной мембраны МА-41П осадок занимал почти всю поверхность. Анализ морфологии и состава осадка методом РЭМ, ЭДС и рентгенофазового анализа с использованием рентгеновского дифрактометра показал,

что в структуре осадка мембраны МА-41П преобладает гидроксид магния. На поверхности также присутствуют участки, занятые карбонатом кальция, который имеет характерную кубическую форму (рис. 14г).

В шестой главе представлен анализ гибридных и комбинированных технологий извлечения ионов лития из попутно добываемых вод и растворов выщелачивания ЛИА, показана и обоснована схема малореагентной сорбционно-мембранной технологии получения литиевых продуктов и ее варианты (рис. 15).

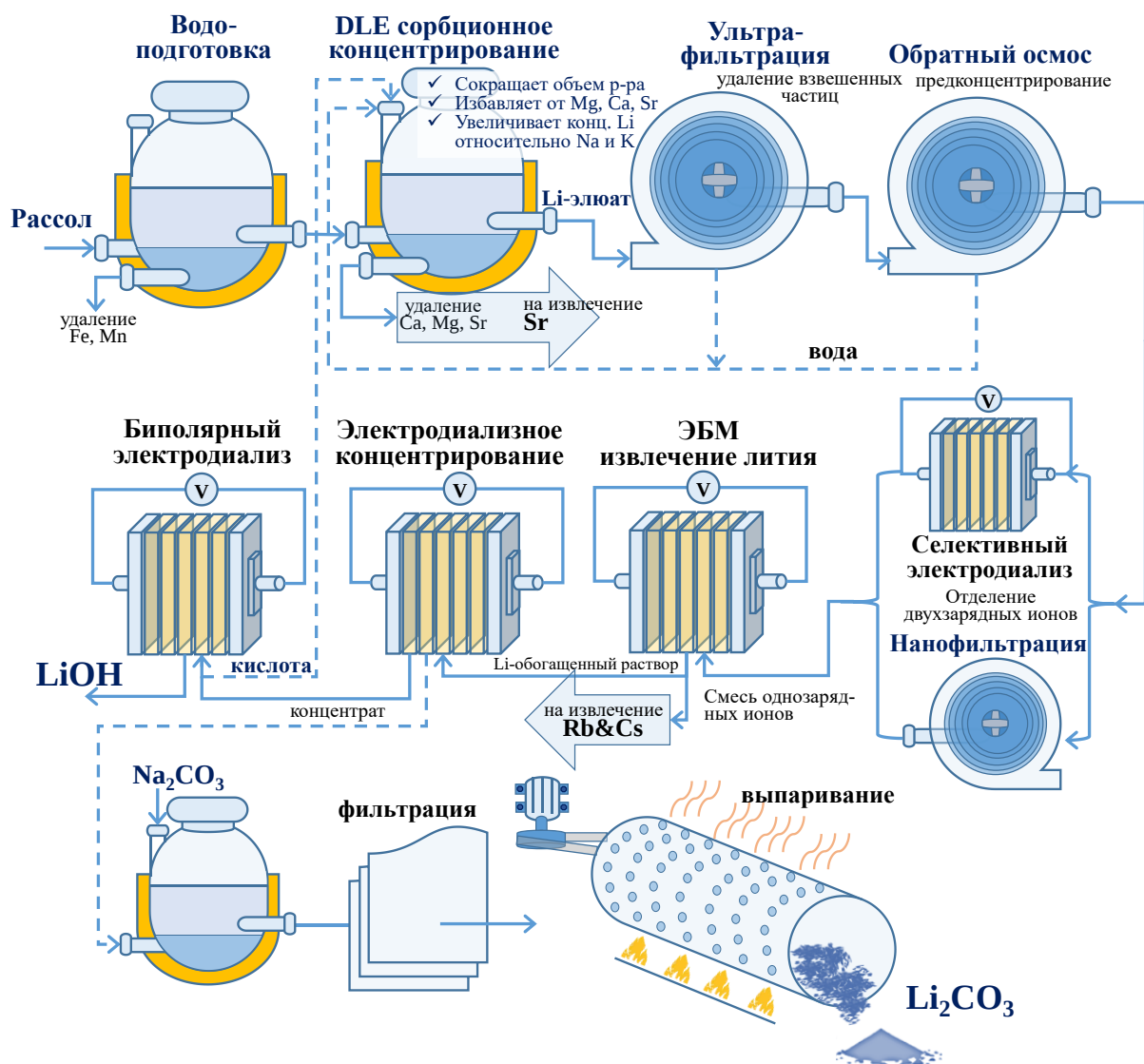


Рис. 15. Схематическое изображение малореагентного сорбционно-мембранного процесса извлечения лития

На основании литературных данных проведен сравнительный анализ энергопотребления, условий применимости (концентрация лития, общее содержание растворенных веществ), долговечности, операционных затрат с учетом потенциала масштабирования и УГТ для различных мембранных систем, пригодных для селективного извлечения, концентрирования и конверсии литиевых соединений. Установлено, что применение технологии прямого извлечения лития с

использованием сорбентов избавляет от необходимости в процессах, затратных по времени и занимаемым площадям.

Данный этап существенно сокращает объем раствора, избавляет от ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , увеличивает концентрацию лития относительно Na^+ и K^+ . С другой стороны, в элюатах, полученных после применения сорбентов все еще могут содержаться кальций и магний (суммарно до 20 %), а также натрий и калий (суммарно до 40 %). В связи с этим в рамках исследования была предложена схема, интегрирующая достоинства сорбционных и мембранных методов селективного разделения и концентрирования.

В процессе сочетаются этапы предварительной водоподготовки, сорбционного концентрирования, УФ очистки от взвешенных частиц, ОО предконцентрирования, НФ или ЭД разделения одно- и многозарядных ионов, ЭБМ разделения однозарядных ионов, ЭД концентрирования, а также БПЭД конверсии концентрата литийсодержащего раствора в раствор гидроксида лития. Реагентное получение Li_2CO_3 является альтернативным направлением, однако для достижения высокой степени чистоты этого продукта также требуется селективное отделение сопутствующих компонентов.

Выбор в пользу С-ЭД против НФ на этапе отделения многозарядных ионов обусловлен глубоким анализом литературных и собственных результатов. Анализу подлежали характеристики мембран и мембранных технологий, испытанных либо в многокомпонентных растворах (содержащих смесь одно- и/или многозарядных ионов), либо в условиях, аналогичных тем, которые могут применяться в промышленности. Важная роль в анализе отводится эффективной площади мембран, концентрациям обрабатываемых растворов, принадлежности к сырьевой базе, месту изучаемого процесса разделения в технологической схеме. На **рис. 16** представлены диаграммы «компромисса», на которых области результатов С-ЭД и НФ перекрываются. Однако стоит отметить, что плотность точек в области НФ при отделении Li^+ от Mg^{2+} и Ca^{2+} смещена к низким удельным потокам. Преимущество НФ при отделении лития от макрокомпонентов растворов выщелачивания отработанных ЛИА обусловлено главным образом результатами для трехзарядных ионов алюминия.

Применение ЭБМ метода, БПЭД и ЭД концентрирования обосновано по результатам собственных испытаний, представленным в предыдущих главах. Установлено, что коэффициенты селективного разделения и удельные потоки конкурирующих ионов являются основополагающими функциональными параметрами для сравнительного анализа. Недостатки в других анализируемых параметрах (например, высокое энергопотребление) восполняются возможностью

применения предлагаемого процесса в литиевых регионах со сложными климатическими и географическими условиями, где его ценность будет определяться безреагентностью и отсутствием избыточного количества отходов.

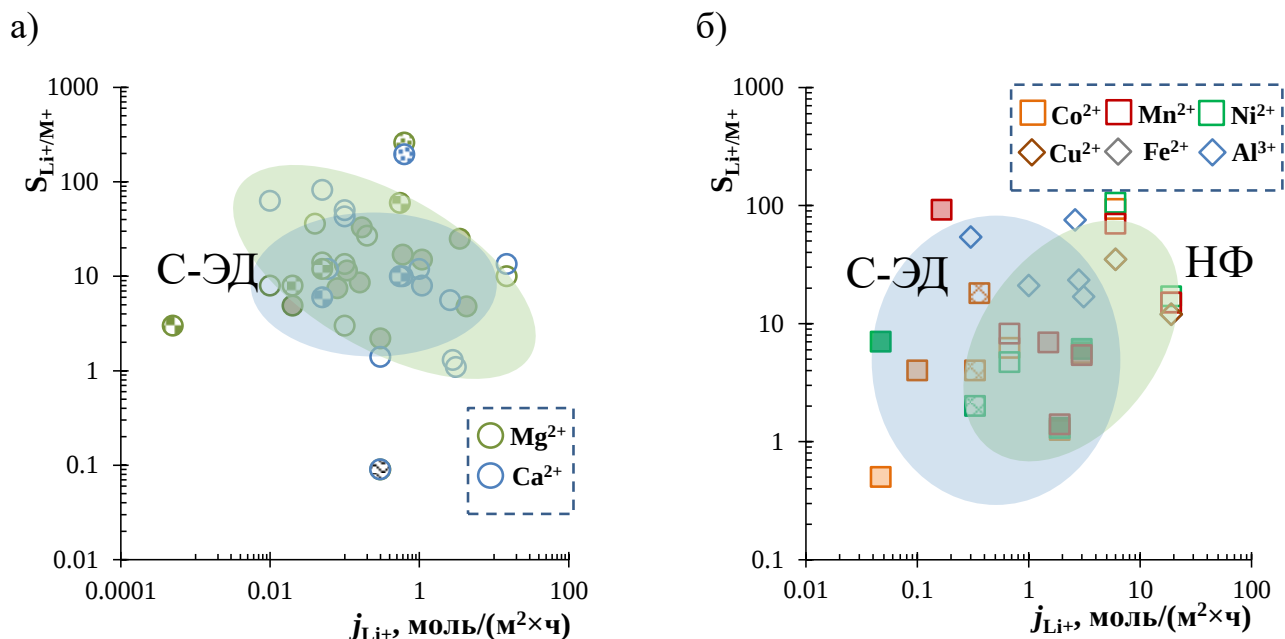


Рис. 16. Диаграммы «компромисса» между потоком лития через мембрану (или производительностью) и селективностью при отделении мембранными методами ионов Li^+ от двухзарядных ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} (а), присутствующих в природных растворах, а также двухзарядных ионов Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} и др. (б), типичных для растворов выщелачивания отработанных ЛИА. Сплошные маркеры соответствуют результатам С-ЭД и БПЭД, пустые маркеры – результаты НФ, сетчатые маркеры – ЭБМ метод, шахматные маркеры – ЕДИ/МЕДИ, маркеры с волной – электролиз, маркеры с точечной заливкой – диализ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования расширили и дополнили фундаментальные знания о мембранах и мембранных процессах разделения ионов, а также сформировали научно-технологическую основу для создания отечественных малореагентных и экологически безопасных технологий извлечения лития. Полученные в ходе работы результаты, их анализ и теоретическая интерпретация позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Установлено, что ЭБМ метод позволяет эффективно разделять однозарядные ионы путем управления их скоростями переноса внутри нанопор ТМ и мембран из ПАОА через варьирование их электромиграционной и конвективной составляющих. Получены уравнения для приближенного расчета плотностей потока разделяемых ионов. Впервые метод ЭБМ разделения с использованием ТМ и ПАОА апробирован при извлечении Li^+ из смесей Li^+/K^+ , $Li^+/Na^+/K^+$ и Li^+/Mg^{2+} , характерных для природных рассолов. Показана эффективность метода при разделении анионов Cl^- и $H_2PO_4^-$. Установлено, что использование ЭБМ метода с ТМ позволяет достигать

бесконечно больших значений коэффициента селективного разделения ионов за счет движения конкурирующих ионов через мембрану в противоположных направлениях.

2. В результате теоретических и экспериментальных исследований установлено, что электроосмос оказывает значимое влияние на эффективность ЭБМ разделения, усиливая электромиграционный перенос как катионов, так и анионов при использовании трековых мембран. Показано, что вкладом электроосмоса можно управлять через изменение заряда стенок поры мембраны. Впервые предложены и исследованы способы модификации ТМ для увеличения эффективности извлечения лития из смеси с двухзарядными ионами Ca^{2+} , Mg^{2+} . Показано, что электроосмотический поток снижает миграционный перенос ионов лития, что приводит к снижению энергозатрат при их изоляции.

3. Обоснована возможность вовлечения ЭД процессов в технологию переработки элюатов, полученных после применения литий-селективных сорбентов к реальным природным рассолам, а также имитатов литийсодержащих рассолов, в которых присутствуют макрокомпоненты природных вод. Установлено, что С-ЭД позволяет повысить степень чистоты LiCl в растворах после использования литий-селективных сорбентов до уровней, приемлемых для получения продуктов аккумуляторного типа. ЭД концентрирование элюатов обосновано для концентрирования растворов до 1.5-2.0 М по LiCl с последующим применением испарительных установок.

4. Впервые предложены *ex situ* и *in situ* способы модификации поверхности АОМ бифункциональными сополимерами на основе пДАДМАХ для увеличения устойчивости этих мембран к осадкообразованию при переработке различных по составу разбавленных имитатов природных рассолов, попутно добываемых на месторождениях Ангара-Ленского бассейна. Полученные модифицированные АОМ на основе коммерческих мембран, содержащих аминогруппы различной степени алкилирования, демонстрируют низкую скорость каталитической генерации ионов H^+ и OH^- даже в случае модификации мембран, изначально содержащих четвертичные аминогруппы в качестве ионогенных. Испытания в сверхпредельных токовых режимах показали, что модифицированные АОМ могут проявлять стабильность свойств как минимум до 500ч эксплуатации в интенсивных токовых режимах. Возможна повторная модификация АОМ непосредственно в канале ЭД модуля, которая приводит к восстановлению их характеристик и не влияет на свойства КОМ.

5. Разработан новый способ визуализации морфологии поверхности ИОМ на основе метода СЭХМ, отличающийся тем, что сканирование поверхности мембраны происходит *in situ*, когда мембрана функционирует в процессе ЭД. Показана возможность визуализации электрической (форма, размер и положение

проводящих и непроводящих областей на поверхности, включая осадок) и геометрической (шаг и высота волнистости) неоднородностей ИОМ с использованием метода СЭХМ. Экспериментально установлено, что небольшая доля электрической неоднородности поверхности (10 % непроводящих участков) вносит существенный вклад в интенсификацию массопереноса за счет развития электроконвекции, как и геометрическая неоднородность коммерческих гомогенных мембран (высота до 45-55 мкм), которая может быть сопоставима с толщиной диффузионного слоя. Впервые экспериментально установлено, что наличие электрической неоднородности (гетерогенности) является причиной появления двух переходных времен на хронопотенциограммах гетерогенных мембран и уширения спектров импеданса Варбурга в относительно высокочастотной области спектра в растворе бинарного электролита.

6. Проведены оценки операционных затрат отдельных этапов комбинированной сорбционно-мембранной технологии извлечения лития из природных вод с использованием мембранных методов. По результатам проведенных испытаний обосновано применение в ней С-ЭД, ЭБМ метода, БПЭД и ЭД концентрирования. Впервые оценены и проанализированы коэффициенты селективного разделения и потоки сосуществующих ионов для широкого круга мембранных и электрохимических методов. Установлено, что эти параметры являются основополагающими функциональными параметрами для сравнительного анализа. Высокое энергопотребление технологии восполняется возможностью применения предлагаемого процесса в литиевых регионах со сложными климатическими и географическими условиями, где ее ценность будет определяться безреагентностью и минимизацией количества отходов.

Основные публикации автора по теме диссертации

Статьи в изданиях, входящих в перечень ВАК и индексируемых в базах данных Scopus, Web of Science

1. X. Long, C. Chen, Z. Li, M. Petranikova, **D. Butylskii**, Y. Zhou A dual-pathway framework for upcycling spent cathodes beyond conventional recycling // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2027. – V. 244. – 117398.
2. M.A. Ponomar, V.A. Troitskiy, K.G. Sabbatovskiy, V.V. Nikonenko, V.V. Sarapulova, S.A. Mareev, **D.Y. Butylskii** Monovalent-Selective Cation Exchange Membranes for Electrodialysis Recovery of Lithium: Comparative Characteristics of Key Structural, Physicochemical and Transport Properties // Journal of Water Process Engineering. – 2026. – V. 92. – 110561.
3. V.A. Troitskiy, M.A. Ponomar, R.M. Salikhov, N.V. Smirnova, K.G. Sabbatovskiy, S.A. Mareev, **D.Y. Butylskii**, V.V. Nikonenko Lithium Extraction by Selective Electrodialysis: Mechanism and Optimization of Monovalent and Multivalent Ion Separation // Membranes and Membrane Technologies. – 2025. – V. 7. – № 5.
4. **D.Yu. Butylskii**, V.A. Troitskiy, N.V. Smirnova, N.D. Pismenskaya, Y. Wang, C. Jiang, T. Xu, V.V. Nikonenko Review of recent progress on lithium recovery and recycling from primary and secondary sources with membrane-based technologies // Desalination. – 2024. – V. 586. – 117826.
5. V.A. Troitskiy, E.L. Pasechnaya, N.V. Smirnova, P.Yu. Apel, **D.Yu. Butylskii** Lithium recycling from artificial leachate of spent lithium-ion batteries using track-etched membranes for hybrid electrobaromembrane method // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – V. 66. – 105919.
6. A. Quispe, **D. Butylskii**, V. Ruleva, M. Ponomar, E. Pasechnaya, I. Moroz, A. Gonzalez, V. Nikonenko, M. Grágeda Modified Nafion-Based Membranes for the Application in the LiOH Production by Membrane Electrolysis // Journal of Water Process Engineering. – 2024. – V. 68. – 106512.
7. **D.Y. Butylskii**, V.A. Troitskiy, N.V. Smirnova, N.D. Pismenskaya, P.Yu. Apel, I.V. Blonskaya, V.V. Nikonenko Selective Extraction of Lithium Cations from Mixture of Alkali Metal Chlorides Using Electrobaromembrane Process // Membranes and Membrane Technologies. – 2024. – V. 6, № 3. – P. 162-170.
8. **D. Butylskii**, V. Troitskiy, D. Chuprynina, N. Pismenskaya, P. Apel, L. Dammak, S. Mareev, V. Nikonenko Selective recovery of lithium ion from its mixed solution with potassium and sodium by electrobaromembrane method // Separation and Purification Technology. – 2024. – V. 343. – 126675.
9. **D.Y. Butylskii**, L. Dammak, C. Larchet, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko Selective recovery and re-utilization of lithium: prospects for the use of membrane methods // Russian Chemical Reviews. – 2023. – V. 92, № 4. – RCR5074.
10. **D. Butylskii**, V. Troitskiy, D. Chuprynina, I. Kharchenko, I. Ryzhkov, P. Apel, N. Pismenskaya, V. Nikonenko Selective Separation of Singly Charged Chloride and Dihydrogen Phosphate Anions by Electrobaromembrane Method with Nanoporous Membranes // Membranes. – 2023. – V. 13, №5. – 455.
11. A.E. Kozmai, S.A. Mareev, **D.Y. Butylskii**, V.D. Ruleva, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko. Low-frequency impedance of ion-exchange membrane with electrically heterogeneous surface // Electrochimica Acta. – V. 451. – 142285.
12. **D.Y. Butylskii**, S.A. Mareev, I.I. Ryzhkov, M.K. Urtenov, P.Y. Apel, V.V. Nikonenko Evaluation of the Effect of Electroosmosis on the Efficiency of Electrobaromembrane Separation with Track-Etched Membranes // Membranes and Membrane Technologies. – 2023. – V. 5, № 5. – P. 370-377.

13. **D. Butylskii**, V. Troitskiy, D. Chuprynina, L. Dammak, C. Larchet, V. Nikonenko Application of Hybrid Electrobaromembrane Process for Selective Recovery of Lithium from Cobalt-and Nickel-Containing Leaching Solutions // *Membranes*. – 2023. – V. 13, № 5. – 509.
14. **D.Y. Butylskii**, V.A. Troitskiy, M.V. Sharafan, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko Scaling-resistant anion-exchange membrane prepared by in situ modification with a bifunctional polymer containing quaternary amino groups // *Desalination*. – 2022. – V. 537. – 115821.
15. **D.Y. Butylskii**, V.A. Troitskiy, A.S. Skudarnova, M.V. Sharafan Scaling on Surface of MA-41P Anion-Exchange Membrane in Concentration Chamber of Electrodialyzer during Processing Dilute Stratal Water Imitates // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2022. – V. 4, №. 5. – P. 336-346.
16. **D.Y. Butylskii**, V.A. Troitskiy, M.A. Ponomar, I.A. Moroz, K.G. Sabbatovskiy, M.V. Sharafan Efficient Anion-Exchange Membranes with Anti-Scaling Properties Obtained by Surface Modification of Commercial Membranes Using a Polyquaternium-22 // *Membranes*. – 2022. – V. 12, №. 11. – 1065.
17. **D.Yu. Butylskii**, N.D. Pismenskaya, P.Yu. Apel, K.G. Sabbatovskiy, V.V. Nikonenko Highly selective separation of singly charged cations by countercurrent electromigration with a track-etched membrane // *Journal of Membrane Science*. – 2021. – V. 635. – 119449.
18. **D.Y. Butylskii**, V.A. Troitskiy, A.S. Skudarnova, M.V. Sharafan, N.D. Pismenskaya Stability of Properties of a Modified Anion-Exchange Membrane Obtained by Treating the Surface of a Commercial Sample with Bifunctional Polymer Containing Quaternary Amino Groups // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2021. – V. 3, №. 5. – P. 291-301.
19. A.G. Kislyi, **D.Yu. Butylskii**, S.A. Mareev, V.V. Nikonenko Model of Competitive Ion Transfer in an Electro-Baromembrane System with Track-Etched Membrane // *Membranes and Membrane Technologies*. – 2021. – V. 3, №. 2. – P. 131-138.
20. **D.Yu. Butylskii**, E.D. Skolotneva, S.A. Mareev, A.D. Gorobchenko, M.K. Urtenov, V.V. Nikonenko Examination of the equations for calculation of chronopotentiometric transition time in membrane systems // *Electrochimica Acta*. – 2020. – V. 353. – 136595.
21. **D.Yu. Butylskii**, I.A. Moroz, K.A. Tsygurina, S.A. Mareev Effect of Surface Inhomogeneity of Ion-Exchange Membranes on the Mass Transfer Efficiency in Pulsed Electric Field Modes // *Membranes*. – 2020. – V. 10, №. 3. – 40.
22. X.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, **D.Yu. Butylskii**, C. Larchet, N.D. Pismenskaya Electrochemical Properties of Homogeneous and Heterogeneous Anion Exchange Membranes Coated with Cation Exchange Polyelectrolyte // *Membranes*. – 2019. – V. 9, №. 1. – 13.
23. **D.Yu. Butylskii**, S.A. Mareev, N.D. Pismenskaya, P.Yu. Apel, O.A. Polezhaeva, V.V. Nikonenko Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 273. – P. 289-299.
24. S.A. Mareev, **D.Yu. Butylskii**, N.D. Pismenskaya, C. Larchet, L. Dammak, V.V. Nikonenko Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – V. 563. – P. 768-776.
25. K.A. Nebavskaya, **D.Yu. Butylskii**, I.A. Moroz, A.V. Nebavsky, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko Enhancement of mass transfer through a homogeneous anion-exchange membrane in limiting and overlimiting current regimes by screening part of its surface with nonconductive strips // *Petroleum Chemistry*. – 2018. – V. 58, № 9. – P. 780-789.
26. S.V. Zyryanova, **D.Yu. Butylskii**, S.A. Mareev, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, G. Pourcelly Effect of Parameters of Pulsed Electric Field on Average Current Density through

Nafion 438 Membrane in Electrodialysis Cell // Russian Journal of Electrochemistry. – 2018. – V. 54, №. 10. – P. 775-781.

27. S.A. Mareev, **D.Yu. Butylskii**, N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: modeling and experiment // Journal of Membrane Science. – 2016. – V. 500. – P. 171-179.

28. S.A. Mareev, V.S. Nichka, **D.Yu. Butylskii**, M.Kh. Urtenov, N.D. Pismenskaya, P.Yu. Apel, V.V. Nikonenko Chronopotentiometric response of an electrically heterogeneous permselective surface: 3D modeling of transition time and experiment // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – V. 120, №. 24. – P. 13113-13119.

29. S.A. Mareev, **D.Yu. Butylskii**, A.V. Kovalenko, A.V. Petukhova, N.D. Pismenskaya, L. Dammak, C. Larchet, V.V. Nikonenko Accounting for the concentration dependence of electrolyte diffusion coefficient in the Sand and the Peers equations // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 195. – P. 85-93.

30. **D.Yu. Butylskii**, S.A. Mareev, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya, C. Larchet, L. Dammak, D. Grande, P.Yu. Apel In situ investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy // Petroleum Chemistry. – 2016. – V. 56, № 11. – P. 1006-1013.

Патенты

1. Патент РФ на полезную модель № 242181 МПК В01D61/50 (2026.01), Электродиализатор /**Бутыльский Д.Ю.**, Троицкий В.А., Пономарь М.А., Кислый А.Г., Петряков М.С., Мареев С.А., Никоненко В.В./ Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет. Заявка: 2025135919, 15.12.2025. Оpubл.: 17.03.2026 Бюл. № 8.

2. Патент РФ на полезную модель № 222916 МПК В01D61/50 (2023.08), Электродиализатор /**Бутыльский Д.Ю.**, Пономарь М.А., Рулева В.Д., Мороз И.А., Мареев С.А., Шарафан М.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В./ Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет. Заявка: 2023130767, 24.11.2023. Оpubл.: 23.01.2024 Бюл. № 3.

3. Патент РФ на изобретение 2801035 МПК В01D 71/82 (2006.01) Способ модификации анионообменной мембраны /**Бутыльский Д.Ю.**, Троицкий В.А., Бутыльская Т.С., Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Шарафан М.В / Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет. Заявка: 2022130359, 23.11.2022. Оpubл.: 01.08.2023 Бюл. № 22.

4. Патент РФ на изобретение 2801038 МПК В01D 71/82 (2006.01) Способ модификации анионообменной мембраны /**Бутыльский Д.Ю.**, Троицкий В.А., Бутыльская Т.С., Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Шарафан М.В / Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет. Заявка: 2022130360, 23.11.2022. Оpubл.: 01.08.2023, Бюл. № 22.

5. Патент РФ на изобретение 2753404 МПК В01D 61/42 (2019.01), В01D 61/14 (2019.01) Способ разделения компонентов раствора /**Бутыльский Д.Ю.**, Письменская Н.Д., Никоненко В.В. / Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет. Заявка: 2020134825, 22.10.2020. Оpubл.: 16.08.2021 Бюл. № 23.

6. Патент РФ на изобретение 2699646 МПК 01D 71/06 (2006.01) 01D 71/82 (2006.01) Способ модификации анионообменных мембран/Письменская Н.Д., Никоненко В.В.,

Похидня Е.В., Бутыльский Д.Ю./ Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет. Заявка: 2018143740, 10.12.2018. Оpubл.: 06.09.2019 Бюл. № 25.

7. Патент РФ на полезную модель № 197029 МПК B01D61/50 (2006.01), G01N27/40 (2006.01), G01Q60/44 (2006.01), G01Q30/14 (2006.01) Электродиализатор /Бутыльский Д.Ю., Мареев С.А., Порожный М.В., Письменская Н.Д., Никоненко В.В., Ларше К., Даммак Л./ Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет. Заявка: 2019145709, 30.12.2019. Оpubл.: 25.03.2020 Бюл. № 9.

Учебные пособия

1. Физико-химические и электрохимические методы защиты среды обитания / Н.Д. Письменская, С.А. Мареев, Д.Ю. Бутыльский, В.В. Никоненко // ФГБОУ ВО "Кубанский государственный университет", г. Краснодар, Россия, Издательско-полиграфический центр КубГУ, 2019. 140 с., ISBN: 978-5-8209-1627-4;

2. Физико-химические методы очистки газопылевых выбросов: учебное пособие / Д.Ю. Бутыльский, В.Д. Рулева, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2024. 166 с. ISBN 978-5-8209-2502-3;

3. Физико-химические методы защиты гидросферы и литосферы: учебное пособие / Д.Ю. Бутыльский, В.Д. Рулева, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко; Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, Кубанский государственный университет. – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2025. - 223 с. ISBN 978-5-8209-2682-2.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту проф. В.В. Никоненко и всему коллективу кафедры физической химии КубГУ за знания и опыт, которые они с глубокой преданностью своему делу передают молодому поколению; проф. К.Г. Саббатовскому (ИФХЭ РАН, г. Москва), проф. П.Ю. Апелю (ОИЯИ, г. Дубна), проф. И.И. Рыжкову (КНЦ СО РАН, г. Красноярск), доц. Д.А. Чупрыниной, мнс М.А. Пономарь, мнс В.А. Троицкому (КубГУ, г. Краснодар) за помощь и участие в получении и обсуждении теоретических и экспериментальных результатов работы; своему первому научному руководителю и соавтору публикаций доц. С.А. Марееву за вклад в развитие теоретической части данного исследования и становление его как исследователя, а также проф. Н.Д. Письменской за постоянное внимание к работе и полезные дискуссии при интерпретации данных.