

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Кубанский государственный университет»
(ФГБОУ ВО «КубГУ»)

На правах рукописи



БУТЫЛЬСКИЙ ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ЭЛЕКТРО- И ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ

1.4.6. Электрохимия (химические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант
д-р хим. наук, профессор
Никоненко Виктор Васильевич

Краснодар
2026

СОДЕРЖАНИЕ

Список сокращений	6
Введение.....	9
1 Механизмы селективного переноса ионов в мембранных системах: аналитический обзор.....	24
1.1 Теоретические основы селективного переноса ионов в мембранных системах	27
1.1.1 Основные уравнения и предположения	32
1.1.2 Механистический подход в моделировании переноса ионов и подход, основанный на данных	37
1.1.3 Моделирование конкурентного переноса ионов через ионообменные мембраны при электродиализе.....	38
1.2 Селективный перенос ионов через ионообменные мембраны под действием внешнего электрического поля.....	44
1.2.1 Разделение одно- и многозарядных ионов при обессоливании многокомпонентных рассолов.....	44
1.2.2 Разделение ионов с использованием коммерческих моновалентно- ионселективных мембран.....	47
1.2.3 Разработка новых моновалентно-ионселективных мембран и модифицирование коммерческих ионообменных мембран для разделения ионов.....	55
1.2.4 Электродиализ с биполярными мембранами и электролиз с ионообменными мембранами при разделении ионов	60
1.3 Селективный перенос ионов через фильтрационные мембраны под действием градиента давления или внешнего электрического поля.....	62
1.4 Мембраны со специфической селективностью для селективного извлечения лития.....	69
1.4.1 Классификация литий-селективных мембран	70
1.4.2 Анализ производительности и селективности разделения ионов с использованием литий-селективных мембран.....	76
1.5 Перспективы использования мембранных методов в технологиях извлечения дефицитных и редких веществ.....	86

1.5.1 Добыча лития из минерального сырья	87
1.5.2 Извлечение лития из природных рассолов	89
1.5.3 Извлечение лития из отработанных аккумуляторов	91
Заключение к главе 1	94
2 Характеризация ионообменных мембран с неоднородной структурой поверхности	97
2.1 Влияние морфологии поверхности ионообменных мембран на электрохимические характеристики	98
2.2 Визуализация морфологии поверхности ионообменных мембран ...	105
2.3 Визуализация морфологии поверхности мембран методом сканирующей электрохимической микроскопии	110
2.3.1 Визуализация электрической неоднородности поверхности ионообменных мембран	113
2.3.2 Визуализация геометрической неоднородности поверхности ионообменных мембран	118
2.4 Влияние геометрической и электрической неоднородностей поверхности ионообменных мембран на их электрохимические характеристики	125
2.4.1 Влияние волнистости профиля мембран на операционные характеристики электролиза	126
2.4.2 Экранирование поверхности мембран.....	129
2.4.3 Явление двух переходных времен на хронопотенциограммах....	135
2.4.4 Уширение спектра импеданса Варбурга гетерогенных мембран	147
Заключение к главе 2	152
3 Электробаромембранный метод разделения ионов.....	156
3.1 Основные этапы развития электробаромембранного метода	157
3.2 Развитие теоретических аспектов электробаромембранного метода разделения ионов.....	163
3.3 Экспериментальное исследование эффективности электробаромембранного метода разделения ионов	175
3.3.1 Разделение катионов электробаромембранным методом.....	175
3.3.2 Извлечение лития из растворов, содержащих ионы K^+ и Na^+	187

3.3.3 Электроосмос и модификация поверхности трековых мембран как факторы управления селективностью ионного переноса	198
3.3.4 Разделение анионов электробаромембранным методом	210
3.4 Перспективы применения электробаромембранного разделения	223
Заключение к главе 3	228
4 Селективное разделение одно- и многозарядных ионов методом селективного электродиализа	230
4.1 Коммерческие моновалентно-катионселективные мембраны	231
4.1.1 Химический состав, свойства, морфология поверхности и поперечных срезов мембран	233
4.1.2 Влияние типа электролита на толщину мембраны и содержание воды	238
4.1.3 Влияние природы однозарядного противоиона на транспортные характеристики мКОМ	240
4.1.4 Влияние двухвалентного противоиона на транспортные характеристики КОМ	247
4.1.5 Электрохимические характеристики моновалентно катионселективных мембран	250
4.2 Использование селективного электродиализа для переработки природных рассолов	253
4.3 Селективный электродиализ в составе комбинированной технологии извлечения лития	260
4.4 Концентрирование литийсодержащих растворов	263
4.4.1 Концентрирование элюатов после использования сорбентов	267
4.4.2 Концентрирование техногенных растворов	271
Заключение к главе 4	275
5 Осадкообразование при электродиализном концентрировании	278
5.1 Причины осадкообразования в электродиализных модулях и способы борьбы с ним	279
5.2 Исследование интенсивности осадкообразования в камере концентрирования	283
5.2.1 Влияние компонентного состава перерабатываемых растворов	283

5.2.2	Исследование кинетики осадкообразования на ранних стадиях .	294
5.3	Модифицирование анионообменных мембран для снижения осадкообразования в камерах концентрирования электродиализатора	297
5.3.1	Влияние времени эксплуатации на электрохимические характеристики исходной и модифицированной мембран.....	297
5.3.2	Разработка способов модификации анионообменных мембран..	310
5.3.3	Испытания устойчивости к осадкообразованию модифицированных мембран при переработке многокомпонентных растворов.....	320
	Заключение к главе 5	325
6	Извлечение лития из природных и техногенных растворов	328
6.1	Анализ достижений процессов селективного извлечения лития с использованием мембранных методов	329
6.2	Технико-экономические аспекты извлечения лития с использованием мембранных методов	351
6.3	Сорбционно-мембранный процесс извлечения лития	355
	Заключение к главе 6	359
	Заключение	361
	Список использованных источников	364

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

АОМ – анионообменная мембрана
АСМ – атомно-силовая микроскопия
БПЭД – биполярный электродиализ
ВАХ – вольтамперная характеристика
ДАДМАХ – диаллилдиметиламмонийхлорид
ДГАЛ – двойной гидроксид алюминия лития
ДД – диффузионный диализ
ДС – диффузионный слой
ДЭС – двойной электрический слой
ЕДИ – емкостная деионизация
ЖМ – жидкостная мембрана
ИИМ – импринтированная мембрана
ИИП – молекулярно-импринтированный полимер
ИНС – искусственная нейронная сеть
ИОМ – ионообменная мембрана
ИСМ – ионно-ситовая мембрана
КК – камера концентрирования
КО – камера обессоливания
КОМ – катионообменная мембрана
ЛИА – литий-ионный аккумулятор
ЛКЭ – литиевый карбонатный эквивалент
ЛСМ – литий-селективная мембрана
мАОМ – моновалентно-ионселективная анионообменная мембрана
МЕДИ – мембранная емкостная деионизация
мИОМ – моновалентно-ионселективная ионообменная мембрана
мКОМ – моновалентно-ионселективная катионообменная мембрана
МСД – многостадийная мгновенная дистилляция
МЭД – многоступенчатая дистилляция
нПЖМ – неподдерживаемая жидкостная мембрана
НФ – нанофльтрация

ОЖМ – объемная жидкостная мембрана
ОМ – оптическая микроскопия
ОО – обратный осмос
ПАОА – пористый анодированный оксид алюминия
ПД – поле давления
ПДА – полидофамин
пДАДМАХ – полидиаллилдиметиламмонийхлорид
ПИД – перекрестный ионный диализ
ПЖМ – поддерживаемая жидкостная мембрана
ПЭИ – полиэтиленимин
ПЭТФ – полиэтилентерефталат
РЭМ – растровая электронная микроскопия
СМИП – сканирующая микроскопия ионной проводимости
СПЭК – сульфированный полиэфиркетон
С-ЭД – селективный электродиализ
СЭИ – спектр электрохимического импеданса
СЭХМ – сканирующая электрохимическая микроскопия
ТБФ – три-н-бутилфосфат
ТМ – трековая мембрана
УГТ – уровень готовности технологии
УНТ – углеродная нанотрубка
ХП – хронопотенциограмма
ЭБМ метод– электробаромембранный метод
ЭД – электродиализ
ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
ЭЖМ – эмульсионная жидкостная мембрана
ЭИС – электрохимическая импедансная спектроскопия
ЭЛ – электролиз
ЭО – электроосмос
ЭП – электрическое поле
COF – ковалентный органический каркас

HFDOD – гептафтордиметилоктандион

HOE – органический каркас с водородными связями

LFP – литий-феррофосфатный катод

MOF – металлоорганический каркас

MXene – мксены

NMC – литий-никель-марганец-кобальт-оксидный аккумулятор

POC – пористая органическая ячейка

POM – полиоксометаллаты

PVDF – поливинилиденфторид

TOPO – три-н-октилфосфиноксид

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В связи с постепенным истощением природных ресурсов и одновременным ростом спроса на многие критически важные для экономики элементы, особенно на редкие и редкоземельные 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, М. Bryjak, Т. Sata, К. Kontturi, М. Wessling, А. Yaroshchuk, Т. 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. Уртенова, 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 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 комплекствующих, 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 формировании 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).

Плановый 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 электробаромембранных 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 сверхпределного 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 литературы, включающего 470 наименований; изложена на 402 страницах, содержит 124 рисунка, 34 таблицы.

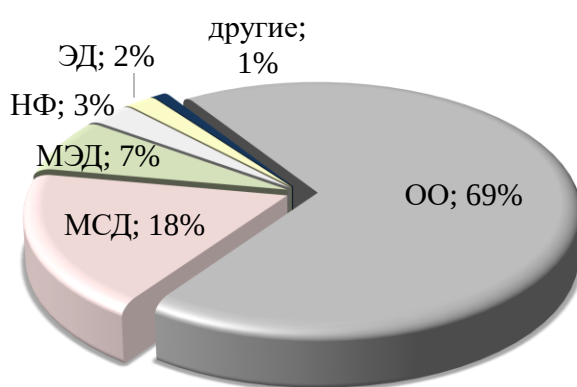
1 Механизмы селективного переноса ионов в мембранных системах: аналитический обзор

Мембраны и процессы на их основе находят широкое применение в технологиях получения питьевой и деионизированной воды, концентрирования растворов, выделения компонентов технических вод селективного разделения ионов, производства энергии, декарбонизации экономики и др. [1–5].

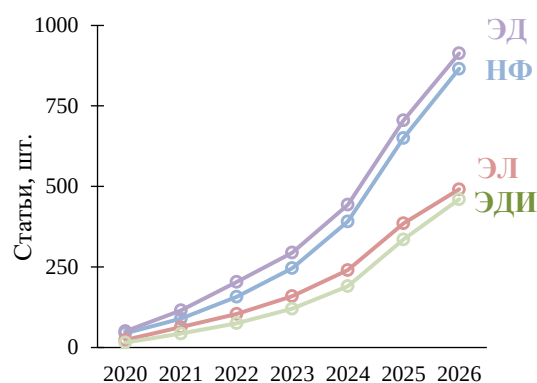
С ростом числа областей приложения мембран все более важной становится их высокая селективность [6]. Это свойство мембраны понимается очень широко. Оно может быть выражено, например, в избирательном переносе через нее противоионов – ионов, имеющих знак заряда противоположный заряду функциональных групп мембраны, – по отношению к коионам. Часто именно это свойство ассоциируют с селективностью ионообменных мембран, ИОМ, имея ввиду противоионную селективность [7]. Селективность ИОМ по отношению к противоионам обусловлена электростатическими взаимодействиями между фиксированными функциональными группами и противоионами в растворе. Это свойство позволяет эффективно осуществлять опреснение и концентрирование растворов электролитов [2]. Однако зачастую селективность в переносе двух разных противоионов (специфическая селективность [8]) является более критичной. Специфическая селективность мембран позволяет изолировать ионы определенного типа из смешанных растворов. Такое свойство мембран пользуется большим спросом, поскольку разделение ионов в настоящее время является актуальной темой, и решение этой проблемы представляет интерес для многих отраслей промышленности, открывая возможности для получения чистых соединений, в том числе для производства катализаторов и магнитов, батарей и др. [9,10].

Разделение ионов с помощью ИОМ потенциально может использоваться в современных технологиях водоочистки, включающих диализ, мембранную емкостную деионизацию (МЕДИ), метатезисный электродиализ и селективный электродиализ (С-ЭД) [11,12]. Вместе с тем большинство

действующих опреснительных установок используют методы обратного осмоса (ОО), многоступенчатой дистилляции (МЭД), многостадийной мгновенной дистилляции (МСД), нанофильтрации (НФ), и электродиализ (ЭД) [13] (**рисунок 1.1а**). Согласно статистике [13], ОО – наиболее распространенная в мире мембранная технология опреснения воды. Однако мембраны для ОО не подходят для разделения ионов из-за их низкой проницаемости, которая практически одинаково хорошо обеспечивает снижение концентрации как многозарядных, так и однозарядных ионов на 90–99%. Напротив, несмотря на небольшую долю, отведенную НФ и ЭД в опреснительных установках (**рисунок 1.1а**), в литературе чаще всего именно они исследуются в области мембранных технологий для разделения ионов и извлечения лития, в частности (**рисунок 1.1б**).



а)



*Данные получены Scopus с использованием ключевых слов "lithium AND recovery" и "Membrane", а затем последовательно "ED", "NF", "EL", "CDI"

б)

Рисунок 1.1 – Распределение мощностей действующих опреснительных установок по технологиям [14]

Кроме того, изучается возможность использования емкостной деионизации (ЕДИ) и электролиза (ЭЛ) для извлечения однозарядных ионов лития из смеси с другими ионами. Принцип реализации селективного разделения ионов методом (М)ЕДИ, например, при извлечении ионов лития заключается в последовательном проведении стадий электросорбции катионов на пористом материале при постоянном напряжении с последующей десорбцией при реверсировании напряжения или при потенциале нулевого заряда [15,16]. Селективность извлечения ионов лития по отношению к

сосуществующим одно- и многозарядным ионам достигается за счет разницы в размере гидратированных ионов, их энергии гидратации, скорости сорбции/десорбции (катод селективен к литию) [15]. Безусловно, простейшие конфигурации устройств ЕДИ или ЭЛ включают только поляризуемые электроды [17]. В случае ЕДИ роль селективной неорганической мембраны может выполнять сам катод, однако конфигурации с селективными полимерными ИОМ все чаще находят применение.

Аналогичный подход реализуется при использовании биполярного электролиза (БПЭД) для селективного разделения ионов. Мембранные пакеты в данном случае состоят из биполярных мембран, как в обычном БПЭД, и моновалентно-ионселективных ионообменных мембран (МИОМ) обладающих селективностью к однозарядным ионам. В таком случае эффективность разделения ионов определяется свойствами МИОМ.

Реже в литературе встречаются различные методы реализации диализного разделения, такие как диффузионный диализ (ДД) и перекрестный ионный диализ (ПИД). Использование мембран, содержащих включения порошка литий-проводящей стеклокерамики, позволяет создавать селективные для ионов лития перколяционные каналы в анионообменном полимере, что обеспечивает высокую селективность по отношению к нему в присутствии других однозарядных ионов [18]. Другие мембранные методы разделения однозарядных ионов, такие как ЭД с поддерживаемой жидкостной мембраной (ЖМ) [19] и прочими видами литий-селективных мембран (ЛСМ) [20], гибридный электро-баромембранный метод (ЭБМ) [21], в настоящее время находятся на этапе научно-исследовательских разработок.

В данной главе рассмотрены теоретические основы селективного переноса ионов в мембранных системах и различные подходы к его моделированию; проанализированы успехи в области экспериментальных исследований селективного переноса ионов через ИОМ и фильтрационные мембраны под действием внешнего ЭП и/или давления; описано явление концентрационной поляризации и его влияние на интенсивность конвекции, индуцированной протеканием тока, и генерацией H^+ и OH^- ионов; представлены результаты анализа подходов к модифицированию

коммерческих мембран и созданию новых ионселективных ИОМ и фильтрационных мембран, в том числе ЛСМ; обозначены перспективы использования мембранных методов в технологиях извлечения дефицитных и редких веществ, в том числе лития.

1.1 Теоретические основы селективного переноса ионов в мембранных системах

Перенос иона через мембрану представляет собой многостадийный процесс, включающий его распределение между раствором и заряженной полимерной фазой, диффузию в геометрически и электростатически стеснённой среде порового пространства и миграцию под действием локального ЭП или конвекцию под действием перепада давления. Каждая из этих стадий вносит собственный, физически различимый вклад в результирующий поток ионов. Совокупность вкладов обозначенных стадий определяет селективность мембраны – способность преимущественно пропускать один ион и задерживать другой при одинаковом номинальном градиенте движущей силы.

В литературе выделяют следующие механизмы селективного разделения ионов с использованием мембран в зависимости от лимитирующей стадии переноса и преобладающего вклада фактора, определяющего ее: механизм Доннана (эффект электростатического отталкивания), размерный механизм (ситовый эффект), термодинамический механизм (эффект сродства), энергетический механизм (дегидратационный эффект), кинетический механизм (диффузионный эффект или эффект различающихся подвижностей) (рисунок 1.2).

Механизм Доннана считается основным механизмом функционирования ИОМ. Селективность определяется знаком заряда фиксированных групп в матрице полимера: анионообменная мембрана, АОМ, (содержит положительно заряженные группы, например $-\text{NH}_3^+$, $-\text{NR}_3^+$) легко пропускает анионы (противоионы), но электростатически отталкивает катионы (коионы), и наоборот. Неравное распределение ионов между

раствором и заряженной полимерной фазой на границе раздела создаёт доннановский электрический потенциал, который ограничивает вход коионов в мембрану и выход противоионов в раствор [22,23].

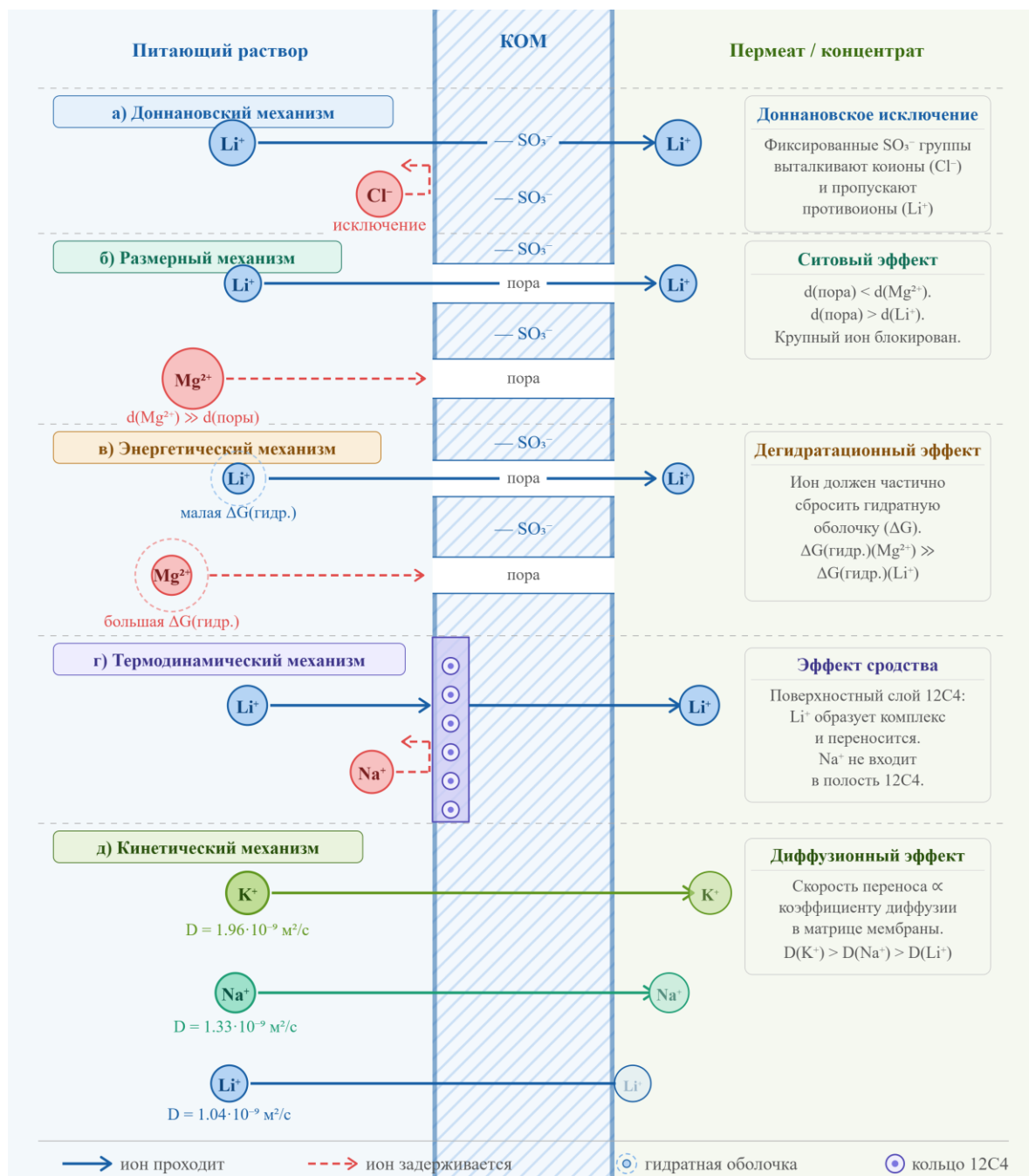


Рисунок 1.2 – Механизмы селективного разделения ионов

Первое прямое (а не косвенно оценённое) измерение доннановского потенциала на ИОМ было выполнено сравнительно недавно [23], что подтвердило базовые теоретические представления, восходящие к работам

Доннана 1911 г. Важно, что эффект Доннана не позволяет разделять ионы одного знака заряда (например, Li^+ и Na^+). Для этого требуется задействовать дополнительные механизмы селективного разделения.

Селективность фильтрационных мембран и ИОМ может быть основана также на соотношении размеров пор (свободного объёма) мембраны и эффективных (гидратированных) размеров ионов. Если эффективный радиус гидратированного иона превышает радиус поры, его перенос механически затруднён или невозможен. Ситовый эффект – ключевой в НФ и С-ЭД с моновалентно-ионселективными мембранами [24]. Например, двухзарядный гидратированный катион Mg^{2+} обладает существенно бóльшим радиусом гидратации, чем однозарядный Na^+ , что позволяет разделять их, используя размерный механизм.

Аналогичный подход при различиях в размере может быть использован и для разделения ионов щелочных металлов между собой при достаточно узком распределении пор в мембране [24]. Однако другой механизм – энергетический – позволяет существенно усилить различия в переносе близких по свойствам ионов, например, Li^+/Na^+ или Li^+/K^+ . Чтобы пройти сквозь очень узкие поры или специфические каналы, ион вынужден частично «сбросить» гидратную оболочку, а этот процесс требует энергетических затрат [25]. Ионы с меньшей энергией гидратации, например, K^+ по сравнению с Li^+ , легче дегидратируются и быстрее проникают в фазу мембраны, тогда как Li^+ , прочно удерживающий воду, часто переносится медленнее. Показано, что поверхностный заряд мембраны может дополнительно модулировать этот эффект, электростатически облегчая дегидратацию ионов [26]. Причем это действует сильнее на ионы с меньшей энергией гидратации, чем на ионы с большей энергией гидратации. Значение энергии гидратации как самостоятельного фактора селективности плотных мембран обосновано в недавнем обзоре [25].

Для создания мембран, проявляющих специфическую селективность, используется эффект сродства – термодинамический механизм, когда селективность достигается за счёт химического взаимодействия между переносимым ионом и фиксированными группами/центрами или

специальными переносчиками (краун-эфирами, ионофорами) внутри мембраны. Ион с высоким сродством к таким группам образует координационные/хелатные связи, интенсивно сорбируется мембраной, что резко увеличивает его концентрацию внутри полимера (константу распределения) и, соответственно, поток через мембрану [27]. Краун-эфиры способны избирательно связывать определённые катионы по принципу геометрического и электронного соответствия. На основе этого принципа созданы мембраны с фиксированными краун-эфирными центрами, обеспечивающие высокую селективность, например, при разделении Na^+/K^+ [27], а также более ранние системы с полимеризованными псевдо-краун-эфирами, селективные к щелочным металлам относительно переходных и лантанидных катионов [28].

Кинетический механизм, основанный на различиях разделяемых ионов в подвижности, определяется скоростью диффузии/дрейфа ионов внутри полимерной матрицы. Даже если два иона сорбируются мембраной в равной степени, их электрическая подвижность может существенно различаться под действием вязкости локальной среды внутри пор и структурных факторов (степень сшивки, влагосодержание, морфология каналов) [29,30].

Таким образом, регистрируемая на практике селективность мембраны представляет собой суперпозицию нескольких физически различных механизмов, дающих вклад в общий поток иона одновременно, но с разным весом. Их относительный вклад определяется количественно измеримыми параметрами системы: плотностью и знаком фиксированного заряда полимерной матрицы (ионообменной ёмкостью), степенью сшивки и влагосодержанием (набуханием), которые задают распределение пор по размерам и локальную диэлектрическую проницаемость внутри канала, а также энергией гидратации и поляризуемостью самого транспортируемого иона. Изменение любого из этих параметров может смещать баланс между механизмами. Например, увеличение плотности фиксированного заряда усиливает доннановское исключение коионов, но одновременно повышает локальную ионную силу внутри поры и тем самым облегчает частичную дегидратацию проникающего катиона [26].

Для количественной оценки селективного разделения ионов через НФ мембрану или ИОМ используется коэффициент селективного разделения ионов, называемый также коэффициент селективной проницаемости [31], $S_{Li^+/Mg^{2+}}$, который, например, для пары Li^+ и Mg^{2+} может быть выражен следующими способами (уравнение 1.1):

$$S_{Li^+/Mg^{2+}} = \frac{j_{Li^+} / j_{Mg^{2+}}}{c_{Li^+}^f / c_{Mg^{2+}}^f} = \frac{\Delta c_{Li^+}^p / \Delta c_{Mg^{2+}}^p}{c_{Li^+}^f / c_{Mg^{2+}}^f} = \frac{P_{Li^+}, \%}{P_{Mg^{2+}}, \%}, \quad (1.1)$$

где

j_{Li^+} и $j_{Mg^{2+}}$ – соответствующие плотности потоков ионов Li^+ и Mg^{2+} через мембрану, моль/(м²×ч);

$c_{Li^+}^f$ и $c_{Mg^{2+}}^f$ – концентрации этих ионов в перерабатываемом растворе, М;

$\Delta c_{Li^+}^p$ и $\Delta c_{Mg^{2+}}^p$ – изменения концентраций этих ионов в пермеате (в случае НФ) или в камере концентрирования (в случае ЭД);

P_{Li^+} и $P_{Mg^{2+}}$ – параметры, которые можно назвать «солепроницаемостью» (на английском – "ion passages") мембраны для соответствующего иона, %.

P_i ($i = Li^+, Mg^{2+}$) определяется как $P_i = (c_i^p / c_i^f) \times 100\%$. Концентрации и потоки должны быть выражены в одних и тех же единицах количества вещества (моль или эквивалент).

В случае ИОМ удобно ввести в рассмотрение интегральное [32] (или эффективное [33]) число переноса ионов i в мембране, T_i (уравнение 1.2):

$$T_i = \frac{z_i j_i F}{i}, \quad (1.2)$$

где

z_i – зарядовое число ионов i ;

F – постоянная Фарадея, (А×с)/моль;

i – плотность электрического тока, А/м².

Плотность потока j_i может включать в себя электромиграционную, диффузионную и конвективную составляющие; T_i показывает долю

электрического заряда, переносимого ионами i через мембрану при произвольных условиях. Заметим, что классическое (миграционное) число переноса определяется в условиях, когда ионы переносятся только электромиграцией.

Для определения экспериментальных потоков конкурирующих катионов (j_{Li^+} и $j_{Mg^{2+}}$) используются измеренные квазистационарные кинетические зависимости концентраций катионов в исходном растворе или пермеате (в случае НФ), или концентрате (в случае ЭД), dc_{Li^+} / dt . Далее для расчета потоков ионов можно использовать следующее уравнение (уравнение 1.3) [34]:

$$j_{Li^+} = \frac{V}{s} \frac{dc_{Li^+}}{dt}, \quad (1.3)$$

где

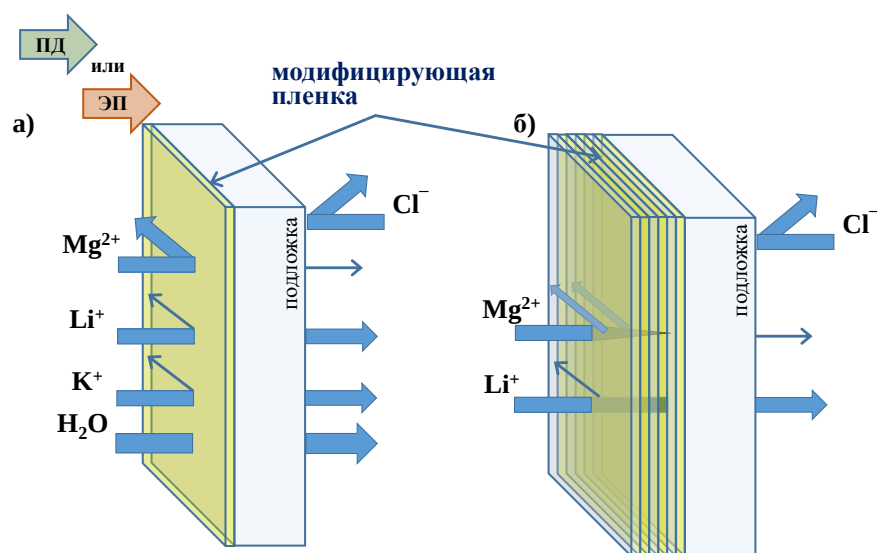
V – объем перерабатываемого раствора или пермеата (концентрата), м³;

s – эффективная площадь поверхности мембраны, м².

1.1.1 Основные уравнения и предположения

Как правило, НФ мембраны, селективно проницаемые для однозарядных ионов, содержат тонкий активный слой, который нанесен на пористую подложку. Толщина активного слоя находится в интервале 5-200 нм, диаметр пор в этом слое около 1 нм [35]. Аналогичную структуру имеют и МИОМ для ЭД [36]. Селективность переноса однозарядных ионов также обеспечивается тонким поверхностным слоем (слоями) (**рисунок 1.3**). Однако в качестве мембраны-подложки часто используется не пористая мембрана, а обычная монополярная ИОМ [37], задачей которой является предотвращение переноса коионов.

Biesheuvel и соавт. [38] обратили внимание, что, хотя механизмы опреснения и переноса в системах НФ/ОО и ЭД очень разные, есть много общего в физических и химических аспектах этих двух процессов. Это является причиной общности и в математическом описании механизмов переноса ионов через фильтрационные мембраны и ИОМ.



Подложка служит для задержки электромиграционного переноса коионов (анионов в рассматриваемом случае). Тонкая активная пленка служит барьером для катионов; высота барьера для двухзарядных катионов гораздо выше, чем для однозарядных. В случае НФ мембраны поток воды значительно превышает потоки ионов, что приводит к получению пермеата в виде более разбавленного раствора, чем исходного раствора. В ЭД поток воды через ИОМ на много порядков меньше, чем в НФ.

Рисунок 1.3 – Схема разделения ионов с помощью многослойных мембран в баромембранных и электромембранных процессах под действием ПД или ЭП, соответственно

Перенос ионов и воды через активный слой НФ мембран описывается с учетом следующих механизмов, дающих вклад в селективность переноса однозарядных ионов: доннановское исключение коионов, стерические затруднения и диэлектрическое исключение [39,40]. Концентрация коионов в поровом пространстве мембраны в значительной степени определяет ее селективность в отношении переноса противоионов. Стерические затруднения могут по-разному влиять на подвижность конкурирующих противоионов. При описании конкурентного переноса через ИОМ диэлектрическое исключение не учитывается, обычно ограничиваются учетом доннановского исключения коионов [41,42].

Доннановское исключение обусловлено электростатическим выталкиванием ионов, знак заряда которых совпадает со знаком заряда фиксированных ионов [32,33]. Диэлектрическое исключение относится как к катионам, так и к анионам. Ионы «исключаются» из узкой поры в мембране, поскольку присутствие иона в поре индуцирует появление на поверхности

поры поляризационного заряда, имеющего тот же знак, что и заряд самого иона [43]. Данное явление, хорошо известное в электростатике, имеет место в порах мембран, поскольку диэлектрическая проницаемость материала матрицы мембраны значительно меньше диэлектрической проницаемости порового раствора [44]. Следовательно, это явление можно рассматривать как дополнительный механизм исключения ионов из мембраны, независимо от знака их заряда.

Доннановское исключение, стерические препятствия и диэлектрическое исключение можно учесть с помощью следующего уравнения (уравнение 1.4) [44]:

$$\frac{c_i^{pore}(x=0)}{c_i(x=0)} = \phi_i \exp(-z_i \Delta \psi_{D_i^0}) \exp(-z_i^2 \Delta W_0), \quad (1.4)$$

где

$c_i^{pore}(x=0)$ и $c_i(x=0)$ – концентрации иона i в поровом и внешнем растворе, соответственно, на границе раздела раствор/мембрана (с координатой $x = 0$), М;

$\Delta \psi_{D_i^0}$ и ΔW_0 – безразмерная разность потенциалов Доннана и безразмерная разность энергий сольватации ионов, соответственно, возникающих при переходе от внешнего раствора к поровому раствору при $x = 0$;

ϕ_i – коэффициент разделения, учитывающий стерический эффект: $\phi_i = (1 - \lambda_i^2)$,

где $\lambda_i = r_i / r_{pore}$, r_i – радиус Стокса иона, r_{pore} – радиус поры. Следовательно, ϕ_i уменьшается с увеличением радиуса иона.

Экспонента с $\Delta \psi_{D_i^0}$ выражает равновесие Доннана и учитывает электростатическое исключение ионов; явление диэлектрического исключения учитывается посредством члена ΔW_0 , который выражается как функция дебаевских длин во внешнем и поровом растворах, радиуса пор и диэлектрических постоянных раствора и матрицы мембраны [44].

Большинство недавно разработанных моделей построены на представлении НФ мембран в виде системы пор. Расширенное уравнение

Нернста – Планка, которое учитывает вклад в перенос иона i диффузии, электромиграции и конвекции, применяется для описания переноса ионов и растворителя в тонких порах диаметром около 1 нм или больше. Некоторые авторы [44,45] модифицируют это уравнение для учета затрудненного транспорта через тонкие поры, размер которых сравним с размерами молекулы. Bandini и Vezzani [44] ввели поправочный коэффициент K_i^D для коэффициента диффузии ионов i в поре: $D_i^{pore} = K_i^D D_i^0$. Величина $K_i^D < 1$, что позволяет учесть снижение подвижности иона при его движении в узком канале. Они использовали также поправочный коэффициент K_i^C (< 1) для расчета вклада конвекции через поры, $f K_i^C c_i^{pore}$. K_i^D и K_i^C – известные функции $\lambda_i = r_i / r_{pore}$ [44].

Предположение о локальной электронейтральности [44] или уравнение Пуассона, учитывающее отклонение от электронейтральности [46], являются альтернативными дополнительными условиями, применяющимися совместно с уравнением Нернста – Планка для описания переноса как в наружном растворе, так и в поровом растворе мембраны. Отклонение от электронейтральности важно учитывать в тонких барьерных слоях, поскольку область объемного заряда оказывает высокое сопротивление переносу двухвалентных ионов того же знака заряда. Однако использование уравнения Пуассона усложняет математическую задачу. Yaroshchuk с соавторами [47] разработали упрощенный подход, когда отклонение от локальной электронейтральности в порах мембраны учитывается через равновесные концентрационные профили ионов в приближении Пуассона-Больцмана.

Наряду с расширенными уравнениями Нернста – Планка в основу моделирования могут быть положены уравнения Кедем-Качальского [48], которые вытекают из термодинамики необратимых процессов [41]. Первоначально эти уравнения были сформулированы в интегральном виде с использованием коэффициентов переноса, усредненных по толщине мембраны. Позже Шпиглер и Кедем [49] представили дифференциальную форму этих уравнений, основанную на концепции виртуального раствора (гипотетического электронейтрального раствора, находящегося в равновесии

с малым объемом мембраны в точке x). В эти уравнения входят так называемые практические транспортные коэффициенты, которые в общем случае являются функцией концентрации виртуального раствора, изменяющейся по координате x . Определение зависящих от концентрации транспортных коэффициентов представляет собой сложную задачу [50]. Весьма интересна аппроксимация, основанная на уравнениях Шпиглера-Кедем, в которой используются не зависящие от концентрации коэффициенты переноса [39]. Филиппов и сотрудники [51] объединили уравнения Кедем-Качальского с ячеечной моделью, основы которой были разработаны Хаппелем и Бреннером [52]. Элементарная ячейка представляет собой пористую заряженную сферическую частицу, заключенную в жидкую сферическую оболочку. Мембрана представляется как упорядоченный набор таких элементарных ячеек. Модель позволяет рассчитывать гидродинамическую проницаемость, электроосмотическую проницаемость и удельную электропроводность, капиллярно-осмотические и обратно-осмотические коэффициенты. Другие варианты ячеечной модели могут быть использованы для описания транспортных параметров ИОМ и НФ/ОО мембран [53,54]. Модель Шпиглера-Кедем-Качальского используется для теоретического описания различных процессов разделения с НФ мембранами: выделение тяжелых металлов из растворов, выделение воды из солевых растворов, выделение аминокислот, красителей, и другое [55,56].

Уравнения Кедем-Качальского также применяются для моделирования процессов разделения в ЭД [57]. De Jaegher и соавт. [57] применили эти уравнения для моделирования изменения во времени концентрационных профилей в тройных растворах натрия, хлорида и додецилсульфата в процессе ЭД с учетом фаулинга мембран [58].

Femmer и соавт. [59] разработали общую модель и соответствующее программное обеспечение под названием EnPEn, которое позволяет моделировать и количественно описывать перенос ионов через многослойные мембраны. Модель основана на уравнениях Нернста – Планка – Пуассона и законах сохранения. Это дает возможность моделировать поведение системы, включающей n ионов, n слоев электролита и n слоев полиэлектролита.

Последние образуют многослойную мембрану, обычно состоящую из слоя подложки и нескольких бислоев активной пленки. Evdochenko и соавт. [60] применили это программное обеспечение, а также программное обеспечение COMSOL Multiphysics для исследования влияния распределения заряда в многослойной пленке на селективный перенос одно- и двухвалентных ионов через многослойную НФ мембрану. Показано, что многослойная активная пленка на мембране-подложке более эффективно разделяет одно- и двухвалентные ионы, когда один слой имеет четкую границу с другим; коэффициент разделения уменьшается, когда слои смешиваются, то есть один наноразмерный слой проникает в другой.

В то время как некоторые авторы [39,44] используют объемную плотность потока, f , как независимый параметр в математической задаче, другие авторы [46,61] рассчитывают величину f с помощью уравнения Навье-Стокса, моделируя перенос растворителя в поре.

Dirig и др. [61] представил полиэлектrolитную многослойную мембрану в виде пучка прямых цилиндрических пор. В работе [61], как и в некоторых других публикациях [46], применялось приближение, названное "гомогенной аппроксимацией", при котором распределение потенциала в поре считалось независимым от радиальной координаты ("uniform potential approach"). Предполагалось, что радиус поры много меньше длины Дебая, характеризующей двойной электрический слой на стенке поры. В этом случае "гомогенная аппроксимация" действительно выполняется и ее использование позволяет существенно упростить расчеты.

1.1.2 Механистический подход в моделировании переноса ионов и подход, основанный на данных

Упомянутые выше модели иногда называют "механистическими" или моделями, построенными на первых/базовых принципах [62,63]. Они основаны на физико-химическом рассмотрении процессов, описываемых в рамках уравнений Нернста – Планка и других фундаментальных уравнений. Другой подход к моделированию основывается на известных данных и

использовании нейронных дифференциальных уравнений. Искусственные нейронные сети (ИНС) успешно используются в последнее десятилетие как средство решения различных задач, таких как распознавание изображений и обработка естественного языка. Нейронная сеть учится на данных, а не на фундаментальных законах. Этот подход находит все более широкое применение в химико-технологических приложениях, в частности, в области мембранного разделения.

Rall и соавт. [64] использовали ИНС для прогнозирования разделения ионов многослойными мембранами. Подход применяется для оптимизации условий производства, позволяющих улучшить проницаемость таких мембран. Имеются определенные преимущества ИНС по сравнению с классическим "механистическим" подходом. В частности, время расчета при проектировании мембранных установок для разделения/выделения ионов может быть меньше по сравнению с механистическими моделями массообмена [65]. Нейронные сети проще использовать для моделирования различных процессов, поскольку исследователям не нужно досконально знать физико-химические законы, которые управляют поведением системы.

Весьма перспективным подходом является сочетание "механистического" моделирования и моделирования, основанного на данных [66]. В этом случае можно использовать преимущества обоих подходов: способности самообучения ИНС, и высокой предсказательной силы механистических моделей. В качестве примера такого гибридного моделирования можно привести работы De Jaegher и соавт. [67] по изучению нежелательных отложений коллоидной природы на ИОМ при ЭД переработке природных растворов.

1.1.3 Моделирование конкурентного переноса ионов через ионообменные мембраны при электродиализе

Основные теоретические представления о конкурентном переносе двух разных противоионов 1 и 2 были развиты еще в 70-е и 80-е годы прошлого столетия [68–72]. Мембранная система рассматривается как многослойная,

включающая один (или несколько) слоев мембраны и два прилегающих к ней ДС раствора. При малых плотностях тока (много меньше предельной плотности тока, i_{lim}) конкурентный перенос противоионов 1 и 2 контролируется их переносом через мембрану [69]. Мембрана является практически полностью непроницаемой для переноса коионов (например, Cl^- для катионообменной мембраны (КОМ)), при низкой плотности тока ($i \rightarrow 0$) потоки противоионов сорта i через нее пропорциональны произведению концентрации этих ионов, $\bar{c}_i$, и их коэффициента диффузии, $\bar{D}_i$, в мембране (уравнение 1.5) [33,69]:

$$j_i^{i \rightarrow 0} = \left(\frac{\bar{D}_i z_i^2 \bar{c}_i}{\sum_{i=1,2} \bar{D}_i z_i^2 \bar{c}_i} \right) \frac{i}{z_i F} = \frac{T_i i}{z_i F}. \quad (1.5)$$

С ростом тока усиливается концентрационная поляризация мембраны: появляются и увеличиваются градиенты концентрации ионов в растворе и в мембране. В мембране градиенты концентрации противоионов выстраиваются таким образом, что усиливающийся с ростом тока диффузионный перенос снижает электромиграционный перенос предпочтительно переносимых противоионов и увеличивает электромиграционный перенос задерживаемых противоионов. С увеличением тока сопротивление обессоливаемого раствора растет, что приводит к постепенному переходу контроля над ионными потоками от мембраны к обедненному ДС. В результате селективность мембраны в отношении переноса конкурирующих противоионов снижается.

Решение уравнений Нернста – Планка показывает, что при относительно большом скачке потенциала концентрации ионов как сорта 1, так и сорта 2 у поверхности мембраны приближаются к нулю (плотность тока приближается к своему предельному значению). При этом потоки конкурирующих ионов в первом приближении перестают зависеть от свойств мембраны и определяются только толщиной ДС, коэффициентами диффузии ионов в растворе и их концентрациями в объеме раствора (уравнение 1.6) [69]:

$$j_i^{\text{lim}} = \frac{D_i^0 (1 - z_i / z_A) c_i}{\delta}, \quad (1.6)$$

где

z_A – зарядовое число коионов;

δ – толщина ДС, м.

Индекс "lim" означает, что рассматриваемое состояние относится к предельному току, то есть к такому значению тока, которое является максимально возможным при выполнении условия электронейтральности и отсутствии других механизмов переноса, кроме электродиффузии

Отметим, что величина j_i^{lim} зависит от переноса коионов через мембрану, который в свою очередь зависит от толщины мембраны, ее обменной емкости, коэффициентов диффузии ионов в мембране и константы Доннана, определяющей концентрацию коионов в мембране [73]. Однако зависимость эта достаточно слабая, природа прироста j_i^{lim} над своим значением, определяемым уравнением (1.6) – это ток экзальтации [74]: поток противоионов увеличивается в силу стремления системы к локальной электронейтральности. Коионы, прошедшие через мембрану и выделяющиеся в обедненный раствор у ее поверхности, притягивают к этой поверхности противоионы из объема раствора. Хотя потоки конкурирующих ионов за счет эффекта экзальтации могут увеличиться на несколько процентов, их отношение от этого практически не изменяется.

Таким образом, величина коэффициента селективной проницаемости мембраны при конкурентном переносе двух разных противоионов (1 и 2) в случае однослойной мембраны изменяется между значениями $S_{1/2}^{i \rightarrow 0}$ (при малых токах) и $S_{1/2}^{\text{lim}}$ (при приближении к предельному току) (уравнение 1.7 и 1.8) [33]:

$$S_{1/2}^{i \rightarrow 0} = \frac{\bar{D}_1 z_1^2 \bar{c}_1 c_2}{\bar{D}_2 z_2^2 \bar{c}_2 c_1}. \quad (1.7)$$

$$S_{1/2}^{\text{lim}} = \frac{D_1^0 (1 - z_1 / z_A)}{D_2^0 (1 - z_1 / z_A)}. \quad (1.8)$$

Для однослойной мембраны зависимость $S_{1/2}$ от плотности тока/скачка потенциала является монотонной. Такой вид зависимости был выявлен в большом числе публикаций, особенно в 80-е годы в Японии, где проводились масштабные исследования по получению поваренной соли из морской воды с помощью ЭД. Заболоцкий и Никоненко [33] обобщили эти данные на одном графике, содержащем результаты исследования 17 различных ИОМ.

Долгое время считалось, что нанесение тонкого модифицирующего слоя на поверхность мембраны-подложки может увеличить селективную проницаемость композитной мембраны, однако монотонный характер зависимости $S_{1/2} - i/i_{\text{lim}}$ при этом сохраняется (**рисунок 1.4**). При этом значение $S_{1/2}$ при предельном токе по-прежнему определяется свойствами ДС, уравнение (8).

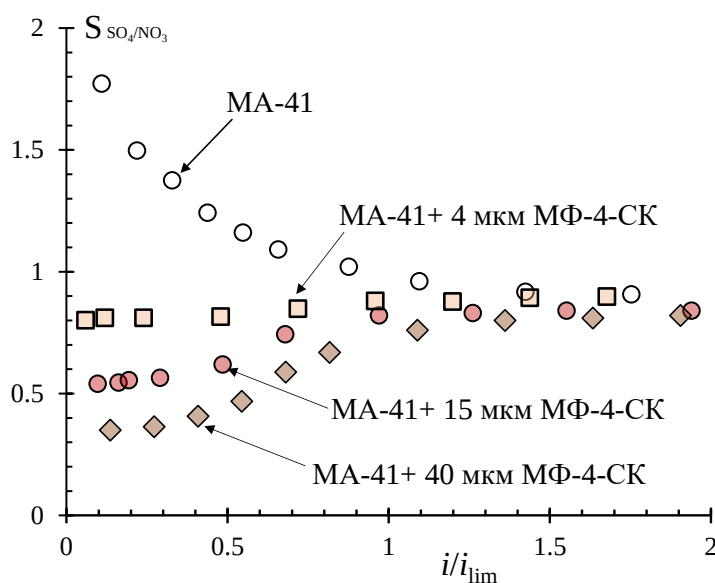
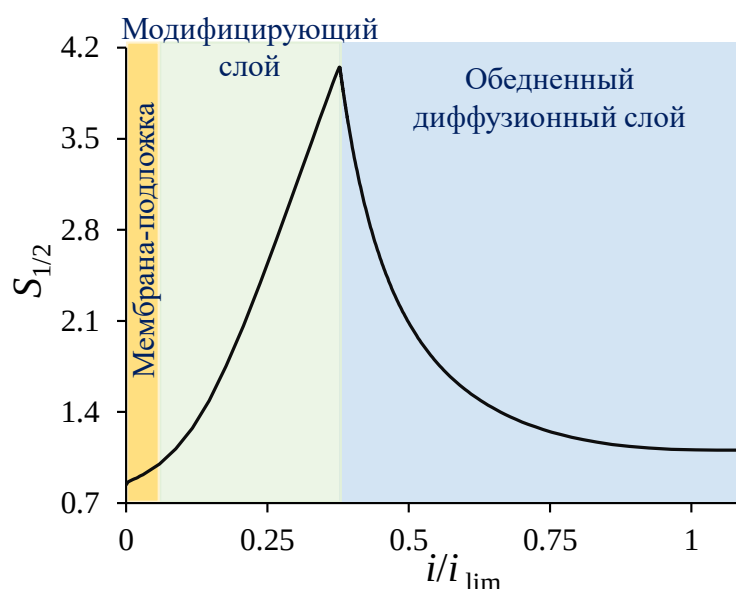


Рисунок 1.4 – Зависимость коэффициента селективной проницаемости, $S_{1/2}$, АОМ МА-41 и ее модификаций от отношения i/i_{lim} при разделении ионов SO_4^{2-} и NO_3^- [75]

Однако недавняя работа Голубенко и Ярославцева [76] экспериментально и теоретически показала, что зависимость $S_{1/2} - i/i_{\text{lim}}$ имеет экстремум. Такой вид зависимости был также подтвержден Горобченко и соавт. [77,78] с помощью математической модели на основе уравнений Нернста – Планка – Пуассона (**рисунок 1.5**).



Расчет с помощью одномерной модели, основанной на уравнениях Нернста – Планка – Пуассона [77]. С ростом тока происходит смена стадии (указана на графике), определяющей скорость переноса конкурирующих противоионов; показаны условные границы стадий.

Рисунок 1.5 – Зависимость коэффициента $S_{1/2}$ двухслойной ИОМ от отношения i/i_{lim}

Как следует из модели [77], при малых плотностях тока величина $S_{1/2}$ контролируется основной мембраной-подложкой, как и в случае однослойной мембраны, то есть приблизительно выполняется уравнение (1.7). Как правило, коммерческие ИОМ (как, например, сульфокатионообменная мембрана CMX) предпочтительно пропускают двухзарядные ионы 2, так как они селективно поглощаются мембраной вследствие более сильного электростатического притяжения к фиксированным ионам [32]. С ростом тока концентрация предпочтительно пропускаемого иона 2 быстрее снижается у поверхности мембраны по сравнению с однозарядным ионом 1 (**рисунок 1.6**, $i/i_{lim}=0.3$).

Оба конкурирующих иона являются коионами для активного модифицирующего слоя. Двухзарядный коион сильнее выталкивается из этого слоя, а быстрое снижение его концентрации у поверхности слоя приводит к значительному росту сопротивления слоя в отношении переноса иона 2. В результате контроль за переносом переходит к модифицирующему слою, который становится почти непроницаемым для ионов 2, но продолжает пропускать ионы 1.

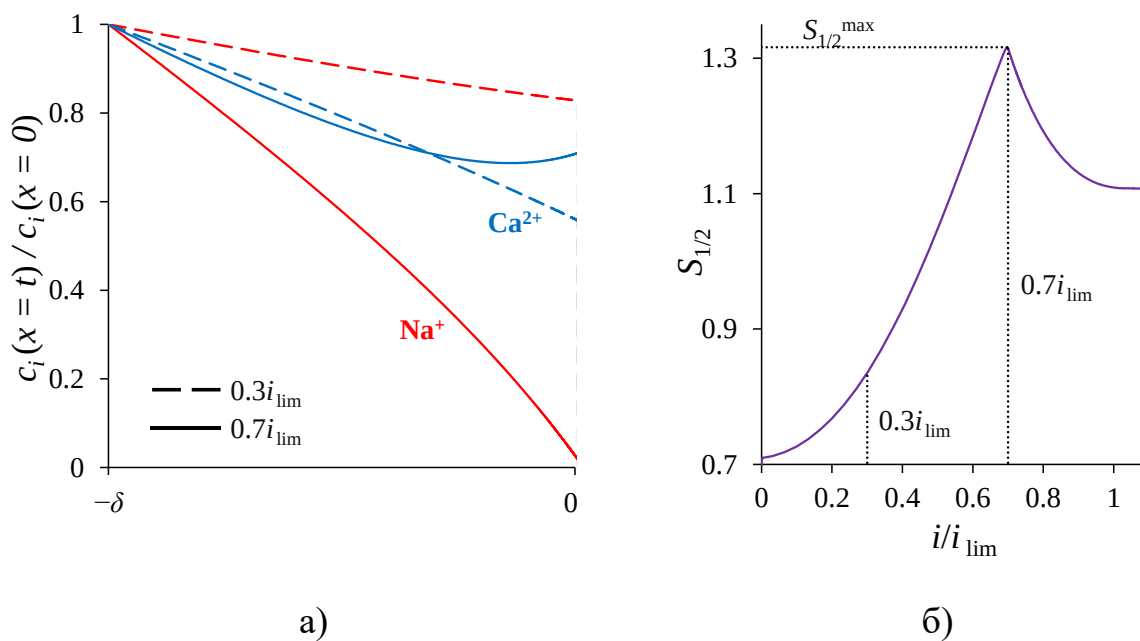


Рисунок 1.6 – Концентрационные профили ионов Na^+ и Ca^{2+} при плотностях тока $i = 0.3i_{\text{lim}}$ и $i = 0.7i_{\text{lim}}$ в обедненном ДС, прилегающем к бислойной мембране, имеющей поверхностный анионообменный слой и катионообменный слой-подложку (а); зависимость $S_{1/2}$ от i/i_{lim} для композитной мембраны (б) [77]

При $i/i_{\text{lim}}=0.7$ (в условиях расчета) концентрация ионов 1 у поверхности модифицирующего слоя приближается к нулю, тогда как концентрация ионов 2 остается близкой к концентрации в объеме раствора. При этом поток ионов 1 приближается к своему максимуму, а поток ионов 2 может быть близок к нулю; в результате величина $S_{1/2}$ достигает максимума (**рисунок 1.6б**, $i/i_{\text{lim}}=0.7$). При дальнейшем росте скачка потенциала, рост тока обеспечивается почти исключительно за счет ионов 2, селективность переноса в отношении ионов 2 теряется. При приближении к предельному току контроль переходит к обедненному ДС, как и в случае однослойной мембраны; величина $S_{1/2}$ стремится к значению, определяемому уравнением (1.8).

Таким образом, наличие тонкого модифицирующего слоя с фиксированными ионами, заряд которых по знаку противоположен заряду мембраны-подложки, позволяет добиться высокой селективности переноса однозарядных ионов. Чем выше плотность заряда фиксированных ионов в модифицирующем слое и чем больше его толщина, тем большую селективность может иметь двухслойная мембрана. Однако с ростом плотности заряда фиксированных ионов и толщины модифицирующего слоя

плотность тока, отвечающая максимуму величины $S_{1/2}$, сдвигается в область малых токов. Выполняется правило компромисса между селективностью и производительностью композитной мембраны, установленное ранее для газоразделительных и других типов мембран [30,79,80]: мембраны с высокой селективностью не могут иметь высокую проницаемость, и, наоборот, высокой проницаемости (производительности) мембраны можно добиться в ущерб ее селективности.

Толщина ДС, наносимого на поверхность мембраны МА-41 в экспериментах, описанных Ачохом и соавт. [75], была довольно большой (>4 мкм). По-видимому, максимум на зависимости $S_{1/2} - i/i_{\text{lim}}$ относится к слишком малому току, который не использовался в экспериментах. Согласно теоретическим оценкам Горобченко и соавт. [77], толщина модифицирующего слоя с противоположным знаком заряда должна составлять 20 – 50 нм (при концентрации фиксированных ионов ~ 1 моль/л), чтобы максимум $S_{1/2}$ находился вблизи $0.5i_{\text{lim}}$.

1.2 Селективный перенос ионов через ионообменные мембраны под действием внешнего электрического поля

1.2.1 Разделение одно- и многозарядных ионов при обессоливании многокомпонентных рассолов

Электромембранные процессы, такие как ЭД и ЭЛ с ИОМ, представляются наиболее перспективными для разделения ионов в промышленных масштабах, поскольку в этих процессах удастся достичь как высокой селективности, так и высокой скорости переноса предпочтительно проницаемого иона.

В случае ИОМ принято различать селективный перенос противоионов по отношению к коионам (селективность к противоионам) [7] и селективный перенос одних противоионов по отношению к другим (специфическая селективность) [8]. ИОМ обладают селективностью к противоионам благодаря электростатическим взаимодействиям между подвижными ионами и

функциональными группами, фиксированными в полимерной матрице мембраны. Противоионы проходят через мембрану, а коионы выталкиваются из матрицы мембраны электростатическими силами. Это свойство обеспечивает эффективное обессоливание и концентрирование растворов электролитов [2]. Специфическая селективность позволяет выделять/извлекать определенные виды ионов из смешанных растворов. При этом, как и в случае модифицированных НФ мембран, высокоселективное разделение возможно, главным образом, только если разделяемые ионы имеют разные по величине заряды (одно- и многозарядные ионы).

Электромембранные процессы, как и баромембранные процессы, позволяют эффективно извлекать литий в присутствии избыточного количества магния (вплоть до $c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+} = 300$ [11]). Однако плотность потока лития через ИОМ снижается при увеличении отношения $c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+}$ в перерабатываемом растворе.

Одной из особенностей переноса ионов через ИОМ под действием внешнего ЭП является то, что в случае некоторых КОМ, имеющих фиксированные сульфогруппы, двухвалентные противоионы могут быть специфически (сверхэквивалентно) адсорбированы на таких группах, расположенных в поверхностном слое мембраны (**рисунок 1.7**). Этот вид адсорбции обсуждался в нескольких публикациях [81,82]; протекание электрического тока усиливает этот эффект [83]. Адсорбция ионов кальция и/или магния формирует положительно заряженный слой на поверхности мембраны. Этот слой создает локальную электростатическую силу отталкивания в отношении катионов, препятствующую их вхождению в мембрану [11,83]. Такой барьер действует как в отношении многозарядных, так и однозарядных ионов, причем для прохождения многозарядных ионов он много выше, чем для однозарядных. С увеличением отношения $c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+}$ [11], а также с увеличением плотности тока и времени его пропускания [83], плотность положительного электрического заряда на поверхности мембраны увеличивается, вызывая усиление эффекта разделения и повышая коэффициент селективной проницаемости, $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ [11].

Аналогичный по природе эффект специфической адсорбции многозарядных противоионов наблюдается и для других типов фиксированных групп, причём его выраженность существенно зависит от химической природы группы. Так, слабокислотные карбоксильные группы ($-\text{COOH}$) проявляют значительно более сильное специфическое сродство к Ca^{2+} и Mg^{2+} , чем сильнокислотные сульфогруппы. Карбоксильные группы в кальциевой форме диссоциированы слабо и образуют устойчивые ионные пары с двухвалентным катионом, для разрушения которых обычно требуется обработка кислотой [84].

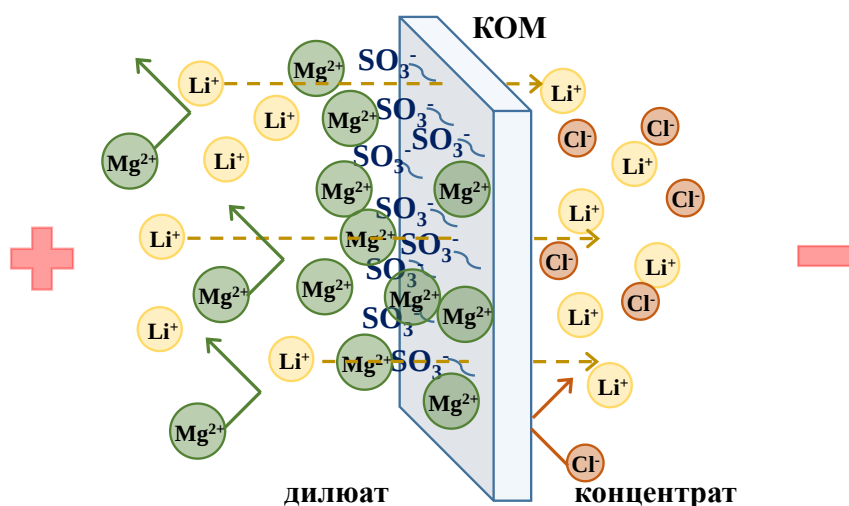


Рисунок 1.7 – Схема формирования положительно заряженного слоя из ионов магния на поверхности КОМ

Еще больше эффект проявляется в случае наличия фосфоновых группы ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), что позволяет эффективно использовать ионообменные смолы с ними в составе при умягчении вод. Таким образом, функциональные группы можно определить в следующий ряд по силе специфического связывания $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$: $(-\text{SO}_3\text{H}) < (-\text{COOH}) \approx (-\text{PO}_3\text{H}_2)$. Таким образом, данный эффект можно рассматривать как самостоятельный инструмент управления селективностью ИОМ независимо от геометрии пор и толщины модифицирующего слоя.

На практике данный эффект может использоваться не только в диффузионных процессах. В работе Jiang и др. [85] предложен, а затем усовершенствован метод ионной «дистилляции». Разделяемый

многокомпонентный раствор подаётся в камеру обессоливания, КО. При этом камеры по одну сторону от неё разделены КОМ, селективными к однозарядным катионам, а по другую сторону – АОМ, селективными к однозарядным анионам. Введение ионообменной смолы с карбоксильными группами в КО модуля при обработке рассола с массовым соотношением Mg^{2+}/Li^{+} , равным 1000, коэффициент селективного разделения Li^{+}/Mg^{2+} по оценкам авторов достиг величины 8 124 599, а чистота получаемого литийсодержащего продукта превысила 99.9 % [85]. Помимо роста селективности, введение смолы в КО решает и другую проблему – рост электрического сопротивления при обессоливании раствора. Впервые использование ионообменных смол в качестве повышающей проводимость засыпки в аппаратах глубокой деминерализации воды было предложено и исследовано в работах Н.П. Гнусина [86].

По тем же причинам, что и формирование положительно заряженного слоя двухвалентными ионами, весьма эффективным, как и в случае НФ мембран, является метод модификации ИОМ полимерными пленками с функциональными группами, заряд которых противоположен заряду мембраны-подложки [37]. Это позволяет достичь значительной селективности по отношению к одновалентным ионам и активно используется в случае коммерческих мИОМ. Послойное нанесение большего количества слоев полимеров с переменным фиксированным зарядом позволяет добиться большего эффекта, но при этом увеличивается и сопротивление мембраны. Модификация мембран методом послойного нанесения полимеров успешно применялась как для ИОМ, так и для НФ и ОО мембран [36,60].

1.2.2 Разделение ионов с использованием коммерческих моновалентно-ионселективных мембран

Хорошо известны такие коммерческие моновалентно-ионселективные анионообменные мембраны (мАОМ) и моновалентно-ионселективные катионообменные мембраны (мКОМ), как Neosepta AXP-D, CXP-S, AMS, CMS, ACS и CIMS (Astom Corp., Япония), Selemion ASV и CSO (AGC

Engineering Co., Ltd, Япония). Эти мембраны производятся путем создания структурированного поверхностного слоя для отталкивания многовалентных ионов с большим размером гидратной оболочки. Для достижения этой цели существует несколько подходов, среди которых наибольшее распространение получило нанесение высокосшитого поверхностного слоя (как в случае мембраны Neosepta CMS [87] одного из ранних поколений) и нанесение противоположно заряженного слоя (например, KOM Selemion CSO содержит тонкий полиэтилениминовый анионообменный поверхностный слой [88]).

Использование указанных выше коммерческих мКОМ в С-ЭД при извлечении лития позволяет достигать достаточно высоких показателей. Конфигурация повторяющейся части (элементарного звена) С-ЭД такая же, как и у обычного ЭД. При разделении смеси лития и магния ($c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+} = 150$, $c_{Li^+} = 0.15$ г/л) с использованием мКОМ Selemion CSO величина $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ составила 33 [11], а поток лития по нашим расчетам – 0.17 моль/(м²×ч). Необходимо иметь в виду, что при обессоливании в циркуляционном режиме концентрация лития в перерабатываемом растворе уменьшается, что приводит к снижению его потока через КОМ.

В работе Ying и соавт. [89] было показано, что спустя 3 ч ЭД обессоливания в циркуляционном режиме смешанного раствора, изначально содержавшего ≈ 8 г/л Li^+ , $c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+} = 9.85$ степень извлечения лития через мембрану Selemion CSO составила 90% (отмечена пунктирной линией на рисунке 1.8).

При этом поток лития через эту мембрану снизился с примерно 3.5 моль/(м²×ч) в первом часу до 1.0 моль/(м²×ч) спустя 2.5 часа при использовании постоянной плотности тока 140 А/м² (рисунок 1.8а). Поток Mg^{2+} увеличивался во времени и в конце процесса стал сопоставимым с потоком Li^+ . Эффективность использования энергии быстро снижается с уменьшением мольной доли лития в исходном растворе (рисунок 1.8б); поэтому увеличение степени извлечения лития более 90% требует значительного увеличения энергозатрат. Несмотря на это, процесс позволяет эффективно снижать $c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+}$ с 9.85 до 0.57.

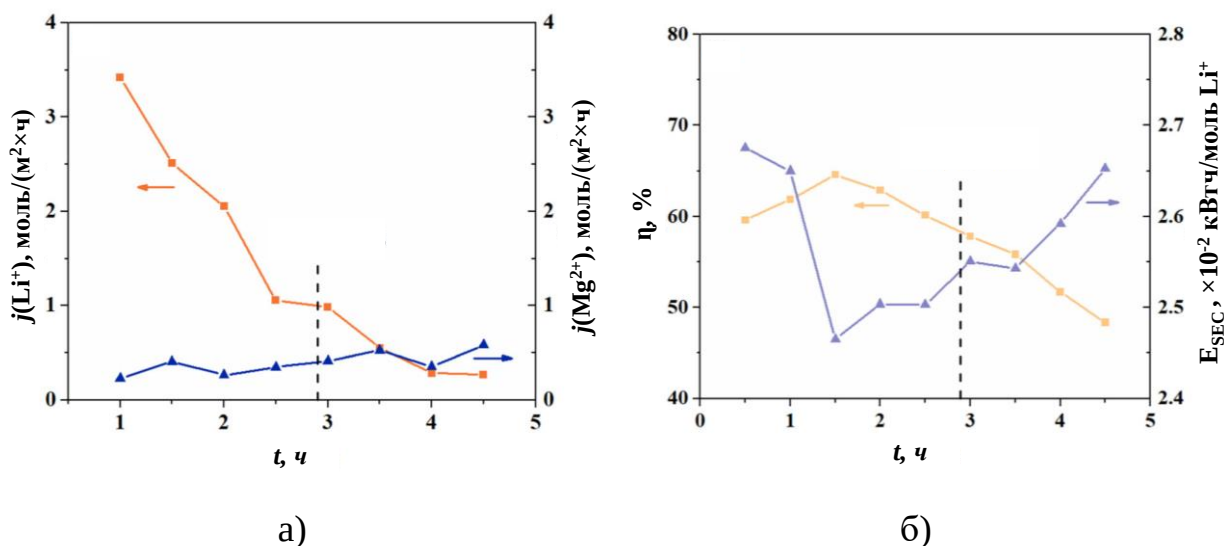


Рисунок 1.8 – Плотность потока Li^+ и Mg^{2+} (а), а также выход по току и удельный расход энергии (б) в циркуляционном режиме ЭД разделения смешанного раствора [89]

Zhang и соавт. [90] выяснили, что более эффективным, чем циркуляционный, является режим непрерывного С-ЭД, когда концентрация питающего раствора, циркулирующего через КО электродиализатора, поддерживается постоянной путем добавления свежих порций питающего раствора и отбора части обессоленного раствора. Действительно, коэффициент селективного разделения ионов лития и магния (в смеси с исходным составом $c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+} = 60$, $c_{\text{Li}^+} = 0.26$ г/л) при использовании мембраны CIMS увеличивается с 4.6 (циркуляционный режим С-ЭД) до 11.5 (С-ЭД в режиме подачи и спуска), а выход по току (η_{Li^+}) увеличивается с 1.7 % до 9.0 %, что имеет больше перспектив для промышленного применения.

Другая важная проблема – присутствие в реальных перерабатываемых растворах различных конкурирующих ионов. Ji и соавт. [91] исследовали влияние концентрации сопутствующих катионов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) на разделение Mg^{2+} и Li^+ . Установлено, что высокая концентрация таких катионов отрицательно влияет на поток ионов лития в С-ЭД, это влияние снижается в следующем ряду: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Когда отношение $c_{\text{Na}^+} / c_{\text{Li}^+}$ в перерабатываемом растворе, который подается в КО, увеличивается с 1 до 20, коэффициент селективного разделения ионов магния

и лития, S_{Mg^{2+}/Li^+} (в данном случае определяется по изменению концентрации компонентов (Δc_i^f) в КО $S_{Mg^{2+}/Li^+} = \frac{\Delta c_{Mg^{2+}}^f(t=x) / \Delta c_{Li^+}^f(t=x)}{c_{Mg^{2+}}^f(t=0) / c_{Li^+}^f(t=0)}$), снижается с 8.7 до

1.8. Такое снижение коэффициента селективности объясняется тем, что ионы Mg^{2+} плохо переносятся через мКОМ и их поток слабо зависит от присутствия натрия, тогда как перенос лития резко снижается при добавлении ионов Na^+ , поскольку Na^+ переносится через КОМ также хорошо, как и Li^+ и является его активным конкурентом. Аналогично изменяется величина S_{Mg^{2+}/Li^+} при добавлении в питающий раствор ионов K^+ : когда c_{K^+} / c_{Li^+} увеличиваются с 1 до 20, S_{Mg^{2+}/Li^+} снижается с 8.3 до 2.1. Другими словами, при переходе от раствора, содержащего только литий и магний, к смешанному раствору, ионы Mg^{2+} по-прежнему эффективно задерживаются моновалентно-ионселективной мембраной. При этом через мембрану легко переносятся не только ионы Li^+ , но все однозарядные ионы; в результате число переноса ионов лития в мембране резко снижается.

Таким образом, С-ЭД может эффективно снизить соотношение Mg^{2+}/Li^+ в исходном растворе с высокой концентрацией магния. При переработке С-ЭД вещества не претерпевают фазовых переходов, а метод характеризуется малым энергопотреблением; эта характеристика изменяется в широком диапазоне, но минимальные значения составляют $\approx 0.01-0.2$ кВт·ч/ моль Li^+ . Вариации энергопотребления обусловлены химическим составом перерабатываемых растворов. Например, если в перерабатываемом растворе концентрация ионов лития высокая, а концентрация многозарядных ионов низкая, то и энергопотребление относительно низкое (0.025 кВт·ч/моль Li^+), а выход по току высокий ($50-90\%$) [89,92]. Если это не так, то выход по току лития мал ($\eta_{Li^+} \approx 1-10\%$), требуется задавать высокие значения плотности тока/скачка потенциала, чтобы добиться приемлемой производительности. Естественно, это приводит к увеличению энергопотребления (до 1.6 кВт·ч/ моль Li^+) [90], что ставит под вопрос экономическую целесообразность переработки таких растворов.

Также следует подчеркнуть, что С-ЭД не позволяет разделять разные ионы одного знака заряда [91]. Этим методом можно лишь их сконцентрировать [92], чтобы в дальнейшем использовать осаждение или другие технологии для селективного извлечения соединений лития. Однако, несмотря на сложности, использование С-ЭД значительно упрощает традиционную технологическую схему и имеет хорошие перспективы промышленного применения.

Большая часть публикаций по использованию ИОМ для извлечения лития посвящена применению ЭД для переработки рассолов (чаще искусственных растворов, упрощенно моделирующих природные рассолы). Гораздо меньше работ ставят целью использование этого процесса для извлечения лития из экстрактов руды. Zhou и соавт. [93] исследовали параметры процесса концентрирования литийсодержащего раствора, полученного из литиевых руд, с тремя типами коммерческих мембран. По результатам оценок средней плотности потока ионов и потребления энергии установлено, что пара мембран Neosepta AMX/ CMX (Astom Corp., Япония) является более подходящей для концентрирования, чем мембраны FKS/FAS (FuMA-Tech GmbH, Германия) и мембраны CJMC/CJMA (Hefei ChemJoy Polymer Materials Co. Ltd., Япония). В работе Martin и соавт. [94] предложена схема извлечения лития в форме Li_2CO_3 из минерала циннвальдит. Литийсодержащий экстракт ($c_{\text{Li}^+} \approx 0.3$ г/л) получали путем углекислотно-водной экстракции руды при 100 бар и 230 °С. После некоторых дополнительных этапов переработки получали отфильтрованный раствор, содержащий бикарбонат лития, который концентрировали ЭД до содержания лития 8.5 г/л. Martin и соавт. [94] утверждают, что использование моновалентно-ионселективных мембран Neosepta CMS (Astom Corp., Япония) позволяет отделить до 90% многозарядных ионов, при этом концентрат обогащается ионами Li^+ , K^+ и Rb^+ . Затем концентрат, содержащий LiHCO_3 , нагревали до 90–95°С для удаления CO_2 для получения Li_2CO_3 . По оценкам авторов, данная технология обеспечивает чистоту карбоната лития более чем 99.0% без дополнительной промывки.

Кроме того, С-ЭД успешно применяется для переработки экстрактов отработанных литий-ионных аккумуляторов, ЛИА [95–97]. Переработка выщелачивающих растворов катодных материалов NMC111 с использованием С-ЭД позволяет извлекать литий со скоростью около 3.0 моль/(м²×ч), при этом коэффициент селективности по отношению к другим катионам, присутствующим в растворе (Ni²⁺, Mn²⁺ и Co²⁺), составляет около 5 [96]. Комбинация комплексообразования с трехстадийным процессом С-ЭД позволяет отдельно извлекать Li, Ni, Mn и Co со степенью чистоты >99% [95]. В некоторых случаях применения ЭД чистота извлеченного Li₂CO₃ была очень высокой (99.6%) и соответствовала необходимому уровню для производства аккумуляторов [97].

В то же время, экстракты руд и отработанных батарей, а также природные рассолы требуют предподготовки перед их подачей в электродиализатор. Наиболее перспективным для промышленности представляется комбинированный процесс, включающий ОО и ЭД. Qiu и соавт. [92] провели оценки экономической обоснованности применения ОО совместно с С-ЭД. Литийсодержащие сточные воды предварительно концентрировали ОО (примерно в 3 раза), а затем ретентат ОО использовали в качестве перерабатываемого раствора для С-ЭД с использованием мембран CIMS и ACS (Astom Corp., Япония). Установлено, что потребление энергии на стадии ОО составляет примерно 0.2 кВт·ч/моль Li⁺ (7.81 кВт·ч/м³ сточной воды). При этом энергозатраты на переработку ОО ретентата с использованием ЭД могут составлять примерно 0.12 кВт·ч/моль Li⁺ (32.6 и 7.71 кВт·ч/м³ перерабатываемого раствора для первой и второй ступени С-ЭД, соответственно). Конечный концентрат может содержать до 87 г/л LiCl. Стоимость хлорида лития, полученного С-ЭД из предварительно сконцентрированного раствора, по оценке авторов [92] может составлять около 0.5 долл. США / кг. При оценке учитывались только некоторые капитальные и эксплуатационные расходы: плата за электроэнергию, цена мембран, срок службы мембран, стоимость периферийного оборудования и др.

В **таблице 1.1** обобщены функциональные параметры электромембранных процессов для разделения ионов, которые обсуждались в данном подразделе.

Таблица 1.1 – Эффективность электромембранных процессов в селективном извлечении Li^+ из различных растворов

Мембрана	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион	$S_{Li^+/M^{n+}}$	Состав перерабатываемого раствора		
					$c_{M^{n+}} / c_{Li^+}$ масс. отн.	C_{Li^+} , г/л	$C_{M^{n+}}$, г/л
коммерческие ИОМ, селективные к однозарядным ионам							
Selemion CSO [11]	0.17	0.22	Mg ²⁺	33	150	0.15	22.5
Selemion CSO [89]	3.5	0.4	Mg ²⁺	25	9.85	8.0	78.7
Neosepta CIMS [98]	0.16	0.32	Mg ²⁺	8.6	60	0.14	8.4
		1.2	Na ⁺	0.88	22		3.04
Neosepta CIMS [90]	0.108	0.16	Mg ²⁺	11.5	60	0.26	15.7
Neosepta CIMS [96]	3.05	0.195	Co ²⁺	5.6	3	2.6	7.9
		0.184	Ni ²⁺	6.1	3		8.0
		0.119	Mn ²⁺	5.4	1.7		4.4
Astom CMB [99]	1.25	2.35	K ⁺	0.5	5.6	5.46	30.8
		1.7	Na ⁺	0.7	3.3		18.1
композитные и многослойные КОМ, а также процессы на основе ионного обмена и диффузии							
aCEM/LiCo _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ [100]	8.96	0.28	Na ⁺	0.95	0.1	13.9	1.35
CEM-5.5 [101]	1.09	0.12	Mg ²⁺	15	3.5	0.35	1.2
		0.28	Ca ²⁺	8	5.8		2
		1.22	K ⁺	0.86	5.6		1.96
композитная сэндвич-мембрана [102]	0.079	0.035	Mg ²⁺	2.2	50	1	50
	0.013	1.2×10 ⁻⁴	Ca ²⁺	111	5.8	6.94	40.1
		1.3×10 ⁻³	Na ⁺	10	3.3		23

Продолжение таблицы 1.1

Мембрана	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион	$S_{Li^+/M^{n+}}$	Состав перерабатываемого раствора		
					$c_{M^{n+}} / c_{Li^+}$ масс. отн.	C_{Li^+} , г/л	$C_{M^{n+}}$, г/л
литиевая композитная мембрана [103]	0.087	2.35×10 ⁻³	Na ⁺	112	10	0.2	2
NC-4 [104]	4.32	0.25	Mg ²⁺	4.8	1	0.5	0.5
		0.25	K ⁺	3	1		0.5
		0.6	Na ⁺	2.2	1		0.5
M-co-0.50 [105]	0.33	1.1	K ⁺	0.3	5.6	0.35	1.96
		0.15	Mg ²⁺	2.2	3.5		1.2
P-COOH-QSQ [106]	0.16	0.032	Mg ²⁺	5.2	0.3	—	—
ZIM QAIPA-20 [107]	0.12	0.015	Mg ²⁺	8	0.3	—	—
PVDF/ЖМ [19]	0.052	1.3×10 ⁻⁴	Na ⁺	400	3.3	0.052	0.17
	0.18	1.08	Na ⁺	16.7	330	6.9×10 ⁻³	2.3
ионный обмен в проточной ячейке [108]	0.91	0.044	Na ⁺	20680	3300	6.9×10 ⁻³	23
литиевая композитная мембрана [18]	0.045	9.7×10 ⁻⁵	Na ⁺	5543	40	0.1	4
	0.098	1.3×10 ⁻³	Na ⁺	931			
НФ мембраны							
ENF-Q3 [109]	2.1	0.185	Mg ²⁺	11.3	3.5	0.7	2.4
GZ-PIM3 [110]	0.63	0.048	Na ⁺	13.2	3.3	0.7	2.3
		0.031	K ⁺	20.3	5.6		3.9
		3.2×10 ⁻³	Ca ²⁺	196	5.75		4
		2.4×10 ⁻³	Mg ²⁺	260	3.5		2.4

Процессы упорядочены по типам мембран – сравниваются коммерческие ИОМ, селективные к однозарядным ионам; композитные и многослойные КОМ, а также процессы на основе ионного обмена и диффузии; НФ, модифицированные для использования в электромембранных процессах. Подробное описание составов и условий эксплуатации последних двух типов обсуждается в соответствующих подразделах далее.

1.2.3 Разработка новых моновалентно-ионселективных мембран и модифицирование коммерческих ионообменных мембран для разделения ионов

Несмотря на то, что мИОМ коммерчески доступны, эти специальные мембраны дороже, чем обычные ИОМ. С другой стороны, внутренняя логика науки стимулирует поиск новых, более эффективных мембран. Поэтому в литературе наблюдается всплеск интереса к разработке более эффективных мИОМ: на это направлены усилия десятков лабораторий в мире [111]. В данном пункте представлены некоторые из новых тенденций в развитии именно этого типа ИОМ для ЭД.

Модификация поверхности мембран является широко используемым методом улучшения их свойств и характеристик без существенного увеличения их стоимости. В частности, этот прием активно используется для улучшения обычных ИОМ, чтобы достичь высокой селективности при разделении компонентов раствора. В связи с этим в науке о мембранах большое внимание уделяется поиску путей модификации недорогих коммерческих ИОМ или созданию новых мембран со специальной структурой, позволяющей повысить селективную проницаемость для конкретных ионов [36,80,112]. В настоящее время для увеличения селективности используется ряд подходов, включая послойную модификацию, смешение полимеров, ковалентную сшивку, электронапыление, получение органо-неорганических композиционных материалов.

Наиболее очевидным способом модификации коммерческих ИОМ с целью повышения эффективности разделения ионов с разной величиной заряда

является нанесение тонкого модифицирующего слоя, содержащего фиксированные ионы с зарядом, противоположным заряду фиксированных ионов модифицируемой мембраны (мембраны-подложки) [37]. Более высокой селективности удастся достичь при использовании последовательного нанесения слоев с чередующимся знаком заряда фиксированных ионов. Этот метод в англоязычной литературе получил название «layer-by-layer deposition».

В недавней работе Zhao и соавт. сообщается [101], что применение композитной КОМ, полученной послойной модификацией (наилучший результат получен для 5.5 слоев), позволяет достичь высокой селективности при разделении пар $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ и $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ ($S_{\text{Li}^+/\text{M}^{2+}} = 8$ и 15 , соответственно). Использование гибридных мембран на основе поливинилового спирта, модифицированных одним катионным и двумя анионными слоями [106] позволяет достичь коэффициента селективного разделения для пары $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$, равного 5.2 . Этот результат сопоставим с достижениями в области НФ мембран, которые будут обсуждаться в следующем подразделе.

Количественно эффект послойной модификации КОМ может быть весьма значительным. Покрытие мембраны Nafion 115 плёнками полистиролсульфонат/полиаллиламин позволило повысить селективность разделения $\text{K}^+/\text{Mg}^{2+}$ с 1.8 (немодифицированная мембрана) до значений >1000 [113]. Аналогичный эффект впоследствии был воспроизведён на существенно более дешёвых алифатических полиамидных мембранах, что расширяет перспективы практического применения подхода [114]. Альтернативой многослойному нанесению, лишённой сопутствующего роста электрического сопротивления мембраны, служат мембраны с фиксированными цвиттерионными группами, одновременно несущими и отрицательный, и положительный заряд на одной боковой цепи (например, сочетание сульфогруппы и четвертичных аминогрупп). Такие мембраны демонстрируют высокую селективность (для $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+} - 7.4$ и выше) в пределах одного функционального слоя [163].

Симметричный по физической природе эффект зарегистрирован и для АОМ применительно к разделению пары ионов $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$. Формирование на поверхности АОМ отрицательно заряженного слоя за счет послойной адсорбции

полианион/поликатионных пар (например, полистиролсульфонат/полиаллиламин) электростатически отталкивает SO_4^{2-} сильнее, чем Cl^- , повышая моновалентную селективность транспорта аналогично случаю $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ на КОМ [115]. Того же результата удаётся достичь и прямым поверхностным сульфированием привитой АОМ без дополнительного слоя [116]. Показательно, что достигаемые значения селективности $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ для АОМ (обычно не превышающие 5–7) заметно уступают аналогичным показателям для катионообменных систем. Обычно эту асимметрию связывают с более делокализованным распределением заряда у SO_4^{2-} по сравнению с компактными гидратированными $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ [115,116].

Плотный слой полимера с низким фиксированным зарядом, нанесенный на поверхность мембраны, также может служить высоким барьером для многозарядных ионов с высокой степенью гидратации. Первые применения такого типа модификации ИОМ были направлены на повышение селективности переноса в отношении ионов Na^+ при получении поваренной соли из морской воды [31]. В качестве такого полимера-модификатора может быть применен полипиррол, имеющий чрезвычайно плотную и жесткую структуру [112]. Благодаря структуре и высокой гидрофобности поверхностный слой полипиррола обеспечивает значительную специфическую селективность двуслойной мембраны в отношении однозарядных ионов. Другим примером полимера для подобной модификации может быть полиэтиленимин, ПЭИ. Модификация АОМ слоем ПЭИ позволяет добиться сравнительно высокой селективности в отношении однозарядных ионов, хотя стабильность этого слоя во времени относительно низкая [117].

В литературе большое внимание уделяется повышению стабильности создаваемых структур, для чего используются довольно сложные конструкции. Так, Zhang и соавт. [118] на первом этапе на мембрану-подложку наносят ПЭИ и хитозан с помощью полидофамина с целью улучшения реакционной способности ее поверхности. Затем с помощью электроосаждения мембрану-подложку покрывают красителем реактивным синим 4, содержащим сульфонатные группы. Реактивный синий 4 реагирует с аминогруппами АОМ и гидроксильными группами хитозана с образованием прочных ковалентных

связей. Отрицательно заряженные сульфонатные группы служат для создания барьера для многозарядных анионов, обеспечивая таким образом селективную проницаемость в отношении однозарядных анионов.

Однако гораздо более сложной проблемой является разделение однозарядных ионов. Использование коммерческих ИОМ (и иногда даже специально разработанных лабораторных ИОМ [100,101]) не позволяет заметно снизить поток ионов натрия по сравнению с литием и, следовательно, коэффициент селективного разделения этих ионов часто не сильно отличается от единицы. С другой стороны, мембраны такого рода могут быть получены только благодаря эффекту сродства, выражающемуся в специфической селективности, в связи с этим они обсуждаются далее отдельно для случая ЛСМ.

Композитные полимерные и гибридные органические/неорганические мембраны с введенными материалами могут обладать высокой селективностью по отношению к литию (сорбенты, ионные жидкости, пористые неорганические добавки, и др.). В качестве такого материала может быть использована литий-проводящая стеклокерамика – керамический материал, применяемый в Li-ионных аккумуляторах. Hoshino [119] предложил использовать этот материал для приготовления мембран, селективно проницаемых для Li^+ и извлечения его из морской воды. В недавних работах Ounissi и соавт. [103,120] была получена литий-селективная композитная мембрана путем введением порошка литий-проводящей стеклокерамики вместе с неионогенным поверхностно-активным веществом (BRIJ76) в анионообменный полимер (смесь сополимера полиэпихлоргидрина и 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана; и аминополиэфирсульфона). При ЭД обессоливании смеси лития и натрия ($c_{\text{Na}^+} / c_{\text{Li}^+} = 10$, $c_{\text{tot}} = 2.2 \text{ g/L}$) мембрана демонстрирует очень высокую селективность в отношении лития ($S_{\text{Li}^+/\text{Na}^+} = 112$).

В работе Zhao и соавт. [102] предложена и исследована композитная сэндвич-мембрана, которая состоит из двух КОМ и ионной жидкости (ТБФ), заключенной между ними. Этот метод модификации мембран для увеличения селективности основан на том, что органическая фаза содержит носитель (органическую экстрагирующую молекулу), который избирательно связывается

с ионом целевого компонента. Эти частицы способны образовывать липофильные металлоорганические лиганды, которые затем диффузно или посредством электромиграции транспортируются через нанесенную органическую фазу. Наконец, ион высвобождается в принимающей фазе (рисунок 1.9). Высвобождение лития возможно благодаря использованию HCl высокой концентрации ($> 6 \text{ Н}$) в качестве принимающего раствора. Теоретически метод должен обладать чрезвычайно высокой селективностью, поскольку из всех катионов в перерабатываемом растворе (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) только Li^+ должен вступать во взаимодействие с подобными частицами и переноситься через селективный слой. Эксперименты показали [102], что в концентрате отсутствовали ионы K^+ , Ca^{2+} , а коэффициент селективного разделения Li^+ и Na^+ по нашим расчётам составил ≈ 10 .

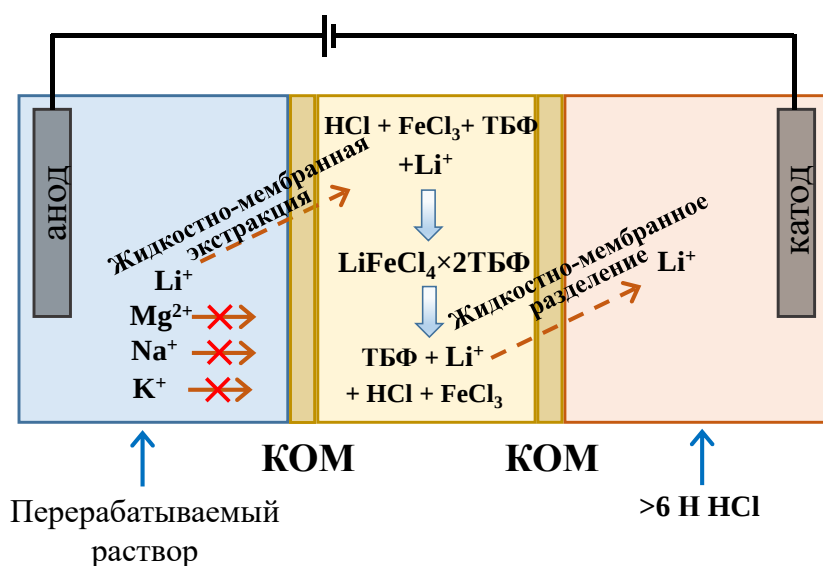


Рисунок 1.9 – Принципиальная схема процесса переноса лития в многослойной жидкостной мембране, используемой в ЭД [102]

Мембрана из вермикулитовых хлопьев, собранных в 2D слой, предложенная Razmjou и соавт. [121], демонстрировала селективность переноса Li^+ по сравнению с ионами Na^+ и K^+ равную 1.3 и 1.6, соответственно. А композитная мембрана, состоящая из нанолayers оксида графена с кристаллами ZIF-8, которые были собраны на подложке из анодированного оксида алюминия методом центрифугирования для получения сверхтонкого затравочного слоя, демонстрировала $S_{\text{Li}^+/\text{Na}^+}$ и $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+}$ 1.4 и 2.2, соответственно [122]. Sharma и соавт.

[104] предложили композитную КОМ из сульфированного полиэфиркетона, СПЭК, с добавлением оксида лития-марганца, легированного магнием. Оксид лития-марганца, легированный магнием, присутствующий в матрице СПЭК, позволяет ионам Li^+ селективно переноситься под действием ЭП. Экспериментально установлено, что поток лития через мембрану составляет 4.3 моль/(м²×ч), а $S_{\text{Li}^+/\text{Na}^+} = 2.2$ и $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = 3$.

1.2.4 Электродиализ с биполярными мембранами и электролиз с ионообменными мембранами при разделении ионов

БПЭД – еще одна технология, которую можно использовать в технологии извлечения лития из растворов [123]. Использование биполярных мембран позволяет безреагентно генерировать ионы H^+ и OH^- и получать литий в форме LiOH . Питающим раствором могут быть природные литийсодержащие рассолы. При этом конечный концентрат, кроме ионов Li^+ , будет также содержать ионы Na^+ и K^+ , которые присутствуют в природном рассоле [99]. Следует подчеркнуть, что поток лития при БПЭД, степень извлечения и чистота литиевого продукта, как и в случае С-ЭД, будут определяться характеристиками применяемых МИОМ. Присутствие конкурирующих катионов (Na^+ и K^+), как и в случае С-ЭД, закономерно снижает поток Li^+ и увеличивает удельное потребление энергии при производстве LiOH [99]. При этом, как обсуждалось выше [91], присутствие в перерабатываемом растворе ионов K^+ оказывает более негативный эффект по сравнению с Na^+ из-за более высокой подвижности ионов K^+ по сравнению с Na^+ ($S_{\text{Li}^+/\text{Na}^+} = 0.7$ и $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = 0.5$).

Значимым преимуществом БПЭД является возможность одновременного получения растворов кислот и оснований в разных камерах электродиализатора. Эта возможность может быть использована для получения из перерабатываемого раствора отдельных растворов, обогащенных ценными катионами и/или анионами. В частности, БПЭД может успешно применяться в разделении бора и лития [124]. Соединения бора используются для производства стекла и керамики, удобрений и т.д. Попадая в камеру, ограниченную монополярными КОМ и АОМ, литий переносится из перерабатываемого раствора (0.8 г В/л и 0.25

г Li/л) через КОМ и вступает во взаимодействие с ионами OH^- , генерируемыми биполярной мембраной. Бор, присутствующий в перерабатываемом растворе в форме борат-аниона, $\text{B}(\text{OH})_4^-$, в то же время переносится через АОМ и, вступая во взаимодействие с H^+ , генерируемыми другой биполярной мембраной, остается в камере в виде борной кислоты. Эффективность извлечения лития и бора составили 99 и 74%, соответственно [124].

Генерацию ионов H^+ и OH^- можно осуществлять не только с помощью биполярных мембран, но и с применением электродов. Наряду с БПЭД, ЭЛ с ИОМ также является экономически обоснованным процессом [125,126]. Литий можно селективно извлекать путем реализации трехстадийного процесса, описанного в [125]. На первой стадии из раствора удаляются ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} в форме осадков $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с помощью ионов OH^- , которые генерируются на катоде. На второй стадии после удаления ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} из раствора извлекается Na^+ путем получения из NaHCO_3 твердого осадка Na_2CO_3 с чистотой 99.5% (рисунок 1.10).

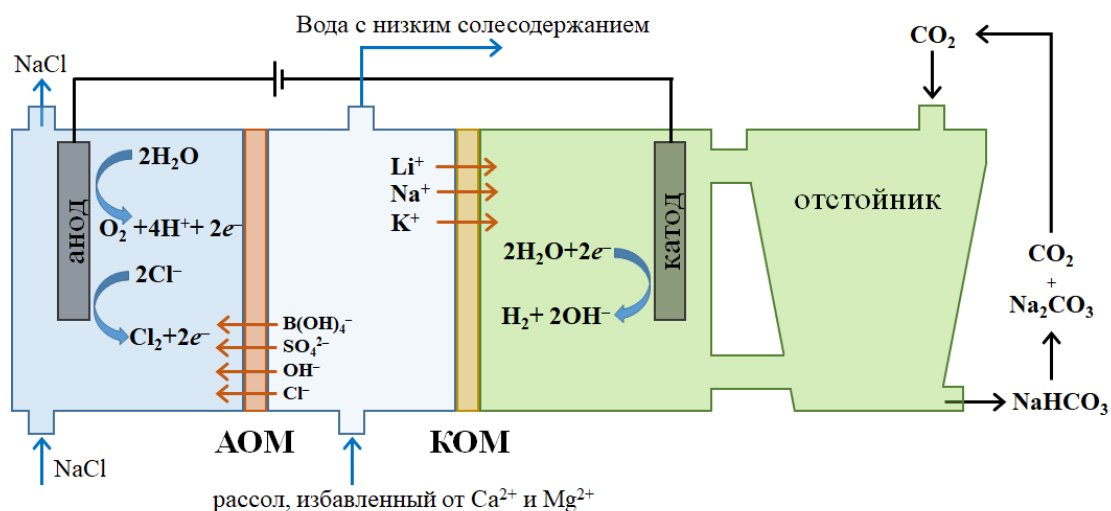


Рисунок 1.10 – Принципиальная схема второго этапа производства Li_2CO_3 : селективное извлечение ионов Na^+ из природных растворов методом ЭЛ [125]

Извлечение ионов Na^+ из смеси однозарядных ионов (Na^+ , Li^+ и K^+) возможно благодаря высоким числам переноса ионов Na^+ в мембране по сравнению с Li^+ и K^+ . Карбонат лития извлекается аналогичным образом на третьей ступени [125]. Перенос Na^+ через КОМ на стадии II действительно может

во много раз превосходить перенос Li^+ , если концентрация натрия существенно превосходит концентрацию лития в растворе, поступающем в мембранный электролизер ($\text{Na}^+ \sim 115$ г/л, $\text{K}^+ \sim 16$ г/л, $\text{Li}^+ \sim 1.3$ г/л [125]). Растворимость карбоната натрия составляет 47 г на 100 г H_2O при 50 °С, а карбоната лития – 1 г на 100 г H_2O при 50 °С.

Таким образом, описанные электромембранные процессы позволяют разделять не только одно- и многозарядные ионы, но также ионы одинакового заряда, в том числе выделять литий из смешанного раствора однозарядных катионов. Эти методы могут стать безреагентной альтернативой некоторым стадиям гидрометаллургического процесса получения лития из первичных и вторичных источников.

1.3 Селективный перенос ионов через фильтрационные мембраны под действием градиента давления или внешнего электрического поля

Обычно коммерческие мембраны для баромембранных процессов (ОО и НФ) позволяют существенно снизить концентрацию многозарядных ионов (например, Ca^{2+} и Mg^{2+}) в пермеате по сравнению с однозарядными ионами. Однако для отделения многозарядных ионов от однозарядных из всех баромембранных процессов пригодна только НФ, поскольку только в этом процессе не происходит значительного снижения концентрации однозарядных ионов в пермеате. В ОО концентрация всех ионов снижается на 90-99%. В случае широко используемых коммерческих НФ мембран, таких как NF-90, DL, DK и NF-270 (Sterlitech, США), задерживающая способность мембраны в отношении соли Mg^{2+} (солезадержание, $R_i = (c_i^f / c_i^p) \times 100\% = (1 - P_i)$) составляет 60.5% [127], 65%, 60% [128] и 70.4% [129], соответственно. По информации производителя, R_{MgSO_4} для мембран DL и DK может достигать 98 % и 96 %. При этом содержание однозарядных ионов в пермеате также снижается до 40-50 % и даже до 70% по сравнению с перерабатываемым раствором [130]. Таким образом, при использовании коммерческих мембран не всегда удается добиться существенного разделения ионов магния и лития. К тому же, в

получаемом растворе-продукте концентрация извлекаемого иона лития значительно ниже, чем в исходном растворе.

Эксперименты и расчеты показывают, что баромембранные методы эффективны для переработки вод с высоким солесодержанием (например, для переработки морских вод с солесодержанием около 35 г/л [2,131]), а ЭД чаще используется для переработки растворов с солесодержанием до 2.5–3.0 г/л, реже с солесодержанием до 15.0 г/л [131]. При этом ЭД имеет существенное преимущество, например, по сравнению с НФ: конкурирующие ионы из исходного раствора можно не только разделить, но и одновременно сконцентрировать.

Отсутствие на рынке эффективных НФ мембран для разделения одно- и двухзарядных ионов побуждает исследователей искать способы их модификации с целью увеличения их способности задерживать многозарядные ионы и пропускать однозарядные для получения продуктов высокой чистоты. Как и в случаях получения мИОМ, модифицирование поверхности слоями полимера, содержащего функциональные группы такого же знака заряда, что и разделяемые ионы, позволяет получать НФ мембраны с достаточно высокой селективностью в отношении однозарядных ионов.

Существуют и другие подходы, с помощью которых можно добиться высокой селективной проницаемости мембраны в отношении однозарядных ионов. Селективность активному поверхностному слою можно придать за счет его высокой степени сшивки. Это создает стерические затруднения для ионов со значительным радиусом гидратной оболочки, таких как многозарядные катионы (ситовой эффект [132]).

Ниже описано несколько способов эффективной модификации фильтрационных мембран, разработанных в последние годы для селективного переноса однозарядных катионов. Многие коммерческие пористые мембраны для ОО и НФ (например, изготовленные из полиэфиримида, полисульфона, полипиперазина и других полимеров) имеют отрицательно заряженные фиксированные группы (карбоксильные или сульфогруппы). Изменение знака заряда поверхностного слоя мембраны с отрицательного на положительный позволяет увеличить доннановское исключение катионов, особенно

двухзарядных, что приводит к увеличению селективности модифицированных мембран в отношении переноса однозарядных катионов [133].

Так, исследование влияния прививки ПЭИ с варьируемым молекулярным весом [133] к поверхности крупнопористой подложки позволило установить, что мембрана, обработанная ПЭИ с низкой молекулярной массой, превосходит по свойствам мембрану, обработанную ПЭИ с более высокой молекулярной массой (рисунок 1.11).

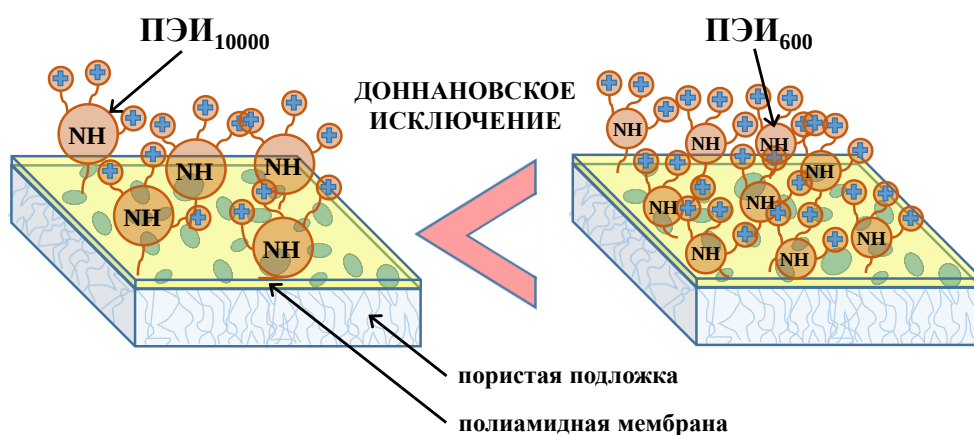


Рисунок 1.11 – Влияние молекулярного веса поверхностно привитого ПЭИ на селективность коммерческих мембран

Авторы [133] связывают это с тем, что в случае низкомолекулярного ПЭИ снижаются стерические затруднения для контакта этого полимера с поверхностью мембраны, что позволяет добиться более высокой плотности положительного заряда и более плотной структуры модификатора. Модификация поверхности мембраны наиболее привлекательным низкомолекулярным ПЭИ (молекулярная масса равна 600) позволила достичь сравнительно высокой селективности разделения смеси, содержащей ионы лития и магния ($S_{Li^+/Mg^{2+}} \approx 8.0$), и относительно высоких потоков лития через мембрану (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Эффективность НФ мембран с модифицированным положительно заряженным активным слоем при разделении Li^+ и Mg^{2+}

Название мембраны и условия эксперимента	Конкурирующие ионы	c_i^f , г/л	$c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+}$ массовое отношение	Соле-задержание , R_i , %	$S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$	Удельная производительность по пермеату, f , л/(м ² ×ч)	Плотность потока ионов*, j_i , моль/(м ² ×ч)
MWCNTs-OH/PIP, 4 бара [135]	Li^+ Mg^{2+}	0.022 0.470	20	20 97	25.0	34.0	7.1×10^{-4} 1.7×10^{-4}
PES UF/GO-doped, 3 бара [136]	Li^+ Mg^{2+}	0.023 0.470	20	20.9 95.1	16.0	33.6	4.8×10^{-3} 1.7×10^{-3}
PES-MWCNTs-COOK/ PEI-TMC, 3 бара [137]	Li^+ Mg^{2+}	0.022 0.470	20	11.5 98.5	60.0	34.5	4.2×10^{-4} 4.0×10^{-3}
SP _E -PEI600, 6 бар [133]	Li^+ Mg^{2+}	3.3×10^{-3} 0.5	150	22.5 90.5	8.0	24.2 32.5	0.053** 0.380**
PEI/TMC/CNC-COOH, 8 бар [138]	Li^+ Mg^{2+}	8.2×10^{-3} 0.5	60	11.6 95.6	5.8	27.2	— —
PA-B2-E3, 10 бар [134]	Li^+ Mg^{2+}	0.1 2.4	24	15.1 91.9	12.7	6.0	2.0×10^{-3} 1.3×10^{-3}
PDA-PEI DK, 6 бар [129]	Li^+ Mg^{2+}	0.4 11.6	30	16.0 98.6	60.0	21.3	— —
DAIB, 6 бар [139]	Li^+ Mg^{2+}	0.082 2.5	30	55.6 95.8	11.1	64.8	0.70*** 0.56***
QEDTP NF, 6 бар [128]	Li^+ Mg^{2+}	4.0×10^{-3} 0.5	120	31 95.6	15.6	126.9	7.0×10^{-4} 1.5×10^{-3}

* Расчет потоков лития и магния через мембраны проведен с использованием опубликованных данных

** Наши результаты расчета потоков лития и магния через мембрану сделаны с использованием дополнительных данных, любезно предоставленных авторами [133].

*** Значения потоков лития и магния приведены авторами [139], проверить их по опубликованным данным не удалось.

Другой способ увеличения селективности разделения конкурирующих ионов – формирование условий для специфических взаимодействий одного из них (или группы ионов в растворе) с мембраной. Установлено, что НФ мембраны, модифицированные положительно заряженными молекулами ПЭИ, после контакта с отрицательно заряженными молекулами ЭДТА демонстрируют увеличение селективности [134]. Даже небольшая концентрация ЭДТА (2-3% масс.) приводит к увеличению степени задержания Mg^{2+} примерно на 30 %, что, вероятно, связано с адсорбцией Mg^{2+} поверхностью, модифицированной ЭДТА.

Кроме хороших разделительных свойств мембраны важна также ее высокая удельная производительность по пермеату, т.к. иначе вместе с селективностью вырастут и энергозатраты. В работе Zhang и соавт. [135] описан способ модификации коммерческой мембраны для ультрафильтрации из полиэфирсульфона, которая была модифицирована многослойными УНТ, обработанными пиперазином. После введения УНТ гидравлическая проницаемость модифицированной мембраны увеличилась (составила 14.0 л/(м²×ч×бар)), при этом солезадержание $MgCl_2$ было увеличено с 94.2% до 96.9%. По нашим оценкам, коэффициент селективного разделения ионов Li^+/Mg^{2+} составил около 25.

Введение УНТ в качестве связующего агента для последующего прививания пиперазина было также испытано исследователями под руководством проф. Ni [137]. Введение многослойных УНТ, функционализированных ПЭИ, в коммерческую мембрану подложку позволило добиться высокой селективности в отношении лития ($S_{Li^+/Mg^{2+}} = 60$) [137], при этом коэффициенты солезадержания для магния и лития достигали 98.5 % и 11.5 %, соответственно. Таким образом, основной эффект в увеличении коэффициента селективности в отношении однозарядных катионов достигается за счет смены заряда поверхности коммерческой мембраны с отрицательного на положительный благодаря наличию аммониевых оснований в составе модифицирующего полимера. При этом УНТ необходимы для обеспечения высокой гидравлической

проницаемости мембран в отношении переноса воды (около 11.5 л/(м²×ч×бар) для модифицированной мембраны).

Высокой проницаемости мембран можно добиться также путем формирования нанокристаллов карбоксилированной целлюлозы в модифицирующем слое. Guo и соавт. [138] разработали и исследовали композитную трехслойную мембрану на основе мембраны-подложки из полиэфирсульфона, покрытой отрицательно заряженным слоем нанокристаллов карбоксилированной целлюлозы и положительно заряженным полиамидным слоем. Благодаря двуслойной структуре была достигнута высокая разница в задерживающей способности для Mg²⁺ и Li⁺ в модельном растворе с высоким массовым отношением Li⁺/Mg²⁺. При этом благодаря тонкому слою полиамида удалось добиться достаточно высокой удельной производительности по пермеату, равной 3.4 л/(м²×ч×бар).

Выдающихся результатов в разделении Li⁺/Mg²⁺ удалось добиться при модификации коммерческой НФ мембраны путем самополимеризации ПДА с последующей прививкой ПЭИ с аминогруппами на поверхности мембраны [129]. Благодаря такой модификации обеспечивался высокий коэффициент селективного разделения ($S_{Li^+/Mg^{2+}} = 60$) при достаточно высоком значении удельной производительности по пермеату (3.4 л/(м²×ч×бар)). Поток лития через мембрану более чем в пять раз превышал поток магния.

Модификация коммерческой полиамидной НФ мембраны с использованием бис-четвертичной соли аммония позволила добиться пористой структуры модифицирующего слоя (QEDTP NF) с низким гидравлическим сопротивлением [128]. Мембрана проявляет как высокую удельную производительность по пермеату (21.1 л/(м²×ч×бар)), так и высокое солезадержание в отношении MgCl₂ ($R_{MgCl_2} = 95.6\%$) при испытании в рассоле с $c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+} = 120$.

Таким образом, основные тенденции в совершенствовании НФ мембран для селективного извлечения лития связаны как с увеличением степени задержания ионов магния, так и с увеличением потока воды, так как их коммерческие аналоги ограничены хорошо известным компромиссом между

производительностью и селективностью: мембрана с высокой проницаемостью обычно имеет низкую селективность и наоборот [4].

Однако стоит отметить, что несмотря на то, что описанные модифицированные фильтрующие мембраны в основном проявляют высокую степень солезадержания в отношении MgCl_2 , а также высокий коэффициент селективного разделения ионов, поток ионов Mg^{2+} через мембрану остается значительным и часто сопоставим с потоком извлекаемых ионов Li^+ или даже превосходит его в силу высокого значения отношения $c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+}$ (таблица 1.1). Двухступенчатое разделение смеси лития и магния ($c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+} = 50$, $c_{\text{tot}} = 25.5$ г/л) [139] с использованием положительно заряженной мембраны позволило снизить соотношение $c_{\text{Mg}^{2+}} / c_{\text{Li}^+}$ с 50 до 8.75 в первом цикле НФ, и до 0.85 в результате второго цикла. Однако увеличение циклов фильтрации приводит к высоким потерям целевого продукта – ионов Li^+ .

Попытки разделять более сложные смеси (содержащие более двух конкурирующих ионов) менее успешны. Коэффициент селективного разделения тех же Li^+ и Mg^{2+} в присутствии Na^+ и Ca^{2+} снижается с 25 до 4 [135]. При этом следует отметить, что такие мембраны не проявляют специфической селективности в смеси однозарядных ионов. Помимо Li^+ , они одинаково хорошо пропускают Na^+ и K^+ , присутствующих в превосходящих концентрациях в природных рассолах.

В таблице 1.2 представлены достижения НФ в области извлечения лития. Стоит отметить, что в некоторых случаях потоки лития и магния через мембрану оценивались по данным, представленным в статьях, и могут иметь весьма приближенный характер. Для расчета потоков ионов использовались значения объемного потока воды (производительности по пермеату), концентрации соответствующих ионов в пермеате и время эксперимента.

Несмотря на высокую селективность некоторых НФ мембран, описанных в данном разделе, плотность потока ионов лития через них сравнительно невысокая. В основном она варьируется в диапазоне 10^{-4} – 10^{-3} моль/($\text{м}^2 \times \text{ч}$) в случае модифицированных мембран. Исключение представляет мембрана $\text{SP}_E\text{-PEI}_{600}$ [133], для которой при очень низкой

концентрации Li^+ в питающем растворе (3.3×10^{-3} г/л) получен сравнительно высокий поток (0.053 моль/ $(\text{м}^2 \times \text{ч})$). Авторы работы [139] также сообщают об относительно высоком потоке Li^+ через мембрану DAIB (0.7 моль/ $(\text{м}^2 \times \text{ч})$ при концентрации этого иона в питающем растворе 0.082 г/л), однако независимо пересчитать представленные авторами результаты не оказалось возможным.

1.4 Мембраны со специфической селективностью для селективного извлечения лития

Как уже упоминалось ранее, разделение смеси однозарядных ионов наиболее актуальная задача как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Среди известных механизмов селективного разделения ионов только термодинамический механизм (эффект сродства) в полной мере может обеспечить этот процесс. В связи с этим на практике на данном этапе часто прибегают к использованию реагентного осаждения, хелатированию и жидкостной экстракции селективными экстрагентами (например, краун-эфирами, каликс[4]аренами) и др. Сорбция на селективных ионообменных смолах и молекулярных ситах, например, титан- и марганецсодержащих неорганических сорбентах [140], признана одним из наиболее готовых к коммерциализации процессов для избирательного извлечения и концентрирования ионов лития из рассолов [141]. Все перечисленные методы, при всём различии аппаратного оформления, реализуют один и тот же принцип – специфическое координационное взаимодействие целевого иона с функциональной группой сорбента/экстрагента/осадителя.

Перенос этого же принципа непосредственно в структуру мембраны путём введения комплексообразующих фиксированных групп позволяет совместить высокую специфическую селективность, характерную для реагентных методов, с непрерывностью и меньшей реагентной нагрузкой, присущими мембранным процессам.

1.4.1 Классификация литий-селективных мембран

Литий-селективная мембрана (ЛСМ) – это перспективная технология, направленная на эффективное извлечение лития из первичных источников, таких как рассолы, морская вода и литийсодержащие минералы. Технология ЛСМ объединяет преимущества сорбционных методов экстракции лития, получивших наибольшее развитие, с мембранными процессами, такими как С-ЭД и НФ. ЛСМ обычно проектируются таким образом, чтобы пропускать ионы Li^+ , одновременно задерживая другие ионы, такие как натрий, калий, магний и кальций. Эта селективность достигается благодаря свойствам мембранного материала, который может включать полимерные, керамические или композитные структуры, проявляющие специфические взаимодействия исключительно с ионами лития.

Взрывной рост числа различных вариантов ЛСМ в последние 5 лет, разрабатываемых учеными по всему миру, в первую очередь, требует их точной классификации для каталогизации, а также соотнесения свойств вновь создаваемых образцов со свойствами их «собратьев» из той же группы/подгруппы [20]. В настоящее время в литературе принято различать ЛСМ в зависимости от способов и материалов, из которых они изготовлены, среди которых наибольшее распространение получили импринтированные мембраны (ИИМ) (с англ. ion-imprinted membranes, IIMs), ионно-ситовые мембраны (ИСМ) (с англ. ion sieve membranes, ISMs) и жидкостные мембраны (ЖМ) (с англ. liquid membranes, LMs) (**рисунок 1.12**).

Видимо, наибольший прогресс в разработке ЛСМ достигнут в случае ИСМ. По данным базы данных Scopus с 2000 года по настоящее время количество статей относительно ИСМ более чем в 2 раза превосходит количество статей, посвященных любому другому типу ЛСМ. По структуре ИСМ представляют собой композитные материалы с микропористыми каналами. Как следует из названия этого типа мембран основной принцип разделения ионов состоит в разделении на основе ситового эффекта, когда однозарядные ионы частично или полностью дегидратируются и переносятся через мембрану [142]. В этом направлении для создания подобных мембран

активно исследуется применение таких кристаллических материалов, как MOF, COF, POC, HOF и POM, создающие двух- и трехмерные устойчивые пористые структуры, проницаемые для ионов. [126,143]. Наибольшее распространение среди перечисленных кристаллических материалов получили MOFs и COFs. В настоящее время для управления потоком ионов используется передовые стратегии конструирования структур MOF-on-MOF и COF-on-MOF [144,145]. Еще одна заслуживающая внимания стратегия включает изготовление ориентированного MOF на основе UiO-67 с преимущественным направлением роста вдоль плоскости [146]. Этот подход в первую очередь решает проблему снижения потока целевого иона Li^+ при повышении селективности мембраны.

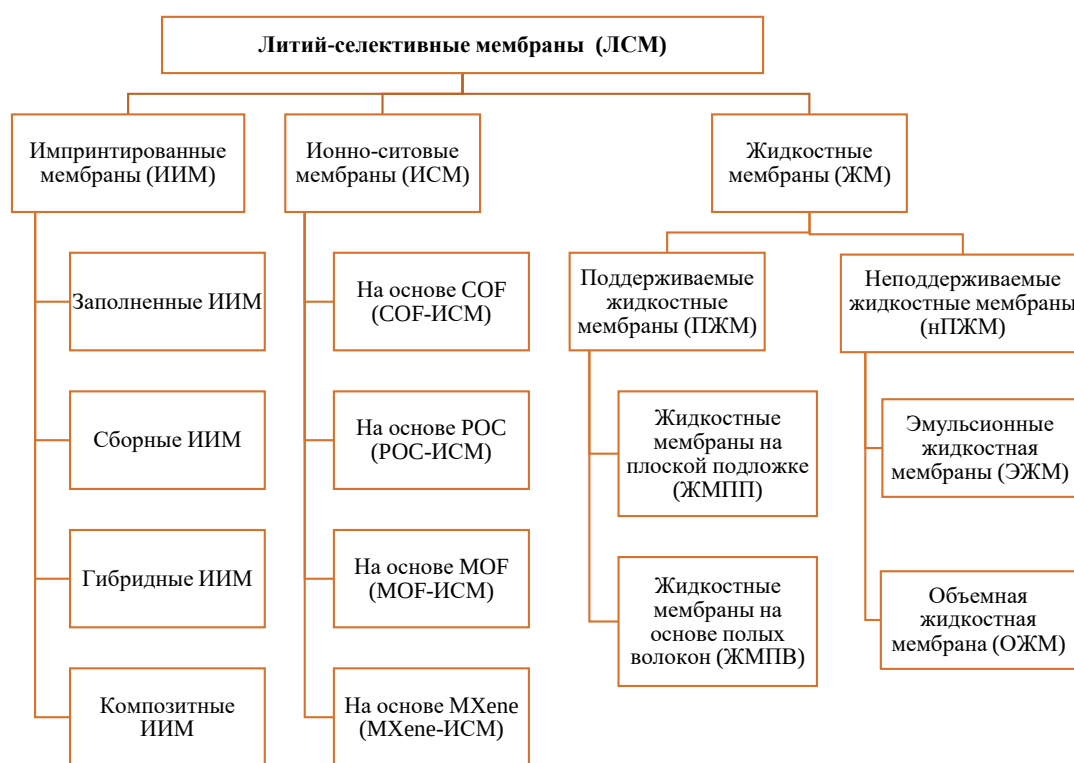


Рисунок 1.12 – Типы литий-селективных мембран

Создание специально подобранных структур внутри MOF для повышения селективности мембран по отношению к одновалентным ионам также имеет большое значение. В исследовании группы проф. Ху [142] продемонстрирована технология производства мембран, в которых краун-эфиры *in situ* выращены и идеально локализованы внутри структуры MOF

UiO-66. Аналогичные гибридные архитектуры, такие как структуры MOF- in-COF [147], также были описаны для газоразделительных мембран. Эти материалы демонстрируют высокую проницаемость и селективность благодаря образованию доменов MOF в виде цепочек элементарных ячеек, встроенных в одномерные каналы двумерных COF.

Хотя РОС известны в литературе уже давно (примерно с 1970-х годов), они представляют собой относительно новый класс кристаллических материалов, активно изучаемых для селективного разделения ионов. Первая углеводородная ячейка с C–C остовом была описана в 1977 году [143]. В настоящее время активно синтезируются и изучаются РОС со смешанным остовом из C–C и C–N связей. Для селективного разделения ионов, и особенно для извлечения лития, РОС могут быть собраны послойно на поверхности подложки [148]. Они могут располагаться как в кристаллическом, так и в аморфном твердом состоянии посредством нековалентных взаимодействий. Их уникальные свойства позволяют даже переключать пористость в ответ на определенные химические триггеры [149], что может быть использовано для точной настройки размера пор для целевых применений. Примечательно, что тонкие мембраны на основе РОС обладают большим потенциалом не только для селективной экстракции ионов, но и для использования в ЛИА, системах доставки лекарств, датчиках и т.д. [150,151].

Другой эффективный подход к изготовлению ИСМ включает использование прекурсоров или порошков ион-ситовых адсорбентов [152]. Для этого класса материалов были описаны различные конструкции мембран, в том числе на основе литий-проводящей стеклокерамики [120], впервые предложенной Т. Hoshino [119], а также λ – MnO_2 [153] или α – Al_2O_3 [154] и т.д. Эти мембраны обычно формируются либо путем включения литий-селективного агента в объем мембраны, либо путем его нанесения на поверхность. В обоих случаях скорость переноса лития ограничивается проницаемостью проводящих каналов, образованных селективным агентом в полимерной матрице, или толщиной функционального слоя.

В последние годы ситовые структуры на основе MXene привлекли значительное внимание при разработке ИСМ [155]. MXene – это двумерные

материалы, представляющие собой карбиды или нитриды переходных металлов. В их структуре слои атомов переходных металлов (М) чередуются со слоями атомов углерода или азота (Х). Впервые они были исследованы в работе Naguib и др. [156], в которой сообщилось о простом методе получения Ti_2AlC , Ta_4AlC_3 , $(Ti_{0.5},Nb_{0.5})_2AlC$, $(V_{0.5},Cr_{0.5})_3AlC_2$, и Ti_3AlCN путем погружения их порошков в плавиковую кислоту. В настоящее время полимерные мембраны на основе MXene активно разрабатываются с использованием различных методов. Среди них наиболее часто используются вакуумная фильтрация, капельное нанесение и горячее прессование [157]. Широкий спектр методов модификации полимерных мембран частицами MXene позволяет разрабатывать передовые стратегии для повышения проводимости, улучшения селективности и термической стабильности полимерных мембран. Более подробная информация о достижениях в области структурных особенностей и свойств мембран на основе MOF, COF и POC, а также о механизмах ионного переноса, определяющих их характеристики, содержится в недавних обзорных работах [157,158].

Синтез ИИМ основан на использовании ион-импринтированных полимеров, которые получают путем взаимодействия функциональных мономеров, ионов-шаблонов и сшивающих агентов. Этот процесс приводит к образованию специфических участков распознавания для целевых ионов, таких как литий. Затем ион-шаблон должен быть удален из структуры полимера, чтобы получить зазор, равный размеру целевого иона. Эффективность удаления шаблона и целостность структуры импринтированного полимера после процедуры удаления определяют производительность и эффективность итоговой мембраны. По мнению S. Zavaahir [159] среди ИИМ можно выделить четыре основные категории: заполненные ИИМ, свободные ИИМ, гибридные ИИМ и композитные ИИМ, в зависимости от метода синтеза и состава.

Развитие ИИМ началось с концепции молекулярно-импринтированных полимеров (ИИП) которые, начиная с новаторской работы Wulff [160], неуклонно привлекали внимание в области селективного извлечения частиц и расширились до различных методов и применений. Принципы, лежащие в их

основе, впоследствии послужили основой для создания ионно-импринтированных полимеров. Ионно-импринтированная смола, синтезированная путем сшивания поли(4-винилпиридина), например, в присутствии различных шаблонов ионов металлов – Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Hg^{2+} , как в одной из первых работ [161]. Недавно был разработан ряд ИИП для селективной экстракции различных ионных компонентов, таких как Mn (II) , Ni(II) , Co(II) , Cd(II) , Cu и ряд других. На основе этих материалов были изготовлены ИИМ в виде тонких пленок или слоев, часто поддерживаемых пористым материалом, которые обеспечивают селективный транспорт ионов.

ИИМ привлекли значительное внимание после пика прикладного интереса к извлечению лития из рассолов, в основном из-за особой сложности отделения ионов лития от сосуществующих одновалентных ионов Na^+ и K^+ , которые присутствуют в избытке. Селективность по отношению к ионам Li^+ обычно достигается путем введения хелатирующих агентов, таких как 12-краун-4-эфир, который также широко используется при изготовлении другого типа ЛСМ – ЖМ [162]. Кроме того, модифицированные краун-эфиры [163], калекс [4]арен [164] и другие макроциклические соединения также могут выступать в качестве хелатирующих агентов.

ЖМ представляют собой относительно перспективный метод разделения для извлечения лития, несмотря на то, что он был впервые запатентован еще в 1968 году Li [165]. По сути, этот тип мембраны можно рассматривать как развитие традиционной технологии жидкостно-жидкостной экстракции [162]. В технологии используется органические растворители, содержащие экстрагенты, которые избирательно связываются с целевыми ионами лития. Эти экстрагенты образуют липофильные металлоорганические комплексы с ионами лития, которые диффундируют из обрабатываемого раствора в фазу органического растворителя. Далее следует обратная экстракция лития в водный раствор и последующая регенерация экстрагента. Теоретически метод обеспечивает чрезвычайно высокую селективность, поскольку среди всех катионов, присутствующих в природных водах (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), только Li^+ должен образовывать такие комплексы и переноситься через селективный слой жидкости.

Согласно исследованию уровня готовности технологий прямого извлечения лития, проведенному немецкой компанией Extantia в 2023 году, сорбционные, ионообменные, экстракционные, электро- /мембранные и электрохимические технологии обладают наибольшим потенциалом для быстрой коммерциализации [141]. Однако экстракция растворителями сталкивается с рядом проблем, ограничивающих ее масштабируемость, включая использование больших объемов растворителей и экстрагентов, высокие затраты на рабочую силу и необходимость квалифицированного персонала. Внедрение технологии в виде ЖМ помогает смягчить эти ограничения и одновременно улучшает ионный перенос. В этой конфигурации мембрана, пропитанная жидким экстрагентом, функционирует как органическая фаза или служит в качестве разделителя среды. ЖМ обычно классифицируются на поддерживаемые жидкостные мембраны (ПЖМ) и неподдерживаемые жидкостные мембраны (нПЖМ) последние включают эмульсионные жидкостные мембраны (ЭЖМ) и объемные жидкостные мембраны, ОЖМ.

В ЖМ разделение происходит на поверхности мембраны. В нПЖМ разделение происходит в объемной фазе, либо в эмульсии ЭЖМ [166], либо в экстракционном слое, расположенном между двумя микропористыми мембранами, образуя структуру ОЖМ [193]. Структура ОЖМ особенно интересна, поскольку транспорт ионов происходит не только путем диффузии, но и посредством электромиграции. Ионы транспортируются через мембрану на другую сторону, в поток или слой, содержащий органический растворитель с экстрагентом. Обратная экстракция и регенерация экстрагента могут происходить одновременно в одной и той же системе [102]. Ионы лития, содержащиеся в лигандах, диффундируют к другой мембране, образуя объем или слой, содержащий органический растворитель. Однако ОЖМ также имеют ограничения: они обладают относительно небольшой площадью поверхности раздела фаз, а высокое сопротивление микропористых мембран, используемых в их конструкции, ограничивает их эффективность и масштабируемость по сравнению с ПЖМ.

В совокупности достижения в области литий-ионных материалов отражают непрерывное совершенствование стратегий, направленных на достижение высокой селективности по литию, стабильности и масштабируемости.

1.4.2 Анализ производительности и селективности разделения ионов с использованием литий-селективных мембран

Анализ показал, что ЛСМ должны сочетать в себе такие преимущества, как высокая селективность к ионам лития, высокая удельная производительность (поток ионов) и степень извлечения ионов, энергоэффективность и непрерывность работы по сравнению с традиционными методами, а также экологичность за счет снижения потребности в реагентах. К сожалению, на практике перечисленные параметры часто невозможно сочетать из-за их противодействующего характера поведения, что выражается в известном эффекте компромисса: увеличение производительности ведет к снижению селективности, а повышение степени извлечения ведет к снижению энергоэффективности и наоборот. В связи с этим, в литературе чаще всего можно найти примеры реализации и испытания лабораторных образцов ЛСМ, отвечающих одному-двум параметрам их устойчивого развития, но редко сочетающих все положительные характеристики.

В **таблице 1.3** приведены результаты, собранные из недавних авторских работ, предлагающих и испытывающих различные структуры и составы ЛСМ. Стоит отметить, что представленные результаты получены авторами в разных условиях (концентрация целевого и сосуществующих ионов, тип ячейки, движущая сила и др.). Большая часть представленных характеристик, необходимых для проведения технико-экономического анализа, отсутствует в явном виде в оригинальных статьях и поэтому рассчитана на основе результатов, опубликованных их авторами.

Таблица 1.3 – Эффективность извлечения лития с использованием различных типов ЛСМ

Мембрана	Тип мембраны	Питающий раствор	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Сосуществующий катион, C ⁿ⁺	$j_{C^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/C^{n+}}$
Импринтированные мембраны							
TiO ₂ /PVDF-12C4E [167]	Композитные ИИМ	0.1 г/л Li ⁺ , 0.1 г/л Na ⁺ , 0.1 г/л K ⁺ , 0.1 г/л Mg ²⁺ , 0.1 г/л Ca ²⁺	ячейка Н-типа (диффузия), 1.1×10 ⁻⁴ м ² 2 ч	0.03	Na ⁺	0.16	0.06
					K ⁺	0.045	0.13
					Mg ²⁺	0.036	0.25
					Ca ²⁺	0.085	0.06
Sf-sg-AB12C4 [168]	Композитные ИИМ	3.5 г/л Li ⁺ , 11.5 г/л Na ⁺ , 19.55 г/л K ⁺ , 12.1 г/л Mg ²⁺	ЭД ячейка, 2 В, 3.1×10 ⁻⁴ м ² 2 ч	—	Na ⁺	—	0.027
					K ⁺	—	0.023
					Mg ²⁺	—	0.03
					Ca ²⁺	—	0.021
PDMS-PDA-calix [4] arene [164]	Композитные ИИМ	0.2 г/л Li ⁺ , 0.2 г/л Na ⁺ , 0.2 г/л K ⁺ , 0.2 г/л Rb ⁺	Диффузионная ячейка, 0.5×10 ⁻⁴ м ² 3 ч	0.5	Na ⁺	0.36	0.4
					K ⁺	0.23	0.38
					Rb ⁺	0.11	0.35
M-co-0.50 [105]	Композитные ИИМ	0.35 г/л Li ⁺ , 1.96 г/л K ⁺ , 1.2 г/л Mg ²⁺	4 камерная ЭД ячейка, 50 А/м ² , 2.0×10 ⁻³ м ² , 1 ч	0.33	K ⁺	1.1	0.3
					Mg ²⁺	0.15	2.2
CA/CS-12C4E [169]	Композитные ИИМ	0.1 г/л Li ⁺ , 0.1 г/л Na ⁺ , 0.1 г/л K ⁺ , 0.1 г/л Mg ²⁺ , 0.1 г/л Ca ²⁺	ячейка Н-типа (диффузия), 2.5×10 ⁻⁴ м ² 4 ч	0.014	Na ⁺	0.03	0.16
					K ⁺	0.02	0.15
					Mg ²⁺	0.04	0.1
					Ca ²⁺	0.03	0.08

Продолжение таблицы 1.3

Мембрана	Тип мембраны	Питающий раствор	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Сосуществующий катион, C ⁿ⁺	$j_{C^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/C^{n+}}$
Импринтированные мембраны							
PVDF- 2AM12C4 [163]	Композитные ИИМ	0.1 г/л Li ⁺ , 0.1 г/л Mg ²⁺	ячейка Н-типа (диффузия), 1.5×10 ⁻⁴ м ² 3 ч	1.67	Mg ²⁺	0.09	5.3
Ионно-ситовые мембраны							
α-Al ₂ O ₃ /MLG [170]	другое	0.027 г/л Li ⁺ , 10.8 г/л Na ⁺ , 0.435 г/л K ⁺ , 1.33 г/л Mg ²⁺ , 0.364 г/л Ca ²⁺ , 0.007 г/л Ni ²⁺ , 0.01 г/л Co ²⁺	ячейка Н-типа, – 1.5 В, 2.1×10 ⁻⁵ м ² , 72 ч (3 × 24 ч)	7.1	Na ⁺	0.26	3260
2:1 [BMIM][AlCl ₄]- MOF TFN [171]	MOFs-ИСМ	0.8 г/л Li ⁺ , 1.27 г/л Mn ²⁺ , 1.05 г/л Co ²⁺ , 3.42 г/л Ni ²⁺ , 0.03 г/л Cu ²⁺ , 0.04 г/л Fe ³⁺ , 0.05 г/л Al ³⁺	ячейка для НФ, 2.5 бар, 0.9×10 ⁻³ м ²	–	Mn ²⁺	–	8.9
					Co ²⁺	–	9.9
					Ni ²⁺	–	10.1
VmMS-1 [172]	Vermiculite-ИСМ	1.4 г/л Li ⁺ , 4.6 г/л Na ⁺ , 7.8 г/л K ⁺ , 4.9 г/л Mg ²⁺	ЭД ячейка, 200 А/м ² , 3×10 ⁻⁵ м ² , 1 ч	1.3	Na ⁺	0.09	14.9
					K ⁺	0.07	19.1
					Mg ²⁺	0.05	23.8

Продолжение таблицы 1.3

Мембрана	Тип мембраны	Питающий раствор	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Сосуществующий катион, C ⁿ⁺	$j_{C^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/C^{n+}}$
Ионно-ситовые мембраны							
СТА-S-60 [173]	MOFs-ИСМ	0.69 г/л Li ⁺ , 2.3 г/л Na ⁺	ячейка Н-типа, –1.0 - +1.0 В, 0.96×10 ^{–3} м ² , 100 с	1.0×10 ^{–11}	Na ⁺	–	1.2
ГО-мембрана [174]	другое	3.5 г/л Li ⁺ , 11.5 г/л Na ⁺ , 19.5 г/л K ⁺ , 12.1 г/л Mg ²⁺	ячейка Н-типа, 1 В, 0.5 ч	0.005	Na ⁺	0.016	0.28
					K ⁺	0.017	0.27
ЛСМ [103]	другое	0.2 г/л Li ⁺ , 2.0 г/л Na ⁺	4 камерная ЭД ячейка, 5 А/м ² , 0.4×10 ^{–3} м ² , 4 ч	0.087	Na ⁺	2.35×10 ^{–3}	112
Ti ₃ C ₂ T _x -PSS [175]	MXene-ИСМ	1.4 г/л Li ⁺ , 4.6 г/л Na ⁺ , 7.82 г/л K ⁺ , 4.9 г/л Mg ²⁺	ячейка U-типа, 75 ч	0.01	Na ⁺	0.001	10
				0.5	K ⁺	0.04	12
				0.4	Mg ²⁺	0.016	25
Ti ₃ C ₂ T _x [176]	MXene-ИСМ	1.4 г/л Li ⁺	ячейка U-типа, 0.8×10 ^{–3} м ² , 24 ч	0.01	–	–	–
ЛСМ [18]	другое	0.1 г/л Li ⁺ , 4.0 г/л Na ⁺	диффузионная диализная и кросс- ионная диализная ячейки 0.78×10 ^{–4} м ² , 24 ч	0.045	Na ⁺	9.7×10 ^{–5}	5543
				0.098	Na ⁺	1.3×10 ^{–3}	931

Продолжение таблицы 1.3

Мембрана	Тип мембраны	Питающий раствор	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Сосуществующий катион, C ⁿ⁺	$j_{C^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/C^{n+}}$
Ионно-ситовые мембраны							
3D UiO-66-COOH [177]	MOFs-ИСМ	0.7 г/л Li ⁺ , 2.4 г/л Mg ²⁺	ячейка Н-типа, 1.0 В, 2 мин	—	Na ⁺	—	0.24
					K ⁺	—	0.18
					Mg ²⁺	—	136.5
CEM/LiCo _{0.5} Mn _{1.5} O ₄ [100]	другое	13.9 г/л Li ⁺ , 1.35 г/л Na ⁺	ЭЛ ячейка, 5 В, 3 ч	8.96	Na ⁺	0.28	0.95
NC-4 [104]	другое	0.5 г/л Li ⁺ , 0.5 г/л Mg ²⁺ , 0.5 г/л K ⁺ , 0.5 г/л Na ⁺	4 камерная ЭД ячейка, 2 парных камеры, 2 В/ячейка, 0.0066 м ² , 2 ч	4.32	Na ⁺	0.6	2.2
					K ⁺	0.25	3
					Mg ²⁺	0.25	4.8
HSO ₃ -UiO-66-0.6@PVC [178]	MOFs-ИСМ	0.28 г/л Li ⁺ , 2.18 г/л Na ⁺ , 0.76 г/л K ⁺ , 108.5 г/л Mg ²⁺	2-камерная ячейка (диффузия), 0.5×10 ⁻³ м ² , 60 ч	2.8×10 ⁻⁵	Na ⁺	0.8×10 ⁻⁴	0.8
					K ⁺	2.2×10 ⁻⁵	0.6
					Mg ²⁺	0.7×10 ⁻³	4.7
Жидкостные мембраны							
14C4PI(TBP-NaNTf ₂) [179]	ЖМПВ	0.7 г/л Li ⁺ , 2.4 г/л Mg ²⁺	мембранный контактор, 1.4×10 ⁻³ м ² , 120 ч	0.18	Mg ²⁺	0.017	15.8

Продолжение таблицы 1.3

Мембрана	Тип мембраны	Питающий раствор	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Сосуществующий катион, C ⁿ⁺	$j_{C^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/C^{n+}}$
EVAL/SPEEK-NW [180]	ЖМПП	6.25 г/л Li ⁺ , 97.2 г/л Mg ²⁺	диффузионная ячейка, 5 парных камер, 0.033 м ² , 11 ч	0.83	Mg ²⁺	< 0.8×10 ⁻²	> 460
PI@14C4 [181]	ЖМПП	0.7 г/л Li ⁺ , 46 г/л Na ⁺ , 3.9 г/л K ⁺ , 2.4 г/л Mg ²⁺	ячейка Н-типа, 0.3×10 ⁻³ м ² , 96 ч	0.15	Na ⁺	0.83	4.1
					K ⁺	0.03	6.1
					Mg ²⁺	0.012	14.1
ЖМ [102]	ОЖМ	1.0 г/л Li ⁺ , 50.0 г/л Mg ²⁺	ЭЛ ячейка 3 В/ячейка, 0.0036 м ² , 12 ч	0.079	Mg ²⁺	0.035	2.2
		6.9 г/л Li ⁺ , 40.1 г/л Ca ²⁺ , 23.0 г/л Na ⁺		0.013	Ca ²⁺	1.2×10 ⁻⁴	111
					Na ⁺	1.3×10 ⁻³	10
PVDF/ЖМ [19]	ЖМПП	0.052 г/л Li ⁺ , 0.17 г/л Na ⁺	1.8×10 ⁻³ м ² , 20 ч	0.052	Na ⁺	1.3×10 ⁻⁴	400
		6.9×10 ⁻³ г/л Li ⁺ , 2.3 г/л Na ⁺		0.18	Na ⁺	1.08	16.7

Среди различных типов ИИМ, вероятно, наиболее широко для экстракции лития используются композитные. Они характеризуются простотой изготовления и широкой вариабельностью компонентного состава. В качестве хелатирующего агента в таких мембранах чаще всего используется 12-краун-4-эфир (12C4E) [163,167–169]. Размер полости 12C4E близко соответствует ионному радиусу лития, что позволяет формировать специфические сайты распознавания посредством комплексообразования с атомами кислорода. Однако его структура остается проницаемой для более мелких ионов натрия и калия. Кроме того, 12C4E также может взаимодействовать с ионами магния и кальция, образуя сэндвич-структуру. В результате мембраны этого типа проницаемы не для лития, а для сосуществующих ионов [167], что является причиной низких значений коэффициента селективной проницаемости ионов, часто значительно ниже 1.

Эффективность извлечения лития с использованием композитных ИИМ может быть улучшена путем применения электрического тока или давления в качестве дополнительной движущей силы наряду с градиентом концентрации. В работе [168] была синтезирована и испытана полисульфоновая мембрана Sf-sg-AB12C4 с 12-краун-4-эфиром при постоянном потенциале 2 В. К сожалению, авторы не привели значений потока, а имеющихся количественных данных недостаточно для проведения независимого расчета. Тем не менее, следует отметить, что мембрана демонстрирует значительно более высокий коэффициент селективной проницаемости ионов.

ИСМ, напротив, предназначены для прямого извлечения лития путем селективного переноса только Li^+ через мембрану, в то время как сопутствующие ионы эффективно исключаются [142]. Мембраны этого типа были испытаны как в процессах, управляемых давлением [171], так и в процессах, управляемых электрическим полем [103]. ИСМ на основе MOFs заслуживают особого внимания в связи с быстро растущим числом исследований по их синтезу. В работе [177] была изготовлена 3D-мембрана UiO-66-COOH с использованием аминифункционализированной пленки PET-NC, поры которой были заполнены кристаллами UiO-66 с карбоксильной функционализацией. Такой подход позволил сформировать субнанометровые

поры внутри полимерного наноканала, что привело к получению мембраны, которая, согласно нашим расчетам [20], демонстрирует исключительный селективный коэффициент разделения ионов лития по сравнению с магнием, равный 136.5 в электрическом поле.

В обзорах [158,182] обобщены как достижения, так и ограничения ИСМ на основе MOF, что позволяет оценить перспективы их интеграции в технологии извлечения лития. Авторы [158,182] подчеркивают значительный разрыв между лабораторными образцами и крупногабаритными ИСМ на основе MOF, необходимыми для промышленного разделения ионов. Однако параллельно активно разрабатываются мембраны на основе MOF для разделения газов. Сообщается о создании плоских мембран ZIF-8 площадью до 2400 см² и даже до 4800 см² для спирально-навитых мембранных модулей [183].

Потенциальным решением проблемы быстрого масштабирования является использование менее дорогих материалов для создания ИСМ. Недавно ИСМ на основе MXene стали перспективным кандидатом в этом отношении. Deng и др. [176] сообщили о создании мембраны Ti₃C₂T_x с большой площадью до 575 см². Хотя MXene, в отличие от MOF, являются двумерными материалами, межслойные зазоры в их структурах обеспечивают сравнительно эффективные пути для разделения ионов.

Использование ЖМ для извлечения лития также обещает значительные перспективы. Мембраны этого типа характеризуются высокой удельной проницаемостью. Zante и др. [19] сообщили о разработке и испытании ЖМПП на основе PVDF, использующих HFDOD и TOPO в качестве литий-селективных лигандов. Селективность по Na⁺ достигала 400, а поток лития в системе с градиентом концентрации – 0,052 моль/(м²×ч). Другой аналогичной успешной стратегией является использование создания ОЖМ. Сэндвич-мембрана, разработанная Zhao et al. [102], включает литий-селективный агент во внутреннем пространстве между двумя ИОМ. Использование ионных жидкостей, таких как ТБФ, хорошо зарекомендовавших себя в экстракции лития растворителем, обеспечивает высокую селективность в процессе, управляемом ЭП, одновременно обеспечивая высокие потоки лития.

Подобно другим типам мембран, ЖМ также сталкиваются с ограничениями по площади поверхности, которые влияют на их производительность и препятствуют более широкому внедрению. В работе [179] были изготовлены и испытаны ЖМ 14C4PI(TBP-NaNTf₂) на основе полых волокон, разработанные в виде мембранных контакторов. Мембранные контакторы представляют собой устройства, оснащенные полимерными перегородками, которые обеспечивают прямой контакт фаз (газ–жидкость или жидкость–жидкость) через границу раздела без диспергирования одной фазы в другую. Их ключевым преимуществом является эффективный массообмен между фазами [184]. Для максимально эффективного использования границы раздела обычно предпочтительны конфигурации мембранных контакторов с наибольшим соотношением площади поверхности мембраны к объему, а именно трубчатые или половолоконные мембраны. Мембрана 14C4PI(TBP-NaNTf₂) изготовлена из полиимида, функционализированного 14-краун-4-эфиром, поры которого заполнены ТБФ и бис(трифторметилсульфонил)-имидом натрия в качестве селективного агента. При площади мембраны $1,4 \times 10^{-3}$ м² в тестах на разделение Li⁺ и Mg²⁺ она продемонстрировала селективность по литию 15.8 при потоке лития 0.18 моль/(м²×ч) (**таблица 1.3**).

Описанные системы отличаются движущей силой (градиент концентраций, давления и ЭП), составом питающих растворов (тернарные электролиты с солями лития и магния или многокомпонентные растворы, содержащие однозарядные ионы Li⁺, K⁺, Na⁺ и многозарядные ионы Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ и Co²⁺), структурой модулей для испытаний (простые лабораторные ячейки Н-типа и ЭД многокамерные с несколькими повторяющимися элементарными звеньями) и др. Это позволяет анализировать результаты, считая, что они получены авторами в оптимальных условиях и справедливы по отношению к разработанным мембранам лишь в описанных условиях, что накладывает ограничения на масштабируемость и тиражируемость.

В работе [167] были предложены композитные ИИМ TiO₂/PVDF-12C4E. Мембрана была изготовлена с использованием матрицы PVDF с добавлением

TiO₂ для повышения общей гидрофильности, в то время как модификация поверхности 12-краун-4-эфиром придала селективность по ионам лития. Селективная проницаемость созданной мембраны была измерена в многокомпонентном растворе с одинаковой концентрацией ионов Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺. Авторы [167] обнаружили, что селективная проницаемость изменяется в следующем порядке: Li⁺ < Mg²⁺ < K⁺ < Ca²⁺ < Na⁺, что соответствует механизму переноса, ранее описанному для ИИМ, и относительным размерам гидратированных ионов. Следует отметить, что мембрана продемонстрировала близкую проницаемость для ионов Li⁺ и Mg²⁺, что можно объяснить их сопоставимыми радиусами гидратированных ионов. Согласно нашим расчетам, мембрана демонстрирует поток лития 0.03 моль/(м²×ч) и удельную селективность $S_{Li^+/Mg^{2+}} = 0.25$.

Аналогичные результаты были получены в работе [169] для гибридной мембраны CA/CS-12C4E, состоящей из ацетата целлюлозы и хитозана, дополнительно модифицированной TiO₂ и 12-краун-4-эфиром. Однако в смешанном растворе способность к проницаемости отличалась и следовала порядку: Li⁺ < Na⁺ < K⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺. Это отклонение можно объяснить структурными различиями в мембране-субстрате и вариациями уровня загрузки хелатирующего агента. При одинаковых концентрациях исходного раствора и работе исключительно в условиях градиента концентрации поток лития через мембрану CA/CS-12C4E, согласно нашим оценкам [20], ниже (0.014 моль/(м²×ч)) по сравнению с мембраной TiO₂/PVDF-12C4E (таблица 1.3).

В работе [164] была разработана и протестирована мембрана PDMS-PDA-каликс[4]арен с использованием другого хелатирующего агента (каликс[4]арен). Улучшенное удержание лития было объяснено его взаимодействием с эфирными группами. Однако, согласно данным авторов [164], поток лития через эту ИИМ составляет приблизительно 0.5 моль/(м²×ч), в то время как селективность по отношению к сосуществующим однозарядным ионам Na⁺ и K⁺ почти на порядок ниже, чем та, которая достигается с мембранами, использующими 12-краун-4-эфир в качестве хелатирующего агента.

Таким образом, анализ показывает, что, хотя композитные ИИМ могут демонстрировать высокие коэффициенты селективного разделения ионов по отношению к сосуществующим ионам, они обычно показывают низкие удельные потоки лития. Однако для этого типа мембран низкие потоки подразумевают низкие потери лития из-за его замещения конкурирующими ионами в переносе через мембрану. Это происходит потому, что целевой литиевый продукт остается в отсеке с исходным раствором, а не проходит через мембрану, в отличие от большинства других мембранных процессов.

В научной литературе описано множество типов ЛСМ и широкий спектр стратегий их применения, для достижения высокого уровня доступности требуется значительная экспериментальная разработка. Лишь небольшая часть лабораторных прототипов прошла детальные долгосрочные испытания в многокомпонентных растворах для извлечения лития из природных рассолов. Сложность методов изготовления, необходимость непрерывного мониторинга стабильности мембран, дефицит всесторонних оценок производительности и непоследовательное представление показателей производительности, селективности и эффективности (которые варьируются в зависимости от исходных материалов, типа мембраны и предполагаемого применения) в совокупности препятствуют внедрению технологий разделения и концентрирования ионов

1.5 Перспективы использования мембранных методов в технологиях извлечения дефицитных и редких веществ

Актуальность и масштабность разработки материалов и процессов селективного разделения ионов определяется необходимостью решения комплексной задачи – создания эффективных промышленных технологий извлечения и переработки редких металлов в рамках Стратегии развития минерально-сырьевой базы РФ [185]. Согласно закреплённой в Стратегии классификации по степени обеспеченности потребностей национальной экономики и необходимого экспорта, литий, бериллий, марганец, хром, йод и другие металлы отнесены к импортозависимым дефицитным видам полезных

ископаемых. Более того, распоряжением Правительства РФ [186] эти же виды сырья закреплены как имеющие стратегическое значение – то есть их дефицит рассматривается не только как экономический, но и как риск национальной безопасности. В этот же перечень формально включены и некоторые полезные ископаемые, добываемые в настоящее время в объёмах, удовлетворяющих текущие потребности экономики. Однако несмотря на формальную обеспеченность запасами по ряду позиций, реальная возможность их промышленного освоения зачастую ограничена отсутствием рентабельных отечественных технологий извлечения и глубокой переработки – сырьё либо залегает в труднообогатимых комплексных рудах, либо содержится в рассеянном виде в природных и техногенных растворах, откуда его извлечение традиционными методами экономически нецелесообразно. Это делает разработку новых селективных материалов и процессов не просто актуальной научной задачей, а необходимым условием перехода от формального наличия запасов к их реальному промышленному освоению. Особенно остро эта проблема стоит в отношении лития – металла, интерес к которому в последние годы вырос многократно.

1.5.1 Добыча лития из минерального сырья

Литий – стратегически важный металл, спрос на который стремительно растет во всем мире. Россия обладает значительными запасами этого ценного ресурса, но промышленная добыча лития пока не ведется. Литий не встречается в природе в свободном виде, но встречается во многих породах вулканического происхождения и природных водах, куда он экстрагируется в результате геологических процессов. Из более чем 20 известных минералов, содержащих литий, только четыре (сподумен, лепидолит, петалит и амблигонит) представляют интерес для промышленности в силу его относительно высокого содержания в этих минералах. Минералы пегматит, кукеит, тайниолит и литиофорит считаются нерентабельными источниками лития. Сподумен ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) наиболее часто используется для производства карбоната лития [187]. В общем случае традиционные способы производства

карбоната лития из сподумена можно описать упрощенной схемой, представленной на **рисунке 1.13**.

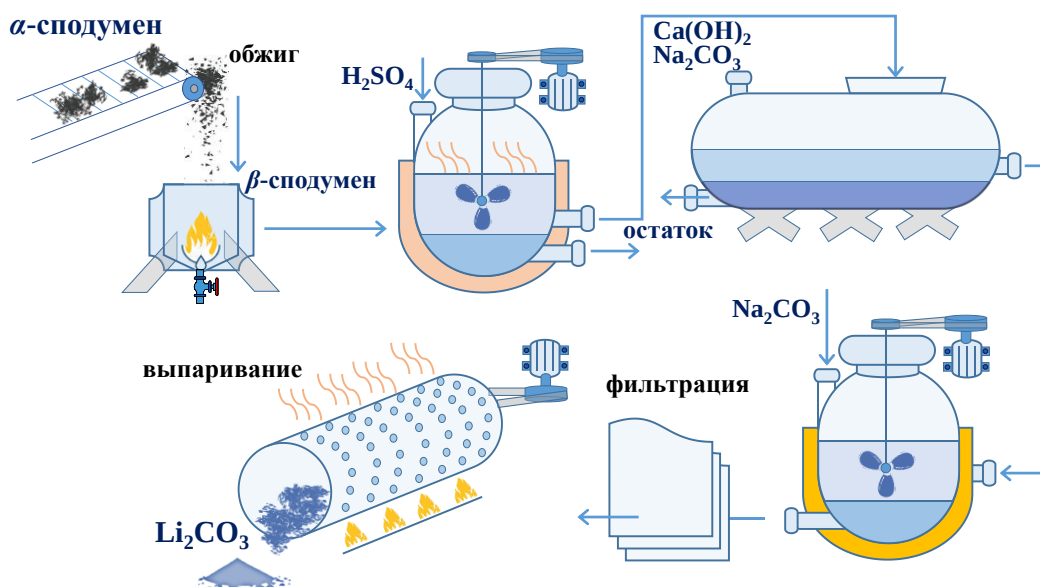


Рисунок 1.13 – Блок-схема процесса извлечения Li^+ из сподуменового концентрата [21]

Серноокислотный процесс является наиболее применимым методом извлечения лития из сподумена [188]. Добываемый природный сподумен (α -сподумен), имеющий моноклинную структуру, предварительно подвергается пирометаллургической обработке при $1100^\circ C$ (обжиг) для получения так называемого β -сподумена (тетрагональной структуры), обладающего более высокой реакционной способностью [189]. Затем β -сподумен охлаждают, измельчают и снова нагревают ($200-250^\circ C$) в печи с избытком концентрированной серной кислоты. Целью сульфокислотного процесса является выделение лития из смеси в виде водорастворимого сульфата лития. Для этого используется избыток кислоты (больше на 30–40%); при этом кроме основного продукта образуется большое количество отходов в виде нерастворимого рудного остатка. Избыток серной кислоты подвергается нейтрализации с использованием $CaCO_3$ с последующей фильтрацией полученной суспензии. Затем для удаления магния из литиевого концентрата используют известь (гидроксид кальция), а для удаления остаточного кальция — кальцинированную соду (карбонат натрия).

Полученный раствор концентрируют путем выпаривания. Для повышения степени извлечения лития в виде Li_2CO_3 добавляют избыток кальцинированной соды.

Традиционное промышленное производство лития из природных минералов, таких как сподумен, позволяет достигать высокой степени извлечения (>90%), однако процесс является ресурсо-, энерго- и трудоемким, при этом производится огромное количество отходов [190]. Кроме того, чистота карбоната лития, полученного в описанном выше процессе, соответствует технической категории (около 95% чистоты). Для аккумуляторов требуется карбонат лития с чистотой 99.5%, что достигается путем дополнительной очистки.

Производственные (операционные) затраты найти в литературе довольно сложно. Обычно они публикуются как часть отчетов NI 43-101 или JORC [191–194]. Согласно отчету [191], стоимость производства тонны карбоната лития может варьироваться от 4 до 10 тыс. долл. США в зависимости от средней категории месторождения (от 1000 до 400 мг Li на кг руды, соответственно). Если соединения лития более доступны для извлечения, как например в местности Бонни Клэр (Невада, США), стоимость получения карбоната лития снижается до 6 тыс. долл. США/т [194]. Отметим, что средняя цена карбоната лития для аккумуляторов (99.5% чистоты) на рынке в 2021 году составляла 17 тыс. долл. США/т. Таким образом производство карбоната лития из минеральных пород описанным выше способом является экономически обоснованным.

1.5.2 Извлечение лития из природных рассолов

По сравнению с добычей твердых минеральных пород, добыча литийсодержащих рассолов обычно требует более низких затрат на разведку, а также низких капитальных затрат и эксплуатационных расходов [195]. Ресурсозатраты также отличаются большей экономностью. В частности, это связано с тем, что после извлечения литийсодержащего рассола из природного

источника его концентрируют, чаще всего выпариванием под солнцем в прудах-испарителях (рисунок 1.14).

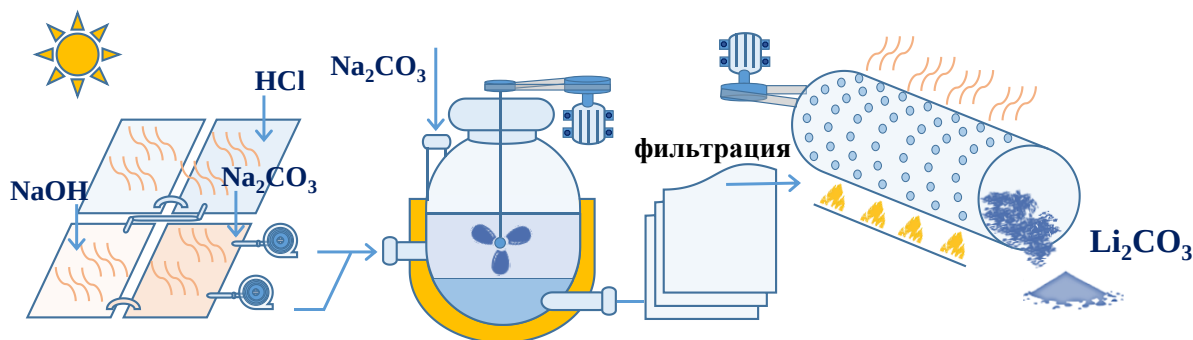


Рисунок 1.14 – Блок-схема процесса извлечения Li^+ из рассолов [21]

Параллельно с этим проводят осаждение некоторых минеральных компонентов (в первую очередь Ca^{2+} и Mg^{2+}), добавляя избыток HCl для последующей кристаллизации CaCl_2 . На следующей стадии добавляют избыток NaOH для отделения твердых осадков, а затем для удаления остаточного кальция используют кальцинированную соду. Более чистый концентрат получают, чередуя эти процессы с разделением твердой и жидкой фаз. Затем добавляют избыток кальцинированной соды с соответствующей корректировкой pH для извлечения лития в виде Li_2CO_3 . Растворимость карбоната лития составляет 1 г на 100 г воды при 50°C , при снижении температуры растворимость растет. На завершающих стадиях осадок в виде Li_2CO_3 фильтруют для удаления избытка воды, а затем осушают. Согласно King и соавт. [196], общее извлечение лития составляет 51%, а чистота полученного карбоната лития соответствует уровню, используемому для производства аккумуляторов ($\geq 99.5\%$).

Благодаря доступности сырья в виде рассолов процесс производства карбоната лития для аккумуляторов обычно показывает значительную положительную чистую приведённую стоимость. Согласно отчету [196], стоимость производства карбоната лития из рассолов в Аргентине в 2021 году составляла ≈ 3000 \$США/т, а по оценкам Reidel и соавт. [197] – 3.8 \$США/т.

Однако технология получения лития из рассолов, кроме высоких ресурсо- и энергозатрат, аналогично производству лития из минеральных

пород, требует много места для размещения прудов-испарителей (например, необходимо около 450 га для производства 20 тыс. т. карбоната лития в год, согласно [196]). Кроме того, для достижения желаемой концентрации на первой стадии переработки рассола с использованием прудов-испарителей требуется 12-24 месяца [198], поэтому такие производства располагают только в засушливом "литиевом треугольнике" Латинской Америки.

1.5.3 Извлечение лития из отработанных аккумуляторов

Извлечение лития из отработанных ЛИА имеет явные преимущества: высокая концентрация лития и других ценных металлов (Co, Ni, Mn и др.); отсутствие не представляющих ценность ионов в сравнительно высокой концентрации (таких как Ca^{2+} и Mg^{2+} в минералах и рассолах); снижение экологической нагрузки благодаря обезвреживанию опасных отходов и др. [199]. С другой стороны, перерабатывать отработанные аккумуляторы довольно сложно. В основном это связано с необходимостью сортировки разных типов аккумуляторов, сложностью их разборки, а также с высокой реакционной способностью материалов в отработанных ЛИА, способных воспламеняться и взрываться при контакте с воздухом. Кроме того, стоит отметить, что по меньшей мере около трети мирового производства лития в 2021 году, согласно данным геологической службы США, использовалось для производства товаров, отличных от аккумуляторов (керамика и стекло, смазки, флюсовые порошки и т.д.). Это означает, что эта часть использованного лития не может быть утилизирована, поскольку такой процесс является экономически необоснованным. Переработанный литий редко снова применяют в аккумуляторах, обычно его используют в смазках и других продуктах, где не требуется высокой степени очистки.

Утилизация отработанных ЛИА в большинстве стран незначительна. В Австралии, например, только 6% из 5290 т ЛИА, вышедших из эксплуатации в 2017-2018 гг., было использовано для переработки [200]. Чаще всего перерабатываются отработанные ЛИА типа NMC (катод из смеси лития, никеля, марганца и кобальта). Bhandari и соавт. [201] утверждают, что

переработка аккумуляторов NMC более экономически обоснована, чем переработка более дешевых аккумуляторов LFP. Это связано с возможностью извлечения не только лития (как при переработке LFP), но и никеля и кобальта в случае NMC. Согласно расчетам, доход от переработки батарей NMC811 более чем в 3 раза превышает доход от переработки аккумуляторов LFP [201].

На сегодняшний день переработка отработанных ЛИА осуществляется тремя традиционными методами: пирометаллургией, гидрометаллургией или комбинированными процессами. Однако обеспечить завод постоянными поставками отработанных ЛИА сложно, поэтому чаще такие линии универсальны: их сырьем являются батареи нескольких типов, а продуктом является смесь нескольких веществ, которая может использоваться в качестве сырья в другом процессе [200]. При пирометаллургической переработке отработанных ЛИА литий не извлекается, он теряется в шлаках и других отходах [199]. Целевым компонентом является более дорогой Co и др. металлы.

Литий можно извлечь гидрометаллургическими приемами (рисунки 1.15). Отработанные ЛИА предварительно разряжают путем погружения в солевой раствор, а затем измельчают и удаляют металлические компоненты. Графит и полимеры удаляют флотацией. Методами гидрометаллургии (упариванием и химическим осаждением) получают концентрат, из которого после фильтрации извлекают карбонат лития.

Что касается стоимости лития, полученного из переработанных ЛИА, то оценки неоднозначны. Christmann и соавт. [202], ссылаясь на закрытый отчет, сообщают, что стоимость лития, полученного при переработке, может быть в пять раз больше, чем при его производстве из природных рассолов. Согласно недавнему анализу рынка [201], от переработки ЛИА NMC811 можно получить доход не менее 6500 \$США (актуально на 2021 год) за тонну отходов аккумуляторов при условии, что эффективность восстановления будет составлять не менее 90%. При этом на литий приходится более 50% доходов от переработки ЛИА.

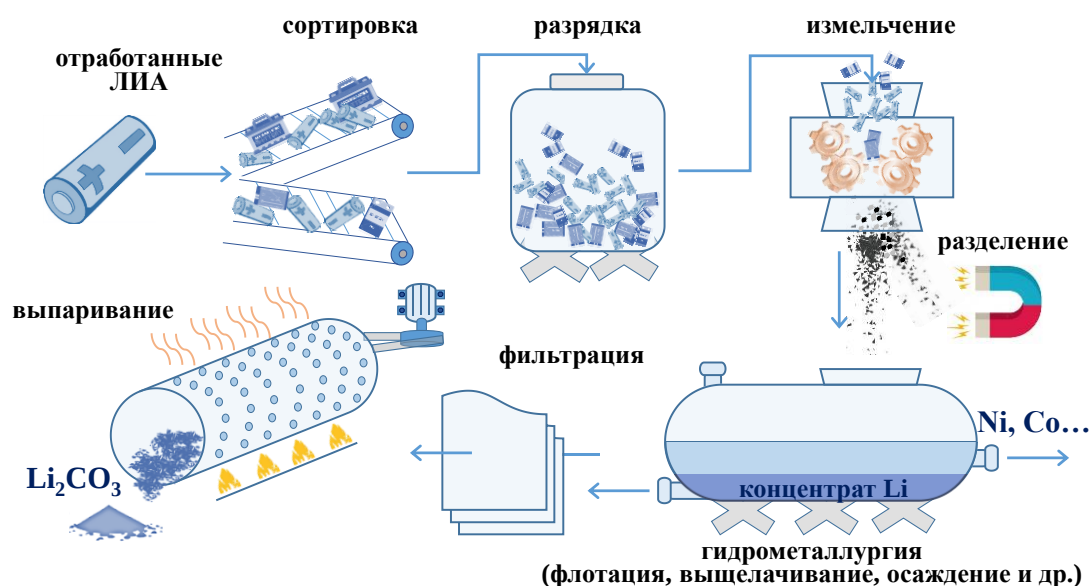


Рисунок 1.15 – Блок-схема процесса извлечения Li^+ из концентрата отработанных ЛИА [21]

Извлечение лития из различных источников (природный рассол, раствор выщелачивания минерального сырья или отработанных ЛИА) так или иначе сводится к его селективному выделению из раствора. Для этого из литийсодержащего раствора последовательно удаляют мешающие компоненты органической и неорганической природы путём поочерёдного добавления избытка кислот, щелочей и солей отделяют сначала сосуществующие многозарядные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} и др.), а затем однозарядные ионы (K^+ и Na^+). На завершающей стадии соль лития выделяют, например, добавлением карбоната натрия с последующей фильтрацией осадка карбоната лития и его выпариванием. Поскольку гидрометаллургические процессы широко распространены, это создаёт благоприятные условия для интеграции мембранных процессов в схемы извлечения лития без необходимости вводить дополнительные стадии изменения фазового состояния.

Таким образом стоит отметить, что разработка эффективных мембранных технологий селективного извлечения лития из сложных смесей, природных растворов, растворов выщелачивания горных пород, а также отработанных ЛИА является актуальной задачей. Зачастую цель исследований состоит в снижении ресурсоёмкости и повышении селективности разделения

ионов для вытеснения части реагентных методов, применяемых в литиевой промышленности. Существует несколько мембранных методов, позволяющих эффективно извлекать однозарядные ионы из их смеси с многозарядными. Однако разделение смеси ионов одинакового заряда представляет собой более сложную задачу, которая пока не решена на высоком уровне готовности к коммерциализации. Интеграция мембранных процессов в существующие реагентные технологии способна открыть путь к развитию циркулярной экономики.

Заключение к главе 1

Обзор литературы показывает, что селективность разделения ионов является ключевым свойством мембранных материалов, определяющим возможность их применения в задачах опреснения, концентрирования и, что особенно важно в контексте данной работы, извлечения дефицитных и редких веществ, в первую очередь лития. Показано, что регистрируемая на практике селективность мембраны представляет собой суперпозицию нескольких физически различных механизмов (доннановское исключение, размерный, термодинамический, энергетический и кинетический механизмы селективного разделения), вклад которых определяется структурными параметрами мембраны (плотностью и знаком фиксированного заряда, степенью сшивки, влагосодержанием) и свойствами переносимых ионов (зарядом, энергией гидратации, радиусом). В связи с этим можно заключить, что исследование структурных и транспортных характеристик мембран является очень важным. При этом исследование морфологии поверхности мембран желательно проводить неразрушающими методами с возможностью исследования кинетики структурных изменений.

Проведенный анализ теоретических подходов к описанию переноса ионов от классических уравнений Нернста – Планка и Кедем – Качальского до современных моделей на основе уравнений Нернста – Планка – Пуассона и подходов, основанных на данных (ИНС), свидетельствует о том, что «механистические» и «основанные на данных» модели не исключают, а

взаимно дополняют друг друга. Гибридное моделирование, сочетающее предсказательную силу первых и способность к самообучению вторых, представляется наиболее перспективным направлением дальнейшего развития теории селективного переноса.

Сопоставление электромембранных (ЭД, С-ЭД, БПЭД, ЭЛ, (М)ЕДИ) и баромембранных (НФ, ОО) методов разделения ионов позволяет сделать вывод, что ни один из них по отдельности не обеспечивает одновременно высокой селективности, высокой удельной производительности и низкого энергопотребления. Коммерческие и модифицированные МИОМ и НФ мембраны позволяют достаточно эффективно отделять литий от многозарядных ионов (Mg^{2+} , Ca^{2+}), однако разделение ионов одинакового заряда (в первую очередь пары Li^+/K^+) остается существенно более сложной задачей. Для ее решения в подавляющем большинстве случаев требуется задействовать термодинамический механизм селективности (эффект сродства), реализуемый, например, в среде мембранных процессов с помощью специализированных ЛСМ (ИИМ, ИСМ, ЖМ).

Анализ производительности ЛСМ показывает, что для них также характерен компромисс между селективностью и потоком целевого иона. При этом стоит отметить, что условия реализации анализируемых процессов (состав питающих растворов, движущая сила, конструкция ячеек) крайне неоднородны, что затрудняет корректное сопоставление результатов разных работ. Дополнительная сложность связана с тем, что для оценки эффективности различных мембранных методов используются несопоставимые между собой параметры: в электромембранных процессах – плотности потоков и числа переноса ионов, выход по току, коэффициент селективной проницаемости; в баромембранных – водопроницаемость, солепроницаемость, солеудержание. Это существенно затрудняет сравнение эффективности извлечения лития разными мембранными методами и указывает на необходимость выработки единых, сопоставимых критериев оценки.

Обзор существующих промышленных технологий получения соединений лития из минерального сырья, природных рассолов и

отработанных ЛИА показал, что на всех этапах переработки – от удаления многозарядных ионов до разделения однозарядных конкурирующих катионов – сохраняется значительная зависимость от реагентных методов (осаждение, ионный обмен, экстракция), что обуславливает высокую ресурсо- и энергоемкость производства, а также существенный объем образующихся отходов. Вместе с тем показано, что электромембранные и баромембранные процессы уже сегодня могут успешно интегрироваться в существующие гидрометаллургические схемы, частично замещая отдельные реагентные стадии и повышая тем самым экологичность и экономическую эффективность технологии в целом. С другой стороны, обозначенные мембранные процессы не лишены недостатков и требуют оптимизации для конкретных условий, а также решения физико-химических проблем таких как осадкообразование на поверхности мембран, высокие удельные энергозатраты, низкие выходы по току и др.

Таким образом, актуальными представляются задачи, направленные на разработку новых, оптимизацию и модификацию существующих мембранных процессов селективного разделения ионов; разработку ионообменных с повышенной устойчивостью к осадкообразованию на их поверхности; совершенствование методик исследования мембранных материалов разного химического состава и структуры поверхности; систематическое исследование селективного разделения ионов в условиях, приближенных к переработке составов реальных многокомпонентных растворов (природных рассолов, экстрактов руд, выщелачивающих растворов отработанных аккумуляторов и др.), где эффективность разделения, как показано в обзоре, зачастую значительно ниже, чем в модельных бинарных и тернарных системах; а также разработку и обоснование единой методологии сопоставления характеристик селективности и производительности различных мембранных методов и устройств, что необходимо для объективной оценки перспектив их масштабирования и промышленного внедрения в технологии извлечения лития и других дефицитных и редких элементов.

2 Характеризация ионообменных мембран с неоднородной структурой поверхности

Электрохимические характеристики ИОМ определяются не только их химическим составом, но и структурными особенностями поверхности и объёма – электрической и геометрической неоднородностями, которые являются неотъемлемыми следствиями способов изготовления как гомогенных, так и гетерогенных мембран. Понимание взаимосвязи между параметрами структурной неоднородности мембран и их электрохимическим поведением мембран необходимо как для корректной интерпретации экспериментальных данных (формы вольт-амперных характеристик (ВАХ) хронопотенциограмм (ХП) и спектров электрохимического импеданса (СЭИ)), так и для целенаправленной разработки мембран с улучшенными транспортными свойствами.

Существующие методы визуализации поверхности ИОМ (оптическая микроскопия (ОМ) и растровая электронная микроскопия (РЭМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ) и др.) позволяют детектировать преимущественно геометрическую неоднородность поверхности, тогда как прямая визуализация именно электрической неоднородности остаётся нерешённой задачей, что затрудняет понимание механизма переноса ионов через неоднородные мембраны, в частности, верификацию теоретических моделей явлений переноса.

В настоящей главе проведён анализ влияния электрической и геометрической неоднородности поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики. Рассмотрены существующие методы визуализации морфологии поверхности мембран, разработан и апробирован способ визуализации электрической неоднородности методом сканирующей микроскопии ионной проводимости (СМИП) и сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ). С использованием модельных мембран с контролируемыми параметрами неоднородности, а также ряда коммерческих и модифицированных образцов исследовано влияние электрической и геометрической неоднородности поверхности на предельную

плотность тока, интенсивность диссоциации воды, форму ХП и низкочастотных спектров электрохимического импеданса.

2.1 Влияние морфологии поверхности ионообменных мембран на электрохимические характеристики

По степени однородности объема и поверхности, а также способу производства ИОМ делят на две основные группы: гомогенные и гетерогенные [32]. Основой гомогенных мембран служит ионообменный материал, характеризующийся однородностью на микрометровом уровне [203,204]. Ионообменный материал получают сополимеризацией ионогенных мономеров, химической функционализацией готовой полимерной матрицы или введением функционализирующего агента непосредственно в процессе полимеризации неионогенных мономеров, формирующих матрицу. Тем не менее, полностью однородными такие мембраны не являются: неравномерность распределения функциональных групп, а также присутствие инертного связующего (например, частиц ПВХ) вносят определённую неоднородность в их структуру [205]. Дополнительный вклад вносит армирующая сетка, которая приводит не только к электрической неоднородности поверхности (за счёт различия проводящих свойств составляющих материалов), но и к геометрической – проявляющейся в виде волнистости мембраны (**рисунок 2.1**) [111,206] При набухании гомогенных мембран геометрическая неоднородность увеличивается [206].

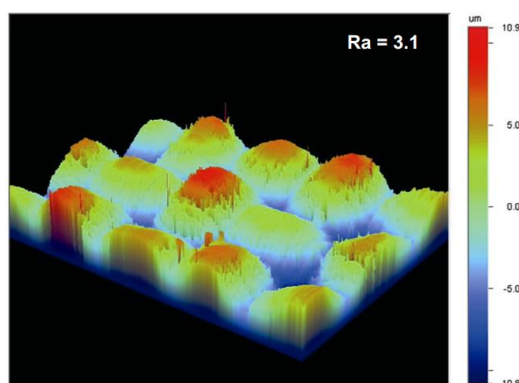
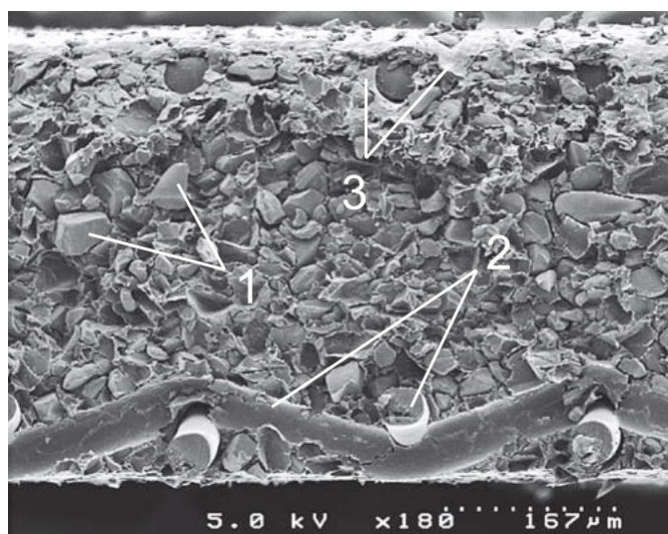


Рисунок 2.1 – Изображение морфологии поверхности мембраны Neosepta AMX, полученное с помощью оптической интерферометрии [111]

Гетерогенные ИОМ, в отличие от гомогенных, получают иным способом: частицы измельчённого ионита (5–50 мкм) смешивают с инертным связующим. В качестве связующего часто выступают частицы полиэтилена, которые при горячем прессовании плавятся и закрепляют ионит в инертной армирующей сетке (капроновой или нейлоновой), заполняя пространство между частицами и частично вытекая на поверхность мембраны [207] (рисунок 2.2).



1 – частицы анионообменной смолы, 2 – армирующая сетка, 3 – полиэтилен.

Рисунок 2.2 – Изображение среза мембраны МА-40 методом РЭМ [41]

В связи с этим значительная часть поверхности гетерогенной мембраны оказывается непроводящей [204]. Как следствие, для таких мембран характерен резкий градиент физических и химических свойств поверхностного слоя – как в нормальном, так и в тангенциальном направлениях [208,209]. Как и в случае гомогенных ИОМ, использование армирующей сетки вносит вклад в геометрическую неоднородность гетерогенных ИОМ, однако, этот вклад заметно меньше, чем в случае гомогенных мембран, из-за большей толщины гетерогенных ИОМ.

Сложная структура гетерогенных ИОМ обуславливает их специфические проводящие характеристики: наряду с селективным переносом ионов через частицы ионита, в таких мембранах возможен диффузионный перенос электролита через поры, возникающие в процессе изготовления. Так, в работах группы Н.П. Березиной [210] для гетерогенной

мембраны МК-40 было показано, что большая часть пор в этой мембране соответствует размеру 10 нм и 1000 нм. Поры меньшего размера локализуются внутри частиц ионита, тогда как более крупные – на границе раздела разнородных фаз (ионообменная смола, полиэтилен, армирующая сетка) – как в объёме, так и на поверхности мембраны.

Таким образом, образование объёмных и поверхностных неоднородностей неизбежно как для гомогенных, так и для гетерогенных ИОМ [211], а их влияние на электрохимические характеристики изучается уже несколько десятилетий [212–214]. Исходя из химического состава, гомогенные мембраны должны превосходить гетерогенные по электрохимическим характеристикам, однако их высокая стоимость остаётся основным фактором, ограничивающим повсеместное применение. Вместе с тем представление о заведомо худших характеристиках гетерогенных ИОМ устарело: в зависимости от морфологии поверхности массоперенос через них может как снижаться [215], так и возрастать [216], а химическая модификация поверхности позволяет приблизить их характеристики к гомогенным [217,218]. Это делает поиск и разработку объективных методов исследования структуры ИОМ одной из первостепенных задач мембранной науки.

Электрическая неоднородность поверхности ИОМ, как известно, влияет на их электропроводность [213], форму ВАХ и ХП [204,219], а также СЭИ [220]. Одними из первых, кто провёл комплексный анализ ВАХ гомогенных и гетерогенных мембран и указал на их принципиальные различия, были Балавадзе и соавт. [221]. В теоретической работе Rubinstein и др. [215] было показано, что локальная плотность тока у проводящих участков гетерогенной ИОМ может существенно превышать среднюю плотность тока по поверхности, которая, в свою очередь, совпадает с локальной плотностью тока для гомогенной мембраны. Концентрация электролита непосредственно у проводящих участков оказывается заметно ниже, чем у поверхности гомогенной мембраны. Отсюда следует, что при условии, если массоперенос в системе определяется исключительно электродиффузионным механизмом (то есть в отсутствие индуцированной

током конвекции), предельная плотность тока для гетерогенной мембраны всегда будет ниже, чем для гомогенной.

В работах I. Rubinstein [222] и Н.А. Мищук [223] было обнаружено, что электрическая неоднородность вызывает появление тангенциальной составляющей электрической силы, которая стимулирует развитие электроконвекции. Davidson и др. [216] теоретически показали, что наличие непроводящих областей на поверхности ИОМ может значительно интенсифицировать массоперенос, приводя к росту предельной и сверхпредельной плотности тока. Похожие результаты были получены В.И. Заболоцким и соавт. [224]. Эти теоретические результаты были экспериментально подтверждены при изучении серии гомогенных мембран, поверхность которых была частично экранирована пятнами непроводящего полимера [225].

Распределение концентрации у поверхности электрически неоднородных мембран неравномерное: линии тока, проходя через проводящие участки, огибают непроводящие. Это явление получило в литературе название «эффект воронки» [226]. Следствием такого искривления линий тока являются искажение концентрационных профилей и напряжённости поля, что, в свою очередь, приводит к увеличению скачка потенциала в мембранной системе [227].

Для определения степени электрической неоднородности поверхности ИОМ применяют как экспериментальные [208,209,228], так и теоретические подходы [210,213,229]. Среди электрохимических методов, на результат которых электрическая неоднородность оказывает существенное влияние, – хронопотенциометрия [230], суть которой заключается в регистрации скачка потенциала на исследуемой мембране как функции времени при заданном значении тока.

Одним из наиболее информативных параметров, определяемых методом хронопотенциометрии, является переходное время, τ . Согласно классической теории Санда (H.J.S. Sand [231]), это время от включения тока (при постоянной плотности тока, i , выше предельной, i_{lim}) до момента, когда концентрация электролита у поверхности мембраны снижается до нуля. Уравнение Санда

выведено в предположении отсутствия конвекции и бесконечно большого ДС; позднее оно было адаптировано для ИОМ [232,233] (уравнение 2.1):

$$\tau = \frac{\pi D}{4} \left(\frac{c_{10} z_1 F}{T_1 - t_1} \right)^2 \frac{1}{i^2}, \quad (2.1)$$

где

D – коэффициент диффузии электролита, м²/с;

z_1 – зарядовое число;

c_{10} – молярная концентрация противоионов в объеме раствора, М;

T_1 – эффективное число переноса противоионов в мембране;

t_1 – число переноса противоионов в растворе;

i – плотность тока, А/м²;

F – постоянная Фарадея, (А×с)/моль.

Согласно теории Санда, при $t = \tau$ концентрация электролита у поверхности мембраны снижается до нуля, а скачок потенциала стремится к бесконечности. В реальных системах по мере приближения приповерхностной концентрации электролита к нулю и роста $\Delta\phi$ происходит смена (или появление нового) механизма доставки ионов к поверхности, что замедляет рост скачка потенциала: на ХП ($\Delta\phi$ от времени) появляется точка перегиба, а на её производной – максимум. Поэтому на практике переходное время определяют не по моменту, когда падение потенциала становится бесконечно большим, как в теории Санда, а по моменту достижения этого максимума, идентифицирующего достижение критически малой концентрации у обедненной поверхности мембраны, при которой возникает новый механизм переноса заряда [204]. Замедление роста $\Delta\phi$ при сверхпредельных токах в мембранных системах может быть связано со значимым усилением вклада диссоциации воды [234], генерирующей новые носители заряда (H^+ и OH^-), и/или с появлением индуцированной током конвекции – гравитационной [235] или электроконвекции [226,236], – увеличивающей перенос ионов вблизи поверхности ИОМ.

Параметры электрической неоднородности поверхности ИОМ влияют на форму ХП: наличие электрической неоднородности может привести либо к уменьшению [227,234,237], либо к увеличению [223] переходного времени; скачок потенциала растет для гетерогенных мембран быстрее, чем для гомогенных мембран (по крайней мере, в диапазоне малых скачков потенциала, когда вклад электроконвекции незначителен) [237].

Однако в настоящее время известно не так много работ по решению обратной задачи, связанной с определением параметров электрической неоднородности по значению переходного времени. До недавнего времени единственное математическое описание переходного времени для электрически неоднородной мембраны было приведено в работе J.-H Choi и S.-H. Moon [238]. Авторы модифицировали уравнение Санда, заменив задаваемую плотность тока на локальную плотность тока, $i_{local} = i / \varepsilon$, протекающую через проводящие области. Взаимосвязь между переходными временами, определенными по уравнению Санда и по уравнению Choi-Moon выглядит, как (уравнение 2.2):

$$\tau_{Choi-Moon} = \tau_{Sand} \varepsilon^2, \quad (2.2)$$

где

ε – доля проводящей поверхности.

К сожалению, стоит отметить, что уравнение Choi-Moon применимо только тогда, когда вклад тангенциального потока ионов незначителен, а линии тока направлены перпендикулярно к поверхности проводящих областей. Такая ситуация может возникнуть, если размер неоднородности на поверхности мембраны существенно больше толщины ДС, что в обычной практике не встречается. В связи с этим в работе С.А. Мареева и соавт. [239] была представлена 3D математическая модель, которая учитывает тангенциальную составляющую потока ионов в диффузионном пограничном слое вблизи поверхности мембраны («эффект воронки») и дает

количественное объяснение уменьшению переходного времени в случае, когда происходит только электродиффузионный транспорт.

Известно, что на ХП может регистрироваться не одно, а несколько переходных времён – чаще всего в электродных системах с многокомпонентными растворами или при многостадийных электродных реакциях [240,241]. В мембранной электрохимии это явление слабо изучено. Показано, что на форму ХП ИОМ может влиять взаимопревращение компонентов многокомпонентного раствора в ходе электрохимической реакции [242,243]: несколько переходных времён наблюдали в растворах солей трёхвалентных металлов вследствие истощения у поверхности мембраны разных ионов на разных стадиях концентрационной поляризации [242], в системах с ионофорами по той же причине [243], а также в биполярных мембранах – из-за асимметрии толщины образующих их ионообменных слоёв [244].

Аналогичное влияние «эффекта воронки» установлено методом электрохимической импедансной спектроскопии. Как было показано в работах [229,245], метод может быть эффективно применён для изучения переноса ионов через электрически неоднородную поверхность ионселективных мембран и электродов. Основное преимущество ЭИС заключается в возможности разграничивать явления, протекающие в разных временных масштабах, путём их исследования в различных частотных диапазонах. Таким образом, ЭИС является весьма информативным методом: спектр импеданса содержит сведения не только о кинетике протекающих физико-химических процессов, но и о структуре поверхности [246], а также об объёмных свойствах исследуемого объекта [240]. Форма низкочастотной части СЭИ частично экранированных электродов [246], гетерогенных мембран [220,247], а также мембран, поверхность которых подверглась загрязнению (фаулингу) [248], зависит от степени электрической неоднородности их поверхности. Теоретически и экспериментально показано [220,249], что с увеличением доли непроводящей поверхности форма СЭИ искажается и все сильнее отличается от классического импеданса Варбурга для конечной толщины ДС.

Геометрическая неоднородность поверхности мембран (волнистость или иной профиль), как и электрическая, приводит к существенному росту скорости массопереноса [250,251] за счёт увеличения активной площади мембраны и усиления вынужденной конвекции благодаря улучшению гидродинамики [250,252]. В ЭД основной вклад вносит интенсификация электроконвективного перемешивания, вызванная ростом тангенциальной составляющей тока [223,226]; дополнительно замедляется генерация ионов H^+ и OH^- , поскольку усиленная конвекция снижает скорость обеднения приповерхностного слоя. Эти эффекты синергетически усиливают массоперенос, при этом наиболее значимым из них, по данным ряда работ, является электроконвекция – особенно в разбавленных растворах [253,254]. Формирование периодического профиля на поверхности ИОМ впервые описано в патенте Гнусина и соавт. [255] и развито в работах кафедры физической химии КубГУ [256,257]; такое модифицирование обеспечивало прирост массопереноса в сверхпредельном токовом режиме.

Pham и соавт. [258] теоретически показали, что волнистость даже с очень малой высотой (в тысячу раз меньше шага) способна заметно увеличить массоперенос за счёт более раннего развития интенсивной электроконвекции. Balster и соавт. [250], детально проанализировав влияние геометрической неоднородности, установили, что выступы на поверхности ИОМ должны отстоять друг от друга на расстоянии, сопоставимом с толщиной ДС: при формировании профиля на расстоянии от половины до двух толщин ДС сверхпредельный участок ВАХ проявлялся раньше (эффект усиливался с ростом расстояния), а длина плато сокращалась до 60 % по сравнению с плоской мембраной. Аналогичное поведение профилированных мембран описано в работах Rubinstein [222,226].

2.2 Визуализация морфологии поверхности ионообменных мембран

Метод оптической микроскопии (ОМ) – наиболее простой и относительно недорогой метод изучения морфологии поверхности и

структуры объёма ИОМ [206,227], однако её применение сопряжено с рядом трудностей. Для объективной оценки мембрана должна находиться в набухшем состоянии, поскольку размер слабосшитого ионита при набухании может увеличиваться в несколько раз [32]. Светопроницаемость ионита и полиэтилена близка, что затрудняет точное определение размеров проводящих и непроводящих участков. Кроме того, выступающий над поверхностью ионит может быть экранирован тонкой плёнкой связующего и не участвовать в переносе ионов, тогда как малозаметная трещина, напротив, способна обеспечивать доступ ионов к иониту внутри мембраны.

В работе Заболоцкого и др. [259] предложен способ подкрашивания фазы ионообменника путем выдерживания образцов мембран в 1 М растворе сульфата меди с $\text{pH} = 4$. В процессе ионного обмена фиксированные слабоосновные аммониевые основания образуют химически стабильные комплексы с ионами меди, которые окрашивают ионообменную смолу в синий цвет. Эти комплексы сходны с комплексами с аминами, в которых ион меди координируется с четырьмя донорными атомами азота. Подобный способ визуализации морфологии представлен в работе Сарапуловой и др. [260]. Показано, что после выдерживания ИОМ в водном растворе антоцианов с разными значениями pH частицы ионообменной смолы окрашиваются в цвета от малинового до темно-коричневого в зависимости от значения pH внутреннего раствора. После проведения данной процедуры частицы ионита и армирующая сетка легко визуализируются даже невооруженным глазом.

Метод ОМ позволяет также оценивать геометрическую неоднородность поверхности ИОМ. В работе [206] на срезе набухшей мембраны Neosepta AMX-sb зафиксирован размах волнистости порядка 20 мкм, а Гиль и др. [261] определили высоту выступа частиц ионообменной смолы над полиэтиленовой поверхностью мембраны МК-40 (до 6 мкм) путём последовательной фокусировки микроскопа на вершине ионита и на поверхности полиэтилена.

Метод ОМ остаётся и наиболее простым способом визуализации органических и неорганических осадков либо иных загрязнений на поверхности ИОМ, возникающих, например, при переработке растворов пищевой промышленности [262]. Наряду с ней в этой области широко

применяются РЭМ, АСМ и конфокальная лазерная сканирующая микроскопия – как для обнаружения загрязнений, так и для изучения их структуры и распределения внутри мембраны. Основной недостаток этих методик – необходимость извлечения мембраны из ячейки, в ходе которой часть осадка может отделяться от поверхности. Группа Oren [263] предложила лабораторную ячейку для визуализации кинетики осадкообразования непосредственно методом ОМ. Показано, что такой способ в большей степени подходит для гомогенных мембран, где осадок формируется на поверхности, тогда как для гетерогенных, где осадок образуется преимущественно внутри матрицы, требуются иные методы [264].

Метод РЭМ применяется не менее часто, позволяя, как и ОМ, оценивать степень электрической неоднородности и параметры геометрической неоднородности профилированных мембран [251]. Заболоцкий и др. [265] определяли размер проводящих участков путём программной обработки РЭМ-изображений, что позволило рассчитать соотношение проводящих и непроводящих участков поверхности. Поскольку измерения проводились на сухом образце, при построении модели авторам [265] пришлось дополнительно учитывать увеличение размера проводящих участков при набухании. Васильева и др. [209], напротив, применили РЭМ в режиме низкого вакуума, что позволило получить изображения непосредственно набухших образцов; результаты этой работы хорошо согласуются с данными Володиной и соавт. [227].

Метод РЭМ (в том числе в совокупности с ЭДС) активно применяется и для изучения структуры осадков, образующихся на ИОМ при ЭД переработке многокомпонентных растворов: группа Oren [266] показала зависимость характера осадкообразования от структуры и состава мембраны, в работах [267] – от компонентов раствора, напрямую не участвующих в осадкообразовании, а Андреева и др. [268] визуализировали неорганический осадок на поверхности ИОМ, обращённой в КО.

АСМ также успешно применяется для визуализации геометрической неоднородности ИОМ. Васильева и др. [269] характеризовали образцы, прошедшие разные процедуры предподготовки, по параметру наибольшей

высоты профиля R_y – сумма высоты наибольшего выступа и глубины наибольшей впадины относительно средней линии в пределах длины оценки. Для мембран МК-40, МК-41, МА-40 и МФ-4-СК значения R_y составили 100–2000 нм. Обладая высоким разрешением, АСМ применима лишь для сравнительно небольших участков (десятки микрометров), что затрудняет исследование поверхностей с неоднородностями масштаба долей миллиметра. Вместе с тем метод пригоден для изучения набухших образцов [270], позволяя оценить влияние состава и pH раствора на структуру их поверхности.

Помимо перечисленных, применяются и менее распространённые, но не менее информативные методы. Оптическая интерферометрия [111] позволяет визуализировать геометрическую гетерогенность поверхности мембран, обусловленную способом их производства: показано, что поверхность сухих гомогенных мембран Fuji A, Fuji A-mono (Fujifilm, Нидерланды), Neosepta AMX и ACS (Tokuyama, Япония) не является идеально гладкой и содержит «холмы» и «долины» высотой до 10 мкм [111]. Рентгеновская компьютерная микротомография [208] даёт информацию о структуре и составе объёма и поверхности ИОМ как в сухом, так и в набухшем состоянии. Отдельный интерес представляют электрохимические методы визуализации поверхности функциональных материалов, пока не получившие широкого распространения в мембранной электрохимии.

Перечисленные трудности визуализации морфологии поверхности ИОМ обуславливают интерес к другим методам, позволяющим получать информацию *in situ* как о геометрической, так и об электрической неоднородности поверхности: СЭХМ, СМПП, сканирующей тепловой микроскопии и др.

Метод СЭХМ является одним из развивающихся методов исследования электропроводности гетерогенных структур. Впервые результаты, полученные методом СЭХМ, представлены в работе A.J. Bard [271], который является его изобретателем. Метод заключается в сканировании и картировании локального электрического тока или потенциала, возникающего при протекании локальной электрохимической реакции в растворе, содержащем редокс-систему с высокой константой скорости переноса

электрона и известными коэффициентами диффузии; один из компонентов такой системы обычно нанесён на кончик сканирующего микроэлектрода либо подаётся к нему в виде раствора в процессе сканирования.

СЭХМ используется в различных областях науки [272] для изучения кинетики переноса заряда через границы жидкость/жидкость и жидкость/твёрдое тело в различных электрохимических системах. Основными областями применения являются электродная электрохимия [273] и электрохимическая активность живых клеток [274]. В работе Amatore и др. [275] разработан метод отображения потенциала и распределения концентрации вблизи металлических электродов. Методом СЭХМ также могут быть получены данные о топографии различных проводящих поверхностей, распределении потенциала на пленке катализатора или фермента, порах и др. В мембранной электрохимии СЭХМ используется достаточно часто. Метод эффективен при изучении переноса ионов через поры трековой мембраны, ТМ, и через пору в образце слюды, при исследовании профилей концентрации и электрокаталитической активности [276]. Хотя разрешение СЭХМ несопоставимо со сканирующей электронной и АСМ, данный метод позволяет изучать процессы жизнедеятельности живых клеток и перенос веществ через биологические мембраны в микро- и нанометровых масштабах [277]. Когда требуется более детальная информация о свойствах поверхности, СЭХМ используют в тандеме с другими методами, например, с АСМ [278], либо применяют её переменноточковую разновидность [279].

В случае ИОМ более информативным может быть метод СМПП, разработанный Hansma и др. [280] в том же году, что и СЭХМ. Метод визуализирует ионные токи, протекающие по каналам пористых и гетерогенных материалов с ионопроводящими участками, воспроизводя в определённых пределах морфологию поверхности. Зонд представляет собой микрокапилляр с раствором электролита, кончик которого обычно удалён от поверхности на расстояние своего радиуса [281]. СМПП обеспечивает высокоточное исследование топографии мягких материалов в нанометровом масштабе. Благодаря неинвазивности и высокому разрешению метод стал многообещающим инструментом в различных областях: в биологии, для

визуализации морфологии клеток, наноинъекций, одноклеточной нанобиопсии и др. В электрохимии СМПП используется для одновременного топографического и электрохимического обнаружения и картирования поверхностной активности отдельных наночастиц [282,283]. Метод СМПП также нередко применяется совместно с другими методами визуализации, например, с АСМ [284].

Таким образом, как и СЭХМ, СМПП находит основное применение в цитологии – при исследовании функционирования биологических мембран; накопленный опыт позволяет успешно переносить эти методы и на изучение синтетических полимерных мембран [285]. Поскольку СЭХМ и СМПП относятся к одной группе электрохимических методов визуализации по способу получения информации об объекте, в ряде источников СМПП обозначают как режим исследования ионного переноса в рамках СЭХМ или просто как СЭХМ [286].

2.3 Визуализация морфологии поверхности мембран методом сканирующей электрохимической микроскопии

В рамках диссертационного исследования разработан способ и конструкция электродиализатора для визуализации электрической и геометрической неоднородностей исследуемых ИОМ методом СЭХМ *in situ* во время ЭД. Конструкция электродиализатора (**рисунок 2.3**) запатентована [287].

Электродиализатор (1) (**рисунок 2.3**) содержит исследуемую мембрану (2), относительно которой симметрично расположены вспомогательные мембраны (3) с прокладками (4), образующие вместе с рамками (5) две симметричные электродные камеры (6), камеру концентрирования, КК, (7), камеру обессоливания, КО, (8). Рамки (5) содержат штуцеры (9), которые обеспечивают проточность камер (6), (7), (8). Капилляр Луггина (10) зафиксирован в рамке (5), образующей КК (7). Электродиализатор (1) содержит прижимные плиты (11), в которых закреплены поляризующие платиновые электроды (12) с токоотводами. Электродиализатор (1) дополнительно содержит рамку перевернутой П-образной формы (13),

содержащую в одной из её боковых частей штуцер (14), соединенный с каналом (15). Штуцеры (9) закреплены в каналах (16) с щелевидными прорезями (17), расположенными соосно на горизонтальных плоскостях прямоугольного отверстия (18) каждой из рамок (5), которые обеспечивают подачу и отвод раствора электролита в камерах (6), (7) и (8). В КО (8) рамка перевернутой П-образной формы (13) установлена последовательно между рамкой (5) и вспомогательной мембраной (3) у противоположной поверхности исследуемой мембраны (2) относительно рамки (5) с зафиксированным капилляром Лuggина (10), образующей вместе с исследуемой мембраной (2) и вспомогательной мембраной (3) с прокладками (4) КК (7). Мобильный микрокапилляр (19) через рамку перевернутой П-образной формы (13) помещают в КО (8) для получения электрохимических характеристик и визуализации морфологии (структуры и формы) поверхности исследуемой мембраны (2).

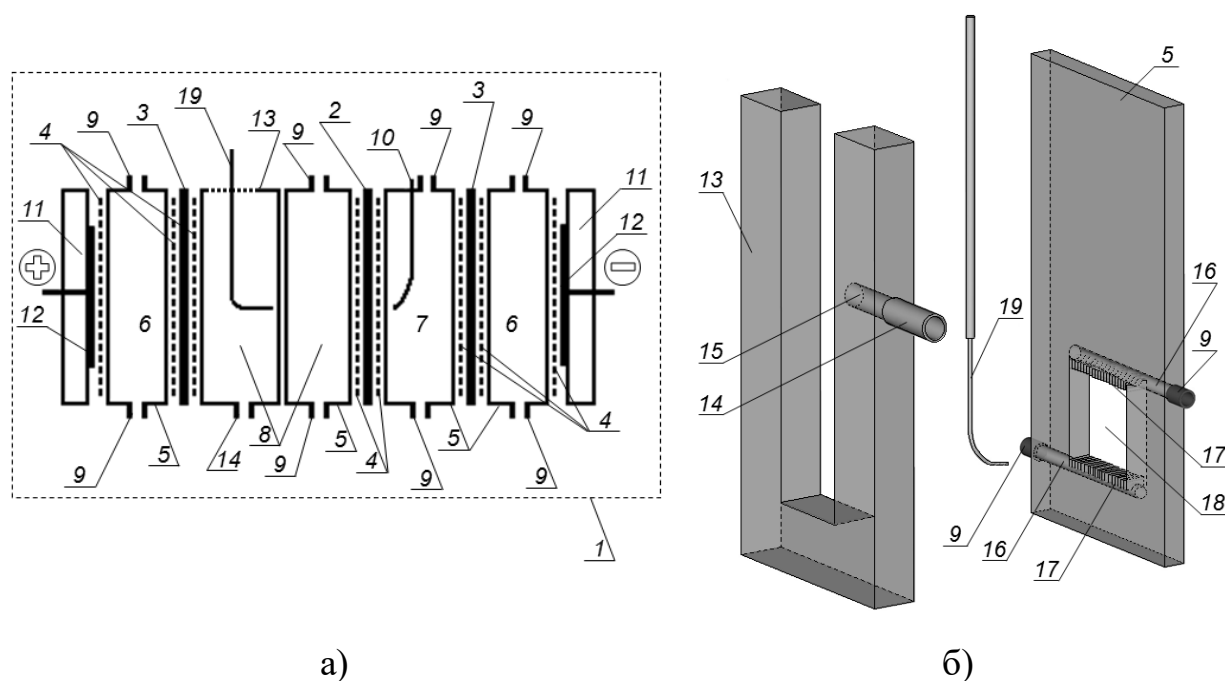
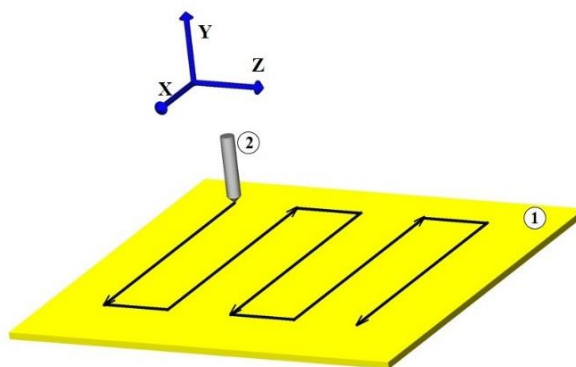


Рисунок 2.3 – Схема электродиализатора (а) и изображение рамки перевернутой П-образной формы (б) для визуализации *in situ* электрической и геометрической неоднородностей методом СЭХМ

Разработанный способ визуализации *in situ* электрической и геометрической неоднородностей методом СЭХМ реализуется с

использованием экспериментальной установки, которая состоит из ЭД ячейки, гидравлической и измерительной систем. Камеры проточной ЭД ячейки образуют исследуемая и вспомогательные мембраны и рамки с квадратным отверстием площадью $(2 \times 2) \text{ см}^2$. Конструкция рамки обеспечивает плоскопараллельное течение раствора между мембранами и позволяет рассчитать толщину ДС, что облегчает интерпретацию полученных результатов и позволяет их сравнивать с другими электрохимическими характеристиками. Измерительная система включает в себя источник питания (Keithley 220), вольтметр (НР 34401А), микроманипулятор (МР-285) и оптический микроскоп, управляемые компьютером.

Кончики стеклянных капилляров Луггина подведены к обеим сторонам исследуемой мембраны. Мобильный микрокапилляр помещен в КО ЭД ячейки через отверстие в верхней части камеры (**рисунок 2.3**), позволяющее перемещать капилляр микроманипулятором в трех направлениях. Траектория движения мобильного микрокапилляра у поверхности мембраны в двумерном виде схематично показана на **рисунке 2.4**. Способ позволяет получить как двумерные, так и трехмерные карты распределения скачка потенциала, которые дают информацию о состоянии поверхности.



1 – исследуемая мембрана, 2 – мобильный микрокапилляр.

Рисунок 2.4 – Траектория движения мобильного микрокапилляра у поверхности мембраны

Изучение электрических неоднородностей поверхности ИОМ методом СЭХМ проводилось при плотности тока $i = 0.5 i_{lim}$ (i_{lim} – предельная плотность тока) в 0.02 М растворе хлорида натрия. Визуализация осадка проводилась в

условиях осаждения CaSO_4 на поверхности мембраны при протекании 0.025 М раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ через КК в процессе ЭД обессоливания 0.05 М Na_2SO_4 .

2.3.1 Визуализация электрической неоднородности поверхности ионообменных мембран

Верификация разработанной системы и способа визуализации электрической неоднородности проводилась с использованием модельных гетерогенных мембран М1 и М2 (**рисунок 2.5**), а также образцов коммерческих мембран МА-41 и МК-40 (Щекиноазот, Россия).

Мембраны М1 и М2 изготовлены на основе ТМ, отличающихся диаметром цилиндрических пор и их плотностью распределения: средний диаметр пор равен 25.9 мкм и 21.5 мкм, а плотность распределения пор равна (1.5×10^4) и (8.8×10^4) пор/см², соответственно. Диаметр и плотность распределения пор определены по изображениям, полученным с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi TM300.

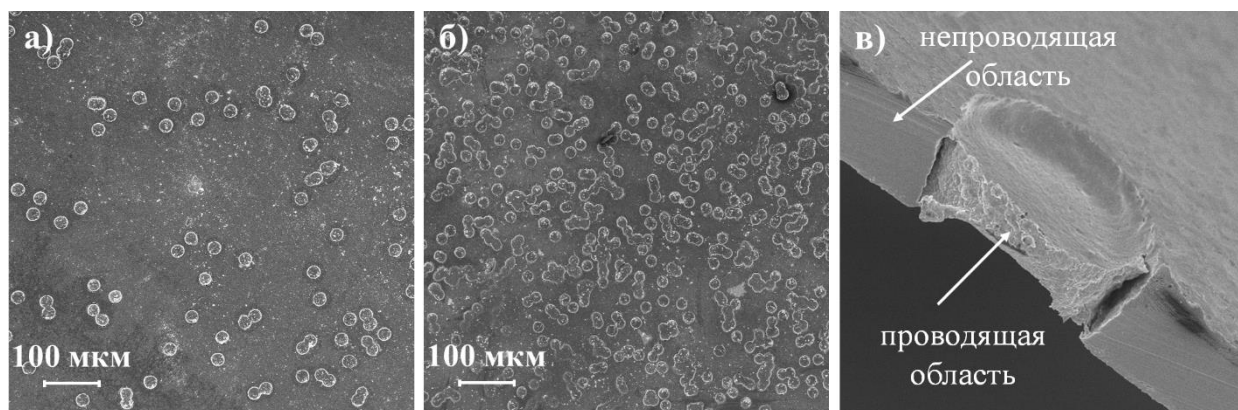
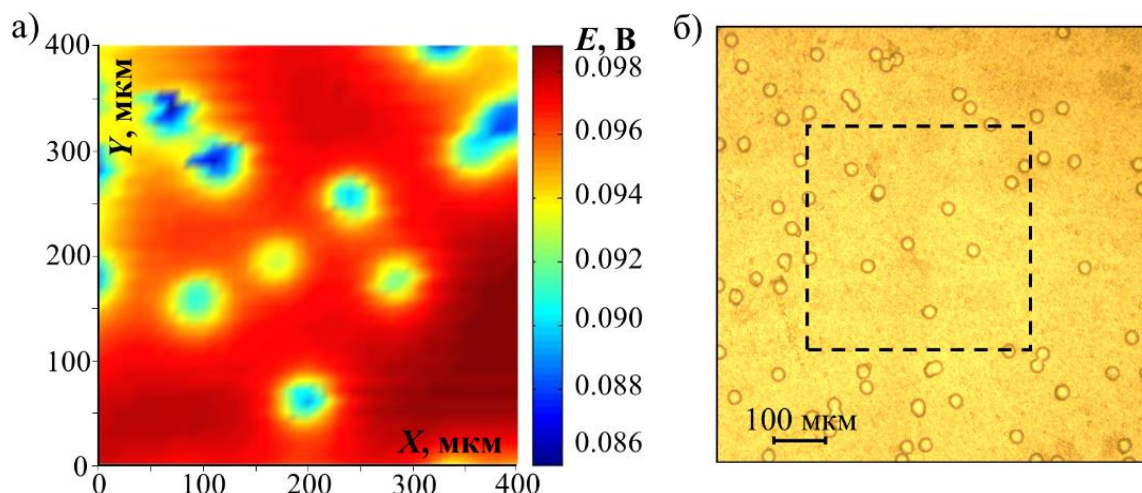


Рисунок 2.5 – Изображения поверхности исследованных гетерогенных мембран М1 (а), М2 (б) и среза мембраны М1 (в), полученные методом РЭМ

Образцы ТМ покрывали с одной стороны спиртовым раствором сульфированного тетрафторуглеродного полимера Nafion®. Полимер заполнял поры мембран и после высыхания образовывал пленку толщиной около 3 мкм на покрываемой стороне (**рисунок 2.5в**). Разработанные ИОМ имеют гладкую однородную ион-селективную поверхность с одной стороны и гетерогенную поверхность – с другой. Среднее значение доли проводящей

поверхности с гетерогенной стороны ИОМ составляет 7.7 и 31.8 % для М1 и М2, соответственно.

Характер распределения скачка потенциала у поверхности гетерогенной мембраны М1 (**рисунок 2.6**) объясняется тем, что линии тока огибают непроводящие области и проходят преимущественно через проводящие.



Пунктирным квадратом на оптическом изображении выделена область сканирования.

Рисунок 2.6 – Распределение скачка потенциала у поверхности мембраны М1, полученное методом СЭХМ (разрешение 10 мкм, высота сканирования 10 мкм) (а) и оптическое изображение ее поверхности (б)

Соответственно, непроводящим участкам на карте распределения потенциалов отвечают максимумы, а проводящим – минимумы. Расположение жёлтых и голубых кругов, обозначающих проводящие области на карте СЭХМ, в точности совпадает с расположением устьев пор мембраны М1 на изображении, полученном методом ОМ (**рисунок 2.6**). При этом, если две поры расположены рядом, значение потенциала над их центрами оказывается ниже, чем в случае одиночных пор, что подтверждается градацией цвета на карте СЭХМ.

По мере увеличения высоты сканирования над поверхностью мембраны распределение скачка потенциала сглаживается (**рисунок 2.7**), что хорошо прослеживается на картах, полученных путём последовательных измерений в слоях раствора, параллельных поверхности мембраны [228]. На расстоянии 380 мкм, которое больше, чем толщина ДС, $\delta = 360$ мкм, ЭП практически не

меняется по продольной координате. Плоскость, параллельную мембране, на таком расстоянии от ее поверхности можно считать эквипотенциальной. На расстоянии 230 мкм и более от поверхности мембраны в данных условиях эксперимента оценить положение, форму и размер проводящих областей методом СЭХМ невозможно.

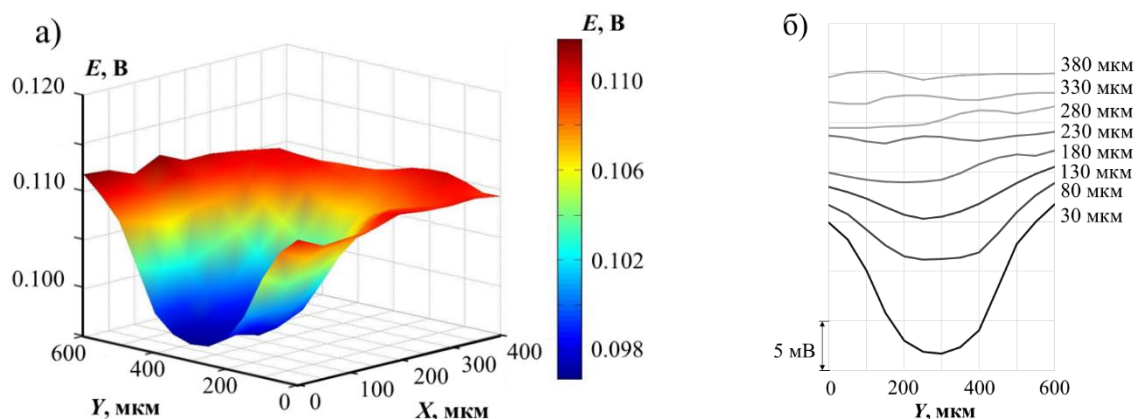


Рисунок 2.7 – Срез, проходящий через минимальную точку на карте распределения скачка потенциала, зарегистрированной на расстоянии 30 мкм от поверхности мембраны, содержащей проводящую область диаметром 200 мкм, (а) и сечения распределения скачка потенциала на расстояниях от 30 до 380 мкм (б)

Рисунок 2.8 демонстрирует значительную корреляцию между локализацией проводящих областей, определённой методами СЭХМ и оптической микроскопии: координаты, полученные методом СЭХМ (рисунок 2.8а), и координаты, определённые по оптическому изображению (рисунок 2.8б), совпадают в пределах погрешности измерений. Для наглядности на карте распределения скачка потенциала наименьшее значение изображено сверху, а наибольшее – снизу.

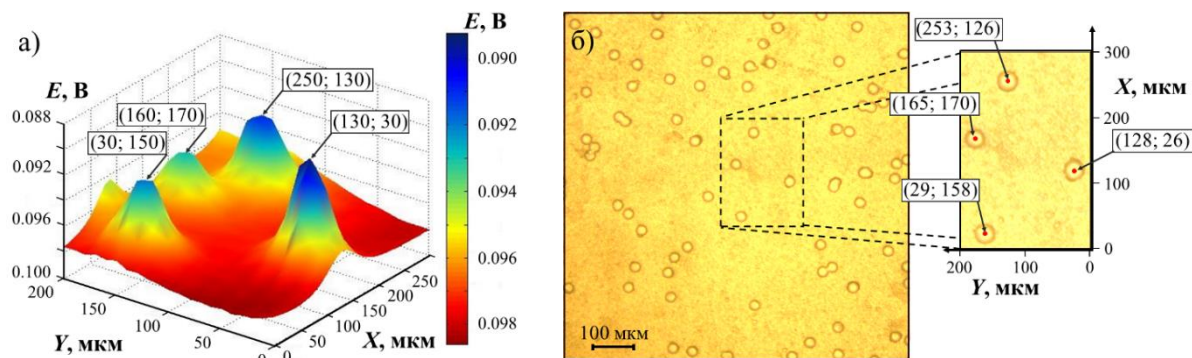


Рисунок 2.8 – Определение центров проводящих областей на карте распределения скачка потенциала (а) и по оптическому изображению (б) поверхности мембраны М1

Коммерческие гетерогенные ИОМ, конечно, обладают менее упорядоченным распределением проводящих и непроводящих частиц в своей структуре. Гетерогенные мембраны МА-41 и МК-40 (ОАО «Щекиноазот», Россия) на 60 % состоят из сильнощелочной анионообменной смолы АВ-17 и сильнокислотной катионообменной смолы КУ-2, соответственно, а также полиэтилена низкого давления (40 %) и армирующей ткани (нейлон, капрон) (рисунок 2.9).

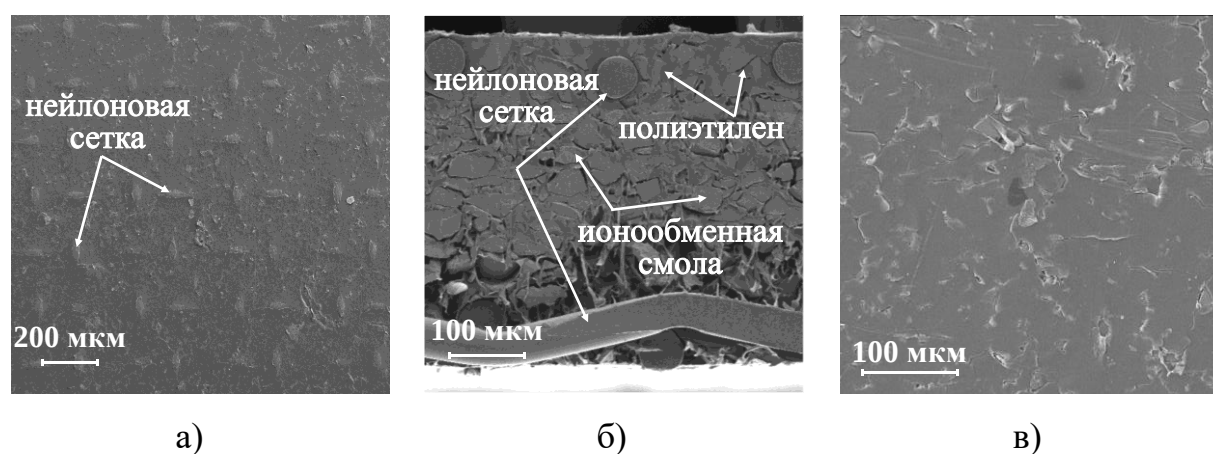


Рисунок 2.9 – Изображения поверхности (а) и среза (б) мембраны МА-41 и поверхности МК-40 (в), полученные методом СЭХМ

Как и ожидалось, распределение скачка потенциала у поверхности коммерческой гетерогенной КОМ МК-40 неравномерное (рисунок 2.10). На поверхности мембраны МК-40 проводящие области имеют различную форму и размер, в отличие от мембран М1 и М2, что и приводит к крайне неравномерному распределению скачка потенциала. Тем не менее, по его пикам центры проводящих областей или их агломератов определяются однозначно. Хорошо видно, что большую часть отсканированного участка поверхности мембраны занимают области с наибольшим значением скачка потенциала, которые отвечают непроводящим областям на поверхности мембраны.

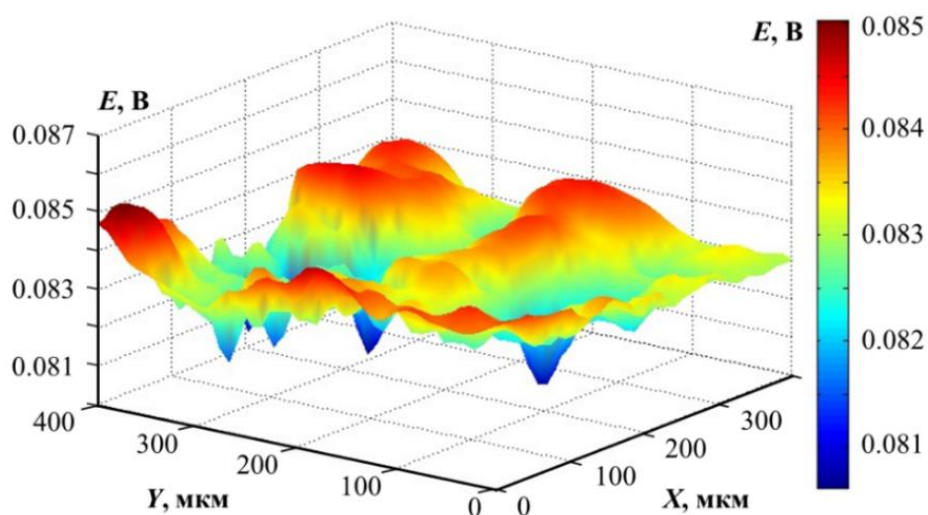


Рисунок 2.10 – Распределение скачка потенциала у поверхности гетерогенной мембраны МК-40

Следует отметить, что абсолютное изменение скачка потенциала у поверхности мембраны М1 больше (10-20 мВ), чем в случае МК-40 (5 мВ). По-видимому, это связано с большей долей проводящей поверхности у МК-40 (20 %) по сравнению с М1 (7.7 %) и с меньшим расстоянием между проводящими областями на поверхности мембраны МК-40: линии тока изгибаются не так сильно, как в случае М1, вследствие чего неоднородность ЭП выражена слабее.

Кроме того, показано, что метод СЭХМ позволяет визуализировать и электрические неоднородности иного рода – приобретаемые в процессе ЭД и связанные либо с деструкцией полимера, либо с образованием на поверхности ИОМ слоя загрязняющих веществ. В частности, в рамках диссертационного исследования данная методика была применена для визуализации осадкообразования в ходе ЭД обработки растворов (**рисунок 2.11**). Регистрация распределения скачка потенциала у поверхности мембраны *in situ* через определенные промежутки времени дает возможность следить за скоростью роста осадка, образующего непроводящие области на поверхности. На изображении, полученном методом СЭМ (**рисунок 2.11а**), видно, что осадок $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на поверхности мембраны Neosepta AMX-sb образует сеть кластерных структур разной плотности, формы и размеров.

Из результатов сканирования поверхности мембраны Neosepta AMX-sb методом СЭХМ (**рисунок 2.11б**) следует, что, в области сканирования

наблюдаются небольшие скопления осадка $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ в левом и правом углу полученной карты распределения потенциалов. Два пика в центре карты отвечают двум кластерам осадка $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на поверхности мембраны Neosepta AMX-sb размером 100 – 150 мкм каждый.

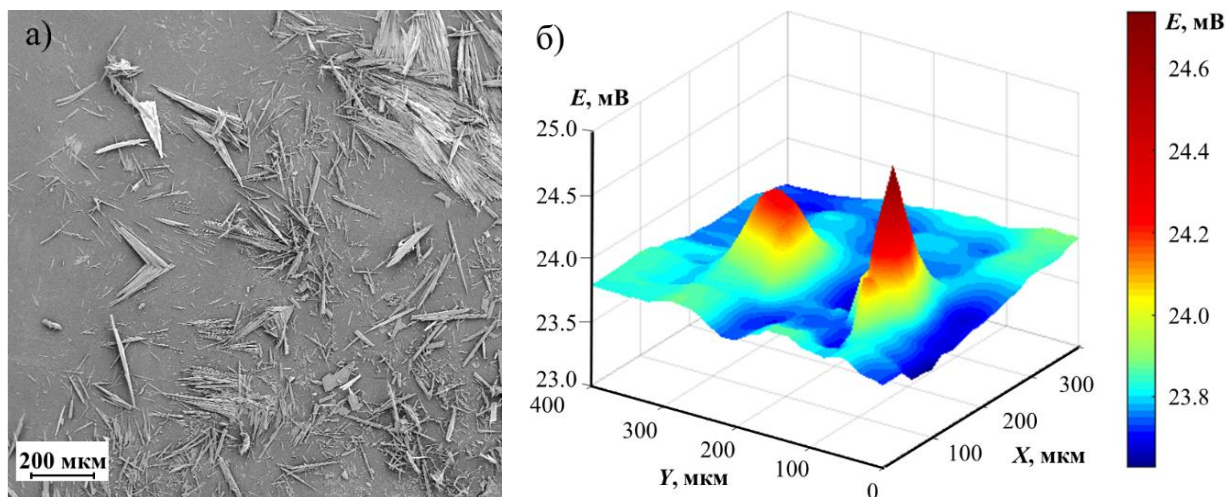


Рисунок 2.11 – Изображение осадка $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ на поверхности мембраны AMX-sb, обращенной в камеру концентрирования, полученное методом РЭМ, (а) и результат сканирования распределения скачка потенциала над мембраной, покрытой слоем осадка (б)

Из формы пиков можно заключить, что кластер, расположенный слева, обладает менее плотной структурой, чем кластер, расположенный справа. Таким образом, в данном случае метод СЭХМ дает аналогичную информацию, что и РЭМ, но позволяет получать эту информацию непрерывно во времени без извлечения мембраны из ЭД ячейки.

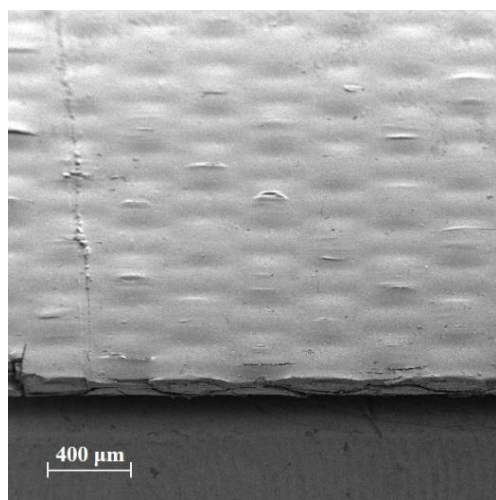
2.3.2 Визуализация геометрической неоднородности поверхности ионообменных мембран

Исследование влияния геометрической неоднородности поверхности мембран на распределение электрического потенциала в канале электродиализатора вблизи поверхности мембраны представляет особый интерес, т.к. предполагается, что геометрическая неоднородность мембран также, как и электрическая, способствует появлению неоднородностей в

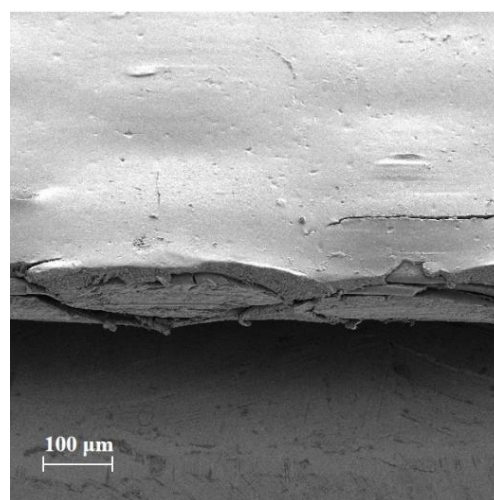
распределении электрического потенциала. Поскольку все измерения проводятся непосредственно в ЭД ячейке, высота волнистости, которая непосредственно влияет на распределение потенциала, должна определяться наиболее точно из результатов сканирования распределения электрического потенциала. При сканировании на постоянной высоте изменяется расстояние между кончиком капилляра и поверхностью мембраны, а значит и проводимость раствора между ними.

В результате экспериментальных исследований [288] установлено, что армированные гомогенные мембраны обладают геометрической неоднородностью, превышающей по высоте волнистость, известную из результатов, опубликованных ранее [206,261]. В качестве объектов исследования выступали мембраны Neosepta (Astom, Япония) (**рисунок 2.12**).

Эти ИОМ производят пастовым методом, и они считаются электрически однородными. Мембраны состоят из случайно сшитого сульфированного (в случае CMX и CMX-sb) или аминированного (в случае AMX и AMX-sb) сополимера стирол-дивинилбензола (45–65 %) и поливинилхлорида (45–55 %). Частицы поливинилхлорида диаметром до 100 нм используются в качестве эластичного наполнителя. За исключением армирующей ткани, мембраны не содержат структурных неоднородностей размером более 1 мкм [227], что подтверждено исследованиями среза (**рисунок 2.12**)



а)



б)

Рисунок 2.12 – Изображения поверхности сухой мембраны Neosepta CMX, полученные методом РЭМ

Для характеристики геометрической неоднородности поверхности ИОМ использовались четыре параметра: высота волнистости, b , мкм, которая равна расстоянию от вершины «холма» до основания «долины» на поверхности мембраны; толщина мембраны, d , мкм; кажущаяся толщина мембраны, d_{app} , мкм, которая является суммой толщины мембраны и высоты волнистости; и шаг волнистости, мкм, (**рисунок 2.13**).

Высота волнистости определялась двумя способами: путем нахождения разницы в фокусном расстоянии последовательной фокусировкой на вершинах холмов и основаниях долин методом ОМ и путем обработки оптических и РЭМ-изображений (**рисунок 2.12**) срезов сухой (**рисунок 2.13а, в, д, ж**) и набухшей (**рисунок 2.13б, г, е, з**) мембран. Результаты определения параметров геометрической неоднородности приведены в **таблице 2.1**.

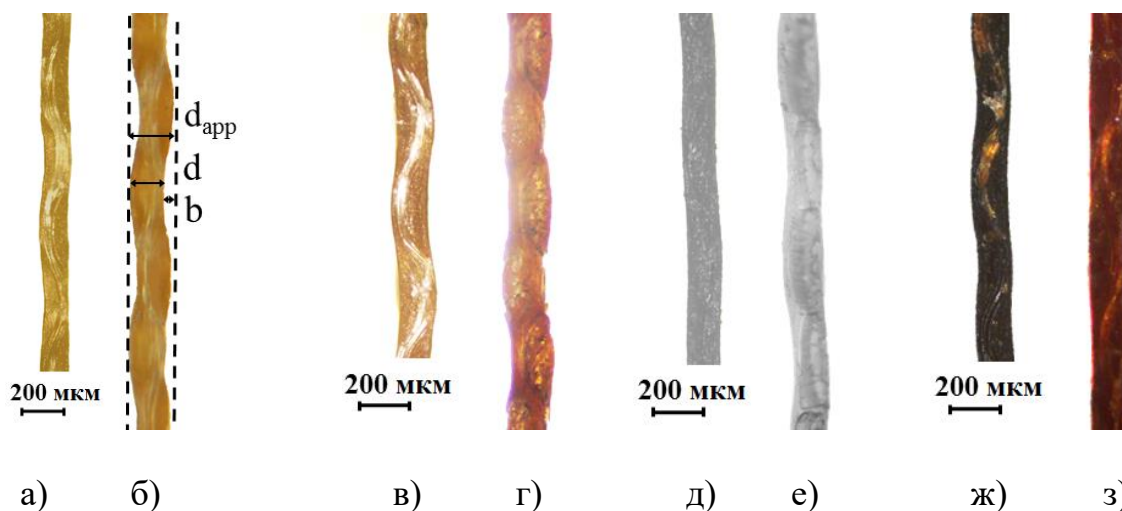


Рисунок 2.13 – Оптические изображения срезов исследованных гомогенных ИОМ в сухом (а, в, д, ж) и набухшем состоянии (б, г, е, з): Neosepta CMX (а, б), CMX-sb (в, г), AMX (д, е) и AMX-sb (ж, з)

В сухом состоянии высота волнистости наибольшая в случае мембраны CMX-sb, $b = 30 \pm 5$ мкм (**таблица 2.1**).

Таблица 2.1 – Параметры геометрической неоднородности мембран Neosepta, определенные методами ОМ и РЭМ и с использованием микрометра

Параметры	CMX	CMX-sb	AMX	AMX-sb
d , мкм (сухая) (ОМ + РЭМ)	120 ± 10	130 ± 10	120 ± 10	120 ± 10
d , мкм (набухшая) (ОМ)	150 ± 10	160 ± 10	130 ± 10	140 ± 10
b , мкм (сухая) (ОМ + РЭМ)	25 ± 5	30 ± 5	10 ± 5	15 ± 5
b , мкм (набухшая) (ОМ)	55 ± 10	35 ± 5	30 ± 5	20 ± 5
$d+b$, мкм (сухая) (ОМ + РЭМ)	140 ± 10	160 ± 10	130 ± 10	140 ± 10
$d+b$, мкм (набухшая) (ОМ)	210 ± 10	200 ± 10	160 ± 10	160 ± 10
d_{app} , мкм (сухая) (микрометр)	155 ± 3	155 ± 3	135 ± 3	145 ± 3
d_{app} , мкм (набухшая) (микрометр)	175 ± 3	175 ± 3	140 ± 3	150 ± 3

При набухании в 0.02 М растворе NaCl толщина мембраны, d , увеличивается, а значение b изменяется незначительно и остается постоянным в пределах доверительного интервала. Мембрана AMX-sb демонстрирует аналогичное поведение, значение $b = 20 \pm 5$ мкм, полученное в данном исследовании, хорошо согласуется с результатами E. Güler et al. [111] и К.А. Небавской и соавт. [206]. Однако в случае CMX и AMX параметр b увеличивается более чем в два раза при набухании. В набухшем состоянии высота волнистости мембраны CMX наибольшая, $b = 55 \pm 10$ мкм.

Методом СЭХМ в условиях, аналогичных исследованию электрической неоднородности, проведено измерение распределения электрического потенциала вблизи поверхности мембраны CMX, обладающей наибольшим значением высоты волнистости в набухшем состоянии (**рисунок 2.14**).

При сканировании нормальное расстояние от подвижного микрокапилляра до волнистой проводящей поверхности изменяется. В результате также изменяется значение скачка потенциала между

фиксированным и подвижным измерительными капиллярами. Поскольку электропроводность 0.02 М раствора NaCl ниже, чем электропроводность мембраны CMX [289], скачок потенциала меньше над холмами и выше над долинами. Кроме того, распределения скачка потенциала вдоль поверхности мембраны измеряется при постоянной плотности тока (равной 5.0 А/м^2 , а предельная плотность тока равна 12.8 А/м^2) в условиях концентрационной поляризации, которая сильнее вблизи долины. Таким образом, на картах распределения потенциала холмы и долины соответствуют минимумам и максимумам соответственно.

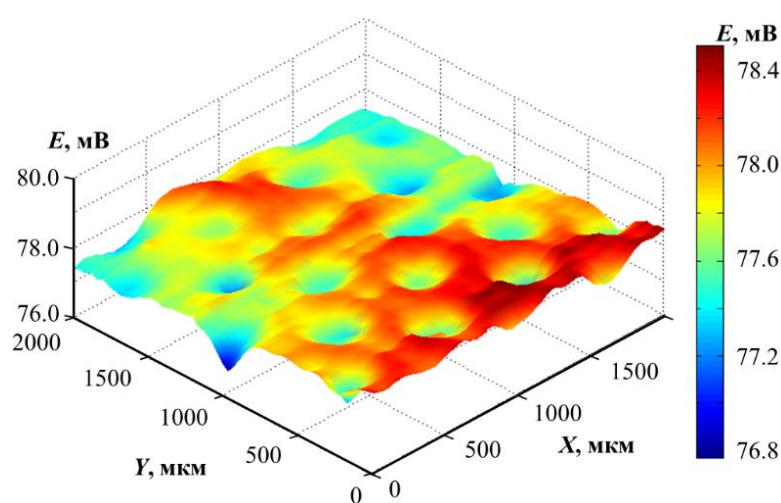


Рисунок 2.14 – Распределение скачка потенциала у поверхности гомогенной мембраны CMX

В случае сухой мембраны CMX шаг волнистости поверхности, определяемый с помощью ОМ, составляет около 575 мкм в одном направлении (X) и 650 мкм в другом (Y); расстояние между вершинами двух ближайших холмов – 430 мкм (**рисунок 2.15а**). В случае набухшей мембраны эти параметры, определяемые оптическим микроскопом, составляют 620, 700 и 460 мкм, соответственно (**рисунок 2.15б**). Метод СЭХМ в пределах погрешности измерений дает тот же результат для мембраны, закрепленной в проточной ЭД ячейке (**рисунок 2.15в**).

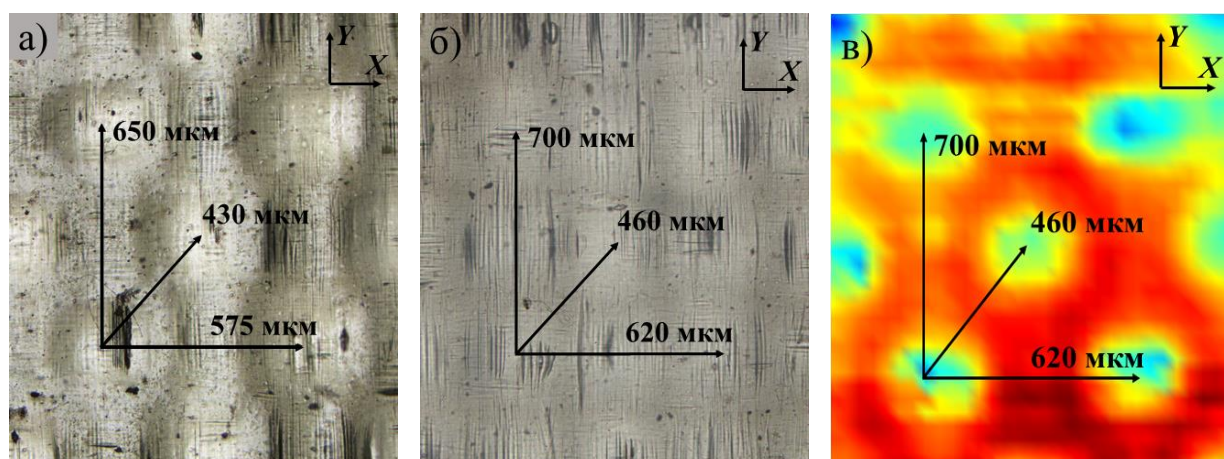


Рисунок 2.15 – Расстояние между вершинами соседних холмов на поверхности мембраны CMX, определенное из оптических изображений ее поверхности в сухом (а) и набухшем (б) состоянии и распределения скачка потенциала методом СЭХМ (в)

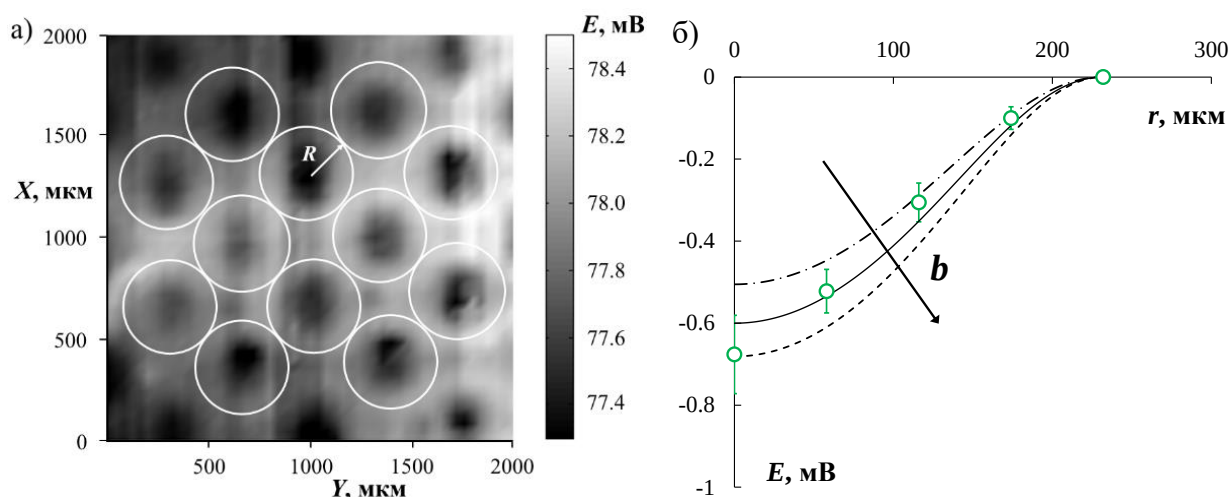
Существует значительная корреляция между расположением холмов и долин в сухом и влажном состоянии, обнаруженная с помощью методов СЭХМ и ОМ: отношение расстояния между соседними холмами вдоль оси X к аналогичному расстоянию вдоль оси Y остается постоянным при переходе из сухого в набухшее состояние (**таблица 2.2**). При этом расстояние между холмами увеличивается от 575 до 620 мкм и от 650 до 700 мкм по осям X и Y , соответственно.

Таблица 2.2 – Расстояние между соседними холмами на поверхности мембраны CMX

Шаг волнистости	Сухая мембрана, ОМ	Набухшая мембрана, ОМ	Набухшая мембрана, СЭХМ
по оси X , мкм	575 ± 10	620 ± 10	620 ± 10
по оси Y , мкм	650 ± 10	700 ± 10	700 ± 10
X/Y	0.89	0.89	0.89

Для обработки экспериментальных данных, полученных методом СЭХМ, и нахождения параметров геометрической неоднородности, в частности значения высоты волнистости, была использована математическая модель, описанная в работе [288]. Модель основана на уравнениях Нернста – Планка, законах сохранения массы и заряда и уравнении локальной

электронейтральности. Обработка экспериментальных данных СЭХМ с использованием математического моделирования (**рисунок 2.16а**) позволила найти значение высоты волнистости, b , поверхности мембраны (расстояние между высотами, отвечающими самой высокой и самой низкой точкам) (**рисунок 2.16б**). Показано хорошее согласие между экспериментальным и теоретическим распределениями потенциала в случае набухшей мембраны СМХ, когда b в расчетах составляет 45 мкм (**рисунок 2.16б**). Таким образом значение b согласуется со значением, определенным с помощью ОМ, которое составляет 55 ± 10 мкм (**таблица 2.1**). Однако СЭХМ позволяет получать информацию о параметрах геометрической неоднородности непосредственно во время ЭД.



Теоретические кривые рассчитаны при высоте волнистости 35, 45 и 55 мкм.

Рисунок 2.16 – Представление элементарного участка геометрически неоднородной поверхности в виде кругов радиусом $R = 230$ мкм (а) и сравнение экспериментального (точки с доверительным интервалом) и расчетного (кривые) распределения скачка потенциала вблизи поверхности мембраны (б)

Как упоминалось выше, геометрическая неоднородность поверхности мембраны, в принципе, может обеспечивать существенное увеличение скорости массопереноса из-за увеличения активной площади мембраны. Однако в случае мембран Neosepta этот эффект не превышает 5 %. Тем не менее, электроконвективное перемешивание на поверхности становится более эффективным, когда увеличивается тангенциальная составляющая электрической силы, приложенной к области пространственного заряда в

обедненном растворе [206,250]. В промышленных электродиализаторах толщина ДС составляет 50-100 мкм, что сопоставимо со значением высоты волнистости набухшей мембраны СМХ. Таким образом, кривизна поверхности может оказать существенное влияние на вынужденный и индуцированный током конвективный перенос в каналах электродиализатора.

Понимание причин волнистости поверхности полезно для дальнейшего улучшения мембран путем оптимизации параметров геометрической неоднородности их поверхности. Специальная армирующая ткань с контролируемой амплитудой и периодом может быть использована для получения целевых параметров волнистости поверхности. Ионообменный материал также должен иметь определенную степень набухания, поскольку морфология мембраны изменяется при набухании.

2.4 Влияние геометрической и электрической неоднородностей поверхности ионообменных мембран на их электрохимические характеристики

Известно, что свойства поверхности ИОМ значительно влияют на их электрохимические характеристики и, как следствие, на скорость массопереноса и генерации H^+/OH^- ионов при сверхпредельных плотностях тока. К таким свойствам относят электрическую и геометрическую неоднородности поверхности, степень её гидрофобности/гидрофильности, заряд поверхности и др.

Стоит отметить, что на поведение ИОМ влияют не только те свойства, которые формируются в процессе производства мембран, но также те, которые приобретаются во время их эксплуатации, например, образование осадка на поверхности ИОМ, который увеличивает электрическую и геометрическую неоднородность мембран [268], или образование каверн вследствие электрохимической деструкции ионообменного полимера в процессе эксплуатации, которые изменяют гидрофобность поверхности, заряд и увеличивают геометрическую неоднородность [290].

В последние годы внимание исследователей в большей степени приковано к исследованию влияния параметров электрической и геометрической неоднородности поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики, т.к. эти свойства могут быть легко изменены для достижения максимальной эффективности процесса. Кроме того, подобные исследования могут стать основой для новых коммерческих образцов мембран, используемых в мембранных процессах обессоливания, концентрирования и разделения.

2.4.1 Влияние волнистости профиля мембран на операционные характеристики электродиализа

Из литературных данных известно, что даже небольшая волнистость поверхности может приводить к усилению электроконвекции, возникающей как электроосмотическое скольжение [258]. Влияние геометрической неоднородности ИОМ на развитие электрокинетических эффектов на микроуровне было теоретически и экспериментально показано в ряде работ [216,224,225]. В данном исследовании на основе накопленных знаний о влиянии геометрической неоднородности на электрохимические характеристики ИОМ были изготовлены образцы с заданными параметрами этой неоднородности с целью их оптимизации и анализа их влияния.

Образцы изготовлены на основе мембраны МК-40 и отличаются высотой волнистости: 120 и 50 мкм у мембран МК-40-1 и МК-40-2, соответственно (**рисунк 2.17**). Расстояние между вершинами соседних холмов в обоих случаях составляет 600 мкм.

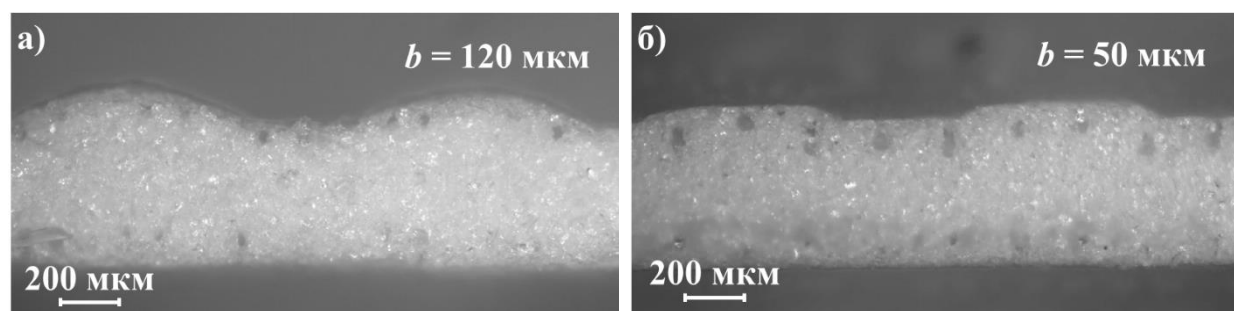


Рисунок 2.17 – Оптические изображения срезов поверхности геометрически неоднородных мембран МК-40-1 (а) и МК-40-2 (б)

Результаты изучения полученных образцов мембран методом вольтамперометрии (**рисунок 2.18а**) позволяют заключить, что длина плато предельного тока в случае мембран с волнистой поверхностью сокращается по сравнению с исходной мембраной.

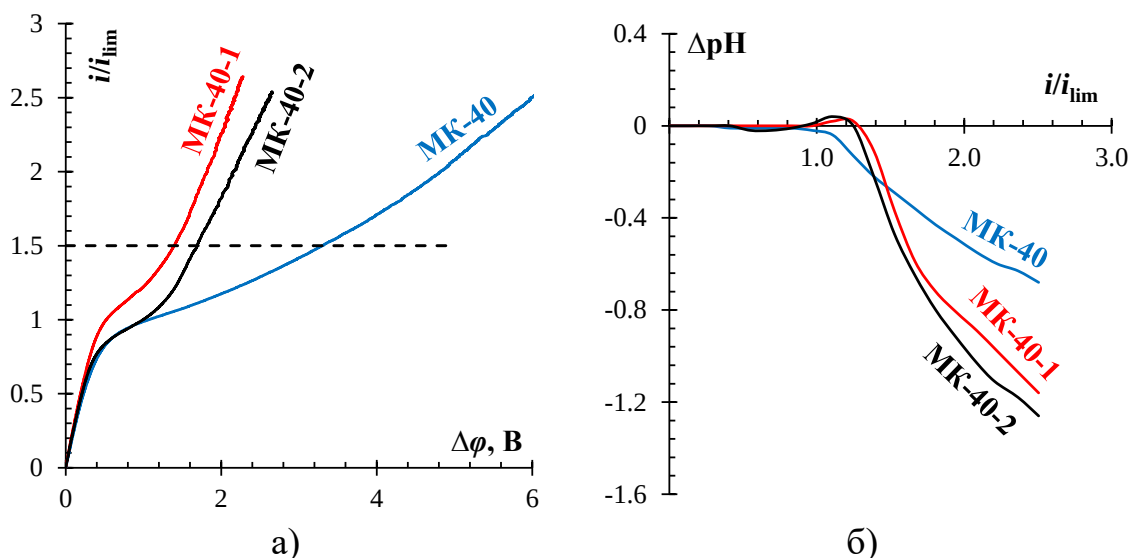


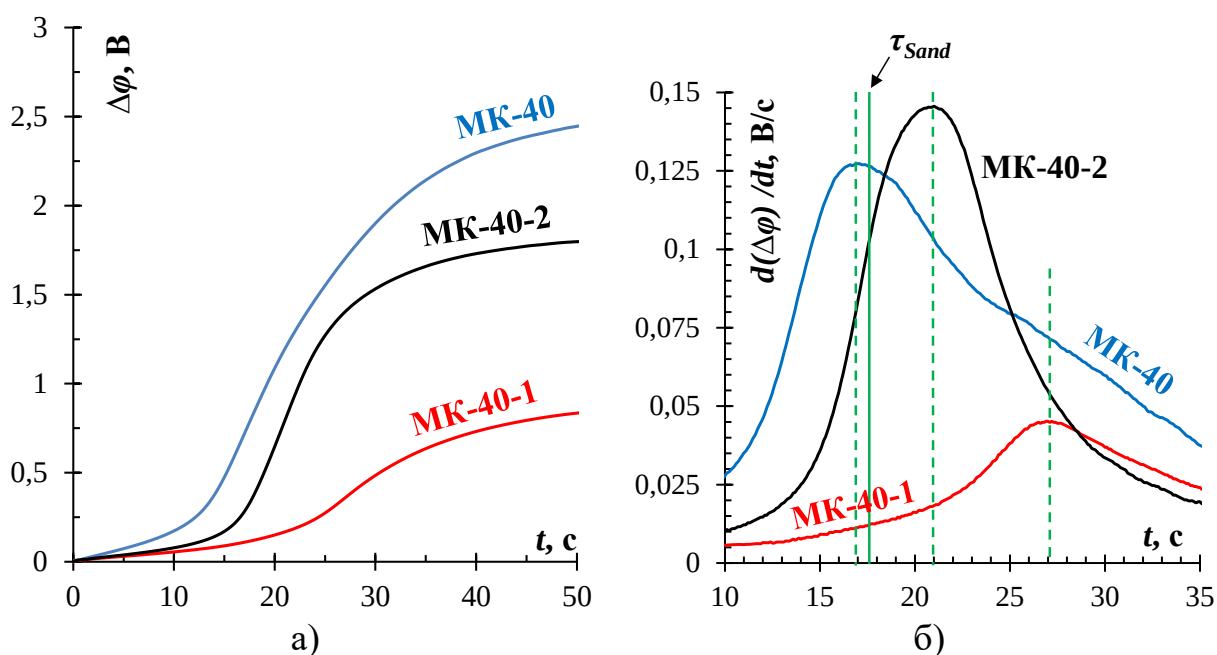
Рисунок 2.18 – ВАХ исходной мембраны МК-40 и образцов мембран с волнистой поверхностью (а) и разность рН на входе и выходе камеры обессоливания (б)

Предельный ток в случае образца МК-40-1, имеющего большую высоту волнистости, растет на 20 %, что говорит о более эффективном электроконвективном перемешивании раствора у его поверхности. Сокращение длины плато указывает на снижение порогового скачка потенциала, при котором развивается неравновесная интенсивная электроконвекция (по механизму ЭО второго рода). Разность рН на входе и выходе КО (рисунок 2.18б) показывает, что раствор в КО с мембранами с волнистой поверхностью подкисляется сильнее, чем в случае использования исходной мембраны. Это значит, что диссоциация воды у поверхности КОМ с волнистой поверхностью идет менее интенсивно по сравнению с исходной, что также подтверждает интенсификацию электроконвективного перемешивания раствора.

Стоит отметить, что энергозатраты на ЭД обессоливание, которые при заданном токе определяются скачком потенциала, возникающим на мембране, снижаются при формировании волнистости на поверхности ИОМ. На

рисунке 2.18а видно (горизонтальная пунктирная линия), что при $1.5i_{lim}$ скачок потенциала на мембранах с волнистой поверхностью меньше примерно в 2 раза.

О более интенсивном развитии электроконвекции можно также судить по результатам, полученным методом хронопотенциометрии (рисунк 2.19). Из ХП, полученных при $1.4 i_{lim}$ (рисунк 2.19а), следует, что формирование геометрической неоднородности приводит к снижению скачка потенциала в случае геометрически неоднородных мембран при заданной плотности тока. К тому же можно заметить, что скорость роста скачка потенциала в случае мембраны МК-40-1 заметно ниже, чем на других образцах, что также свидетельствует об интенсификации перемешивания раствора электролита у поверхности образца.



Пунктирные вертикальные линии соответствуют переходным временам образцов, сплошная вертикальная линия соответствует теоретическому переходному времени, τ_{Sand} , рассчитанному по уравнению Санда (уравнение 2.1).

Рисунок 2.19 – ХП исходной и разработанных геометрически неоднородных мембран при $1.4 i_{lim}$ (а) и их производные (б) для определения переходного времени

По полученным значениям переходных времен (рисунк 2.19б) также можно заключить, что формирование геометрической неоднородности

приводит к интенсификации перемешивания раствора. Можно заметить, что в случае исходной мембраны МК-40 экспериментально определенное переходное время меньше, чем рассчитанное по уравнению Санда, что может быть обусловлено электрической неоднородностью поверхности этой мембраны. Однако формирование геометрической неоднородности приводит к росту скорости перемешивания, о чем свидетельствует увеличение переходного времени почти в 2 раза в случае мембраны МК-40-1.

Полученные результаты хорошо согласуются с теоретическими представлениями о сценарии развития электроконвективного перемешивания у поверхности ИОМ. Из литературы известно [291,292], что вклад электроконвекции в перенос ионов соли является максимальным, когда электроконвективные вихри вовлекают в движение весь ДС. Поскольку форма вихря близка к кругу, а между двумя вершинами холмов на поверхности мембраны формируется два вихря или больше, можно ожидать, что оптимальным будет шаг волнистости, близкий к удвоенной толщине ДС ($\delta = 260$ мкм). В случае разработанных мембран расстояние между вершинами соседних холмов составляет 600 мкм, что соответствует теоретически оптимальному размеру шага волнистости. В результате, в случае мембраны МК-40-1 появляется возможность развития вихрей, сопоставимых по размеру с толщиной ДС, вовлекающих раствор из объема ЭД канала в процесс переноса и эвакуирующих обессоленный раствор от поверхности мембраны в глубь канала.

2.4.2 Экранирование поверхности мембран

Для анализа влияния параметров электрической неоднородности на сверхпределный массоперенос изготовлены и исследованы 6 образцов мембран с электрически неоднородной поверхностью на основе гомогенной мембраны АМХ-sb [293]. На исходную мембрану наносились непроводящие полосы полиакрилата стирола. Выбор параметров проводящих и непроводящих областей (**рисунок 2.20, таблица 2.3**) обусловлен следующими теоретическими и практическими предпосылками:

1. Интервал значений доли поверхности, занятой непроводящими областями, должен включать те значения, которые были найдены, как оптимальные в теоретических работах: около 10 % в работе В.И. Заболоцкого и соавт. [224] и 60 % в работе S.M. Davidson и соавт. [216]. Различие между двумя моделями состоит в том, что в модели S.M. Davidson не учитывается вынужденное течение жидкости.

2. Шаг рисунка неоднородной поверхности должен быть сопоставим с толщиной ДС, δ , которая, согласно оценке, проведенной с помощью уравнения Левека для условий эксперимента, равна 260 мкм.

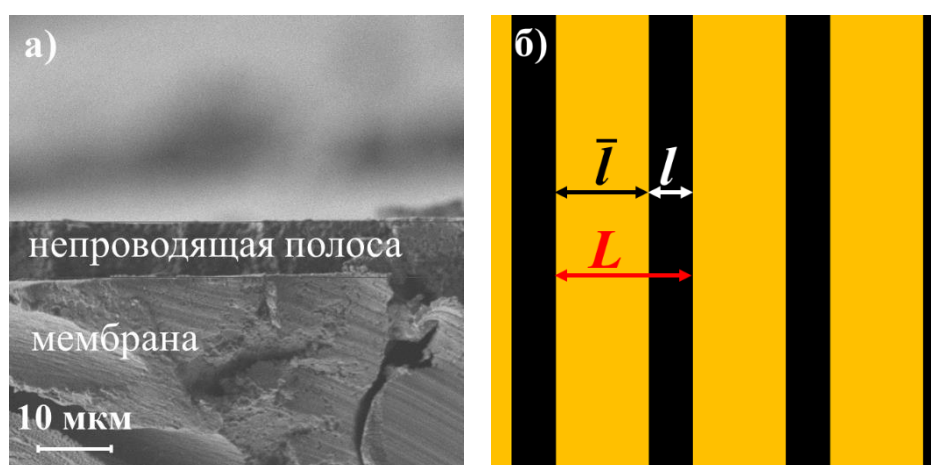


Рисунок 2.20 – Изображение среза вдоль непроводящей полосы на поверхности АМХ-sb (а), полученное методом РЭМ, и схема расположения непроводящих полос на ее поверхности (б)

Последнее условие обусловлено теоретическими представлениями о структуре электроконвективных вихрей. Из литературы известно [291,292], что вклад электроконвекции в перенос ионов соли является максимальным, когда электроконвективные вихри вовлекают в движение весь ДС. Поскольку форма вихря близка к кругу, а между двумя непроводящими полосами формируется два вихря или больше, можно ожидать, что оптимальным будет шаг, близкий к удвоенной толщине ДС.

Непроводящие полосы нанесены на поверхность набухших образцов, предварительно протертых фильтровальной бумагой, методом 2D лазерной печати. Срез готовой мембраны с электрической неоднородностью поверхности исследован методом РЭМ (**рисунок 2.20а**). Высота выступа

непроводящих полос над поверхностью мембраны составляет 7 ± 2 мкм. Параметры повторяющегося фрагмента рисунка на поверхности мембраны показаны на **рисунке 2.20б** и приведены в **таблице 2.3**.

Таблица 2.3 – Задаваемые параметры электрической неоднородности

Обозначение образца		Доля непроводящих областей (θ_{nc} , %)	Ширина непроводящих областей (l , мкм)	Ширина проводящих областей ($\bar{l}$, мкм)	Ширина повторяющего -ся фрагмента (L , мкм)
AMX-sb	исходная	0	вся поверхность является проводящей		
	10 % – 1	10	100	900	1000
	40 %	40	400	600	1000
	60 %	60	600	400	1000
	5 %	5	100	1900	2000
	10 % – 2	10	200	1800	2000
	25 %	25	500	1500	2000

Образец исходной мембраны (AMX-sb исходная), использованный для сравнения, также прошел обработку в принтере без нанесения рисунка с целью достижения одинаковых условий подготовки мембран к испытаниям. Таким образом, исходный и модифицированные образцы мембраны испытали одинаковую температурную обработку и отличались только наличием полос.

Экспериментальные ВАХ исследованных образцов мембран с разной долей непроводящей поверхности представлены на **рисунке 2.21**. Экспериментальная предельная плотность тока для образцов AMX-sb 10 %-1 и AMX-sb 10 %-2 (обозначения в **таблице 2.3**), у которых 10 % поверхности экранировано непроводящим материалом, превышает предельную плотность тока для гомогенной мембраны, прошедшей предподготовку в тех же условиях. Экранирование 5 % поверхности ИОМ (AMX-sb 5 %-2) не приводит к существенному изменению электрохимических характеристик. С увеличением доли непроводящей поверхности, θ_{nc} , на величину более 10 % происходит снижение экспериментальной предельной плотности тока. Найденное оптимальное значение доли непроводящей поверхности ближе к теоретическому диапазону этой величины, определенному в работе Заболоцкого [224] и соавт., чем к оценкам Davidson и соавт. [216]. Такая же оптимальная доля непроводящей поверхности была

экспериментально определена в работе Коржовой и соавторов [225] в случае гомогенных мембран, частично экранированных пятнами непроводящего полимера на их поверхности.

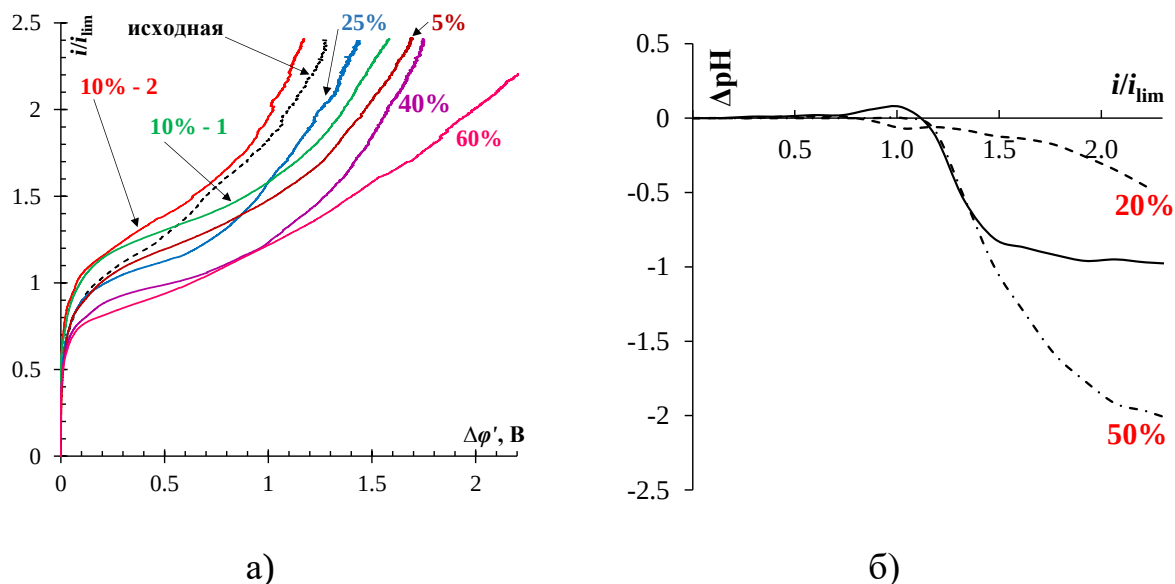
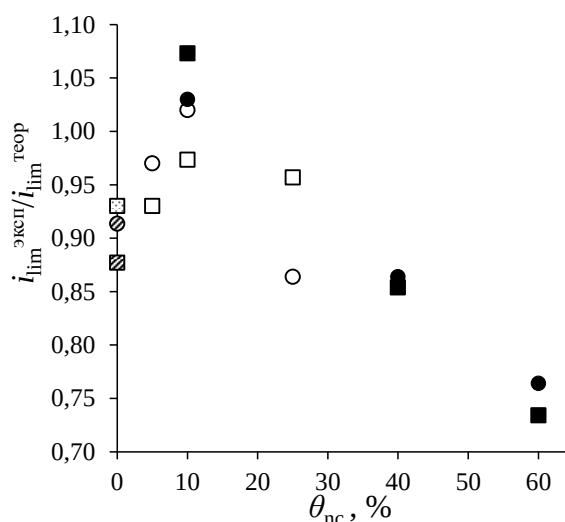


Рисунок 2.21 – Экспериментальные ВАХ образцов мембран (а) и разность рН на входе и выходе камеры обессоливания в зависимости от i/i_{lim} (б)

На **рисунке 2.22** можно заметить, что имеется максимум, близкий к 10 %, на зависимости предельной плотности тока от доли непроводящей поверхности. Стоит отметить, что как в работе Davidson [216], так и в работе Заболоцкого [224] прирост сверхпредельной плотности тока при переходе от гомогенной мембраны к оптимизированной гетерогенной может быть больше, чем в 1.8 раз, что существенно превышает полученные экспериментальные результаты. Во-первых, это связано с тем, что в работе [216] изучается система без вынужденного течения раствора, что также может влиять на электрохимические характеристики. Во-вторых, поверхность АМХ-sb является не плоской, как в моделях [216,224], а волнистой (высота волнистости составляет 20 мкм) с расстоянием между ближайшими вершинами около 500 мкм, что в совокупности с выступающими непроводящими областями (высота около 7 мкм, **рисунок 2.20а**), образующими прямой угол на границе с проводящими, может быть причиной появления застойных зон, где скорость конвективного перемешивания мала, а степень концентрационной поляризации достаточно высока.



Маркер-квадрат и круг обозначают характеристики непроработанных и проработанных под током мембран, соответственно; пустые и закрашенные маркеры относятся к мембранам, у которых ширина повторяющегося участка поверхности составляет 2000 и 1000 мкм, соответственно; заштрихованные маркеры - к мембране АМХ - $sb_{исх}$, маркеры, заполненные точками – к коммерческой мембране АМХ- sb , не прошедшей обработку.

Рисунок 2.22 – Зависимость отношения предельной плотности тока, определенной экспериментально, к теоретической предельной плотности тока от доли непроводящей поверхности

Известно также, что имеется взаимосвязь между скоростью генерации ионов H^+/OH^- и интенсивностью электроконвекции: чем интенсивнее электроконвекция, тем эффективнее происходит доставка «свежего» раствора к поверхности мембраны и эвакуация обедненного раствора от поверхности в ядро потока [294]. О скорости генерации ионов H^+/OH^- можно судить по разнице рН на входе и выходе КО. Величина ΔpH в этом случае характеризует разницу скоростей генерации ионов H^+/OH^- на АОМ и КОМ, образующих КО. При диссоциации воды у поверхности АОМ ионы H^+ удаляются в объем КО, а ионы OH^- движутся через эту мембрану в соседнюю КК. При диссоциации воды у поверхности КОМ в объем КО поступают ионы OH^- , а ионы H^+ движутся через эту мембрану в соседнюю КК, примыкающую к мембране. Раствор в КО подкисляется, когда скорость генерации ионов H^+/OH^- на АОМ больше, чем на КОМ. Поскольку в качестве КОМ, формирующей вместе с исследуемой АОМ камеру обессоливания, используется одна и та же мембрана МК-40, можно утверждать, что чем меньше измеряемое значение ΔpH , тем интенсивнее идет генерация ионов H^+/OH^- на анионообменной

мембране. Более эффективный массообмен приводит к более высокой концентрации ионов соли у поверхности мембраны. В таких условиях, во-первых, H^+/OH^- ионам, генерированным у поверхности, труднее конкурировать с ионами соли, что обуславливает более низкое число переноса ионов – продуктов диссоциации воды при одной и той же скорости генерации. Во-вторых, сама скорость генерации ионов H^+/OH^- снижается, поскольку она определяется скачком потенциала на межфазной границе, а этот скачок потенциала в условиях более интенсивного массообмена снижается.

Эта закономерность выполняется и в полученных данных (рисунки 2.216): при равном отношении i/i_{lim} величина $\Delta p\text{H}$ в случае доли непроводящей поверхности, равной 20 %, существенно меньше, чем в случае исходной гомогенной мембраны и модифицированной при $\theta_{\text{nc}} = 50$ %. Это означает, что скорость генерации ионов H^+/OH^- на модифицированной АОМ с $\theta_{\text{nc}} = 20$ % меньше, чем на исходной, во всем диапазоне значений i/i_{lim} . Максимальная скорость генерации ионов H^+/OH^- наблюдается в случае модифицированной мембраны при $\theta_{\text{nc}} = 50$ %. Таким образом, можно утверждать, что во всех рассмотренных случаях (в диапазоне значений θ_{nc} от 5 до 50 %), при заданном скачке потенциала бóльшая плотность тока через модифицированную мембрану по сравнению с исходной означает также и бóльшую величину скорости массопереноса.

Предельная плотность тока для мембраны AMX-sb 10 %-2 при любом скачке потенциала является наибольшей при сравнении с любой из изученных мембран, в том числе AMX-sb и AMX-sb 10 %-1 [293]. Ширина как проводящей, так и непроводящей полос на поверхности AMX-sb 10 %-2 в два раза больше, чем на поверхности AMX-sb 10 %-1. Видимо, это и является причиной различия в их поведении в отношении развития электроконвекции. Возможно, что для формирования крупных вихрей требуется достаточно протяженная непроводящая область – иначе два соседних вихря мешают росту друг друга. С другой стороны, крупные вихри, как показывают расчеты Pham и соавторов [258], могут образовываться и на гомогенной поверхности. Поэтому возможно, что в случае, когда шаг рисунка на поверхности равен

2000 мкм, происходит образование вихрей не только на границах проводящих и непроводящих областей, но и внутри проводящей области.

Следует отметить, что поверхность ИОМ с большой долей электрической неоднородности способствует снижению скорости сверхпредельного массопереноса (например, при $\Delta\phi' > 0.7$ В) и увеличению энергозатрат (**рисунок 2.21а**). На **рисунке 2.22** видно, что экспериментальная предельная плотность тока выше теоретической только для образцов АМХ-sb, АМХ-sb 10 %-1 и АМХ-sb 10 %-2, что обусловлено приростом в скорости массопереноса. Высокая предельная плотность тока в случае гомогенной мембраны объясняется способностью вихрей саморегулироваться по размеру у такой поверхности. В случае гетерогенной поверхности, вихри зарождаются на границах проводящих и непроводящих областей. Когда они становятся достаточно большими и имеют высокое гидродинамическое сопротивление, вынужденное течение раствора сносит их вдоль поверхности ИОМ.

Таким образом, показано, что формирование на поверхности гомогенной мембраны электрической неоднородности путем нанесения непроводящих параллельных друг другу полос приводит к росту предельной плотности тока и скорости массопереноса.

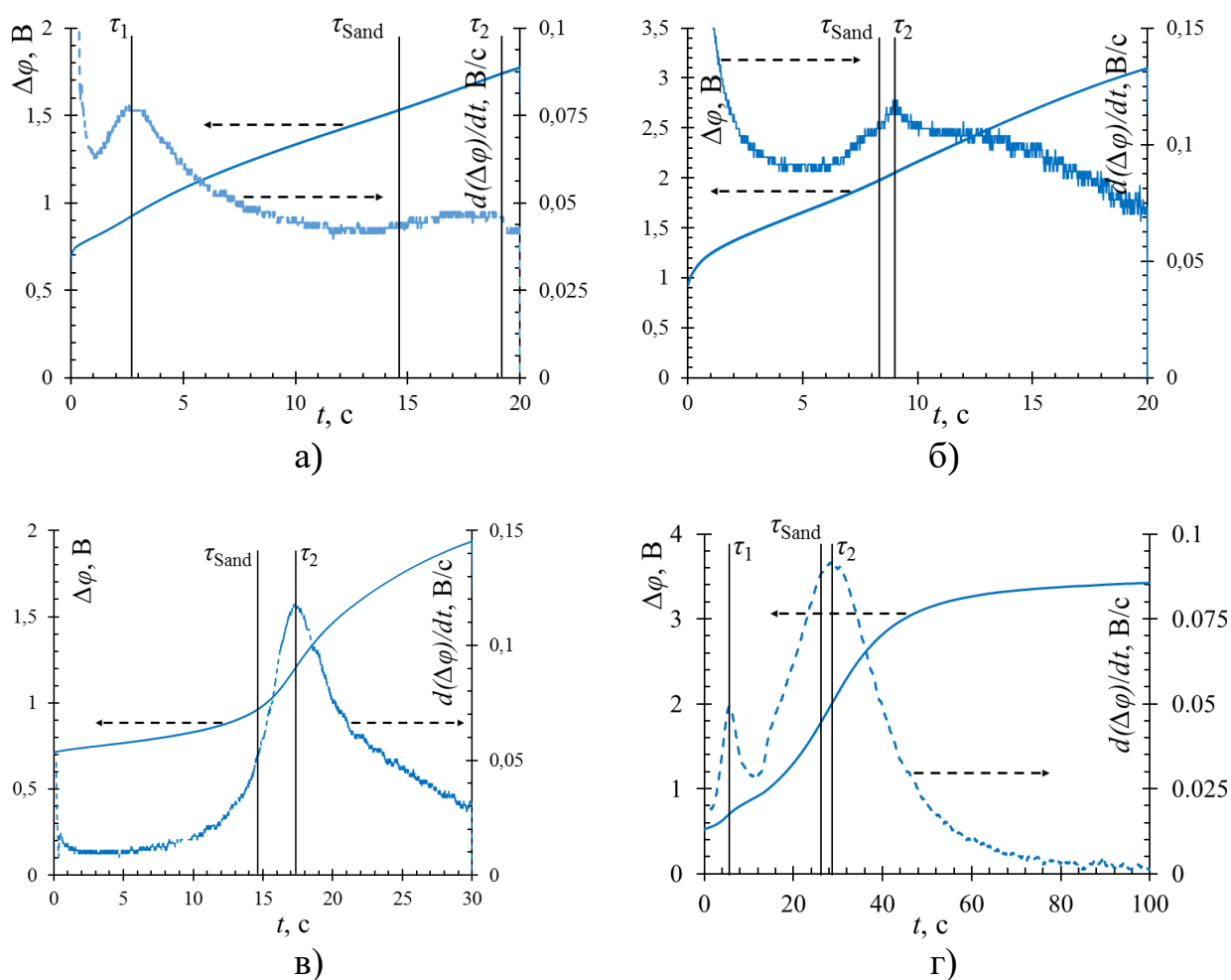
2.4.3 Явление двух переходных времен на хронопотенциограммах

Из теории Санда следует, что в бинарных электролитах переходное время может принимать только одно значение. Однако, как показывает анализ литературы (**подраздел 2.1**), возможно возникновение нескольких переходных времён для многокомпонентных или многослойных электродных и мембранных систем. В рамках диссертационной работы впервые показано, что существует еще одна причина возникновения двух переходных времен в мембранных системах – электрическая неоднородность поверхности ИОМ [295,296].

Около 80 % поверхности мембраны МА-41 покрыто полиэтиленом; ионную проводимость обеспечивают частицы ионообменной смолы, занимающие лишь ~20 % поверхности, случайным образом распределённые и варьирующиеся по диаметру от 4 до 50 мкм [227] (**рисунок 2.9**). Такая сложная

структура затрудняет анализ взаимосвязи параметров электрической неоднородности с электрохимическими характеристиками мембраны, поэтому для его упрощения на данном этапе также использовались гетерогенные мембраны М1 и М2 с чётко определёнными проводящими областями (рисунок 2.5).

ХП исследуемых образцов были получены при плотностях тока, превышающих предельную плотность тока, i_{lim} , рассчитанную по уравнению Левека. Несколько ХП, полученных для разных мембран при разных плотностях тока, приведены на рисунке 2.23.

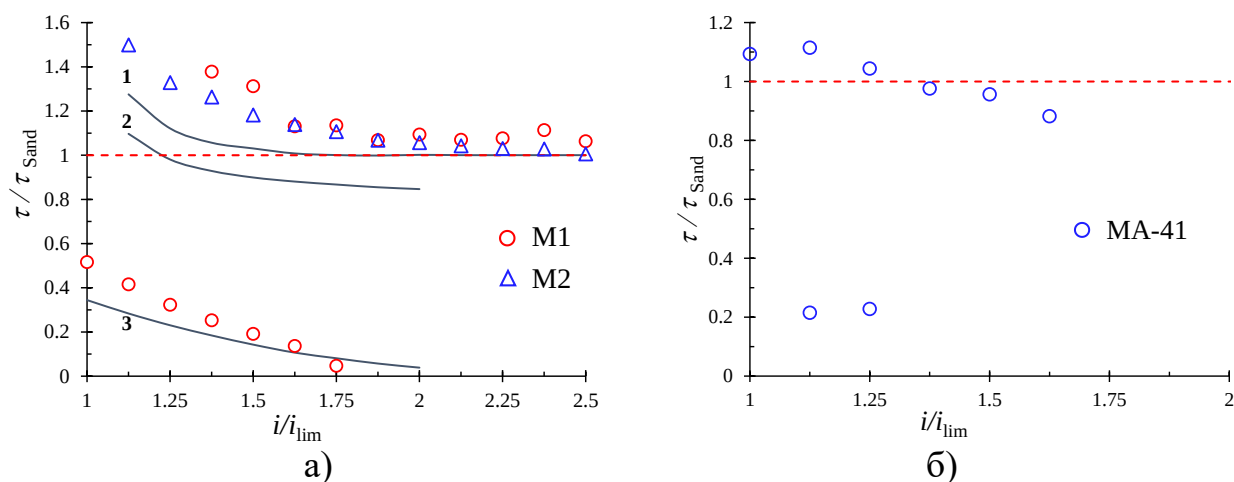


Сплошные вертикальные линии соответствуют первому, τ_1 , (если имеется) и второму, τ_2 , экспериментальным переходным временам, а также теоретическому переходному времени, τ_{Sand} , рассчитанному по уравнению Санда.

Рисунок 2.23 – ХП исследуемых мембран в координатах $\Delta\phi$ от t (сплошная линия) и их производные по времени в координатах $d(\Delta\phi)/dt$ от t (пунктирная линия) при $i=1.5 i_{lim}$ (а) и $2.0 i_{lim}$ (б) для мембраны М1; при $1.5 i_{lim}$ для мембраны М2 (в); при $1.125 i_{lim}$ для мембраны МА-41 (г)

Как показано на **рисунках 2.23 и 2.24**, величина и количество переходных времен зависят от природы мембраны и заданной плотности тока. На производных ХП по времени в координатах $d(\Delta\phi)/dt$ от t в случаях мембран М1 при $i = 1.5 i_{lim}$ и МА-41 при $i = 1.125 i_{lim}$ (**рисунки 2.23а, г и 2.24**) найдено два максимума. Как обсуждалось в первой главе, каждый максимум соответствует появлению нового или изменению механизма переноса ионов, что и обуславливает наличие переходного времени.

При плотностях тока от 1.125 до 1.75 i/i_{lim} , первое переходное время, τ_1 , для мембраны М1 хорошо согласуется с теоретическим значением τ , рассчитанным с использованием 3D модели, основанной на уравнениях Нернста – Планка и электронейтральности [239]. В модели используются те же уравнения и те же предположения, что и в теории Санда [231]. Отличие заключается в том, что модель является трехмерной и учитывает то, что часть поверхности мембраны является непроводящей. Различие с моделью J.-H Choi и S.-H. Moon [238] состоит в том, что в модели [239] учитывается искривление линий тока вблизи поверхности мембраны, а в модели Choi и Moon неявно предполагается, что линии тока строго перпендикулярны поверхности.



Вертикальные пунктирные линии соответствуют случаям, представленным на **рисунке 2.23** для мембран М1 и М2. Горизонтальная пунктирная линия соответствует значению τ_{Sand} . Сплошными линиями показан результат расчета τ с использованием 3D модели [239]: линия 1 соответствует гипотетически гомогенной мембране, линии 2 и 3 – расчету с использованием параметров гетерогенных мембран М1 и М2, соответственно.

Рисунок 2.24 – Зависимость отношения τ/τ_{Sand} от отношения i/i_{lim} для мембран М1 (красные круги) и М2 (синие треугольники) (а), а также для мембраны МА-41 (б)

Модель [239] позволяет точно рассчитывать переходные времена на ХП ИОМ, когда параметры электрической неоднородности поверхности хорошо определены (как в случае мембран М1 и М2): размеры проводящих областей и их поверхностная доля должны быть точно известны. В расчетах переходное время соответствует моменту, когда концентрация электролита у проводящих областей на поверхности становится критически малой ($<1 \times 10^{-6}$ М), и приведенный скачок потенциала (за вычетом омического скачка потенциала), $\Delta\phi'$, через мембрану становится достаточно высоким (> 2.0 В) (рисунок 2.25).

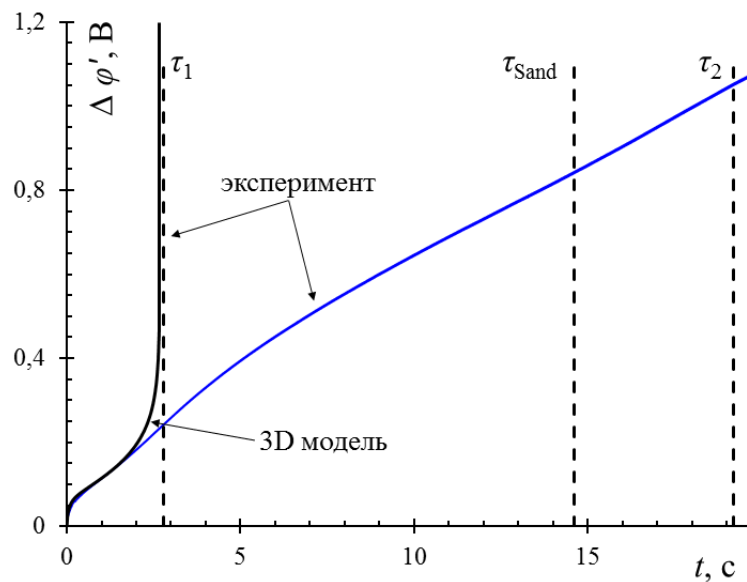


Рисунок 2.25 – Теоретическая и экспериментальная ХП мембраны М1 при $i=1.5 i_{\text{lim}}$

Проведем краткий анализ влияния параметров поверхности мембраны, характеризующих электрическую неоднородность, на (первое) переходное время. Для простоты рассмотрим случай с 1:1 электролитом. Как было описано в **разделе 2.1**, локальная плотность тока через проводящие области на поверхности гетерогенной мембраны, i_{loc} , выше, чем средняя плотность тока по поверхности, i : $i_{\text{loc}} = \frac{i}{\varepsilon}$, где $\varepsilon \in [0,1]$ – доля проводящих областей на поверхности. Плотность потока противоионов через гомогенную мембрану

($\varepsilon = 1$) определяется выражением: $J_1^{M \text{ homo}} = \frac{iT_1}{F}$, тогда через проводящие области

на поверхности гетерогенной мембраны: $J_1^{M \text{ heter}} = \frac{iT_1}{\varepsilon F}$. Скорость изменения концентрации электролита у поверхности мембраны, $\frac{\partial c_s}{\partial t}$, пропорциональна разнице между потоком противоионов из раствора к поверхности мембраны и потоком противоионов от поверхности к объему мембраны. В конечных разностях величина $\frac{\partial c_s}{\partial t}$ может быть представлена следующим образом:

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} \sim D \left(\frac{\Delta c_x}{\delta} + \frac{\Delta c_y}{L} \right) - \frac{i(T_1 - t_1)}{\varepsilon z_1 F}, \quad (2.3)$$

где

δ – толщина обедненного диффузионного пограничного слоя, м;

L – размер непроводящей области на поверхности ИОМ, м;

$D \frac{\Delta c_x}{\delta}$ и $D \frac{\Delta c_y}{L}$ – нормальная и тангенциальная составляющие плотности диффузионного потока противоионов, идущих к проводящим областям поверхности;

$\frac{i(T_1 - t_1)}{\varepsilon F}$ – разность между компонентами миграционного потока противоионов в мембране и растворе. Здесь пренебрегается диффузионным переносом внутри мембраны.

Разность концентраций по нормали к поверхности, $\Delta c_x = c_{10} - c_s^{\text{cond}}$, имеет тот же порядок значений, что и объемная концентрация, c_{10} : концентрация электролита у поверхности проводящих областей (c_s^{cond}) быстро уменьшается, в то время как значение c_{10} не меняется во времени. Разность концентраций вдоль поверхности (тангенциальная), $\Delta c_y = c_s^{\text{non-cond}} - c_s^{\text{cond}}$, также имеет порядок c_{10} , но градиент концентрации, $\Delta c_y/L$, может значительно отличаться от этого значения для нормальной диффузии, $\Delta c_x/\delta$.

Хотя тангенциальная диффузия электролита вносит свой вклад в дополнение к нормальной диффузии, его концентрация уменьшается быстрее вблизи проводящих областей поверхности гетерогенной мембраны, чем

вблизи полностью проводящей поверхности гомогенной мембраны при той же средней плотности тока. Это более быстрое уменьшение обусловлено существенно более высокой локальной плотностью тока через проводящие области гетерогенной поверхности, которая в ε^{-1} раз превышает плотность тока через гомогенную поверхность мембраны при одной и той же средней плотности тока. Таким образом, переходное время диффузионных процессов, происходящих вследствие протекания электрического тока, значительно меньше в случае неоднородной поверхности по сравнению с однородной поверхностью. Расчеты с использованием 3D модели [239] показали, что если $L < \delta$, что характерно как для коммерческих, так и для разработанных гетерогенных мембран, разность концентраций вдоль поверхности, Δc_y , остается почти постоянной со временем. Концентрация электролита у проводящих областей меньше, чем у непроводящих.

В **таблице 2.4** приведены параметры поверхности мембран, используемые в расчетах (радиус проводящей области, R ; длина непроводящей области, L , определенная по разности внешнего радиуса непроводящей области и радиуса проводящей области; доля проводящих областей на поверхности, ε , и толщина ДС, δ). Следует обратить внимание, что существует связь между перечисленными параметрами: $\varepsilon = R^2/(R+L)^2$.

Уравнение 2.3 позволяет провести достаточно простой анализ влияния параметров $R(L)$, ε и δ на первое переходное время, τ_1 . В обедненном ДС, $\frac{\partial c}{\partial t}$ всегда меньше или равно нулю. Абсолютное значение $\frac{\partial c}{\partial t}$ становится выше, когда $\frac{i(T_1 - t_1)}{\varepsilon F}$ увеличивается (т.е. с уменьшением ε при фиксированной плотности тока) и когда вклад тангенциальной диффузии уменьшается по сравнению с нормальной (т.е. когда $\Delta c_y/L$ растет по сравнению с $\Delta c_x/\delta$). Следовательно, τ_1 уменьшается с уменьшением ε и/или ростом L/δ . Полученный результат хорошо согласуется качественно как с экспериментом, так и с расчетами (**таблица 2.4**).

Таблица 2.4 – Геометрические параметры гетерогенной поверхности исследуемых ИОМ: радиус проводящей области, R ; длина непроводящей области, L ; доля проводящей области, ε ; а также толщина ДС, δ , и отношения экспериментального и рассчитанного первого, τ_1 , и второго, τ_2 , переходных времен к переходному времени, рассчитанному по уравнению Санда, τ_{Sand}

Параметры	M1 [295] /0.02 M NaCl	M2 [295] /0.02 M NaCl	MA-41 [295] /0.02 M NaCl	Fuji Type I [296]/0.02 M NaCl	MA-41 /0.1 M NaCl
R , мкм	12.95	10.75	4 – 50	–	4 – 50
L , мкм	33.7	8.32	5-120 [227,265]	–	5-120 [227,265]
$\varepsilon = R^2/(R+L)^2$	0.077	0.318	0.15-0.3 [227,265]	–	0.15-0.3 [227,265]
δ , мкм	260	260	260	260	290
$\tau_1/\tau_{\text{Sand}}$ (эксперимент)	*0.25	отсутствует	**0.25	*****0.3	***0.26 [227]
$\tau_1/\tau_{\text{Sand}}$ (расчет)	*0.20	*0.90	–	–	–
$\tau_2/\tau_{\text{Sand}}$ (эксперимент)	*1.4	*1.25	**1.05	*****1.09	отсутствует [227]
$\tau_2/\tau_{\text{Sand}}$ (расчет)	*1.05	*1.05	–	–	–
* при $i=1.38 i_{\text{lim}}$; ** при $i=1.25 i_{\text{lim}}$; *** при $i=1.5 i_{\text{lim}}$ ***** при $i=1.0 i_{\text{lim}}$					

Согласно 3D модели [239], только одно переходное время $\tau < \tau_{\text{Sand}}$ может появляться в системе с гетерогенной мембраной, если ионы в обедненном ДС переносятся только посредством электродиффузии (описывается уравнениями Нернста – Планка). Значение τ близко к τ_{Sand} ($\tau \approx \tau_{\text{Sand}}$), когда поверхность почти однородна и размер неоднородностей поверхности намного меньше толщины ДС: $(1-\varepsilon) \ll 1$ и $L \ll \delta$. Для появления второго переходного времени ($\tau_2 \approx \tau_{\text{Sand}}$) наряду с появлением первого ($\tau_1 < \tau_{\text{Sand}}$) при значениях $(1-\varepsilon)$, сравнимых с 1, необходимо, чтобы скорость роста скачка потенциала, $\Delta\varphi$, замедлялась при достижении критически малого значения концентрации у проводящей области. Это замедление роста скачка потенциала приводит к появлению точки перегиба на ХП.

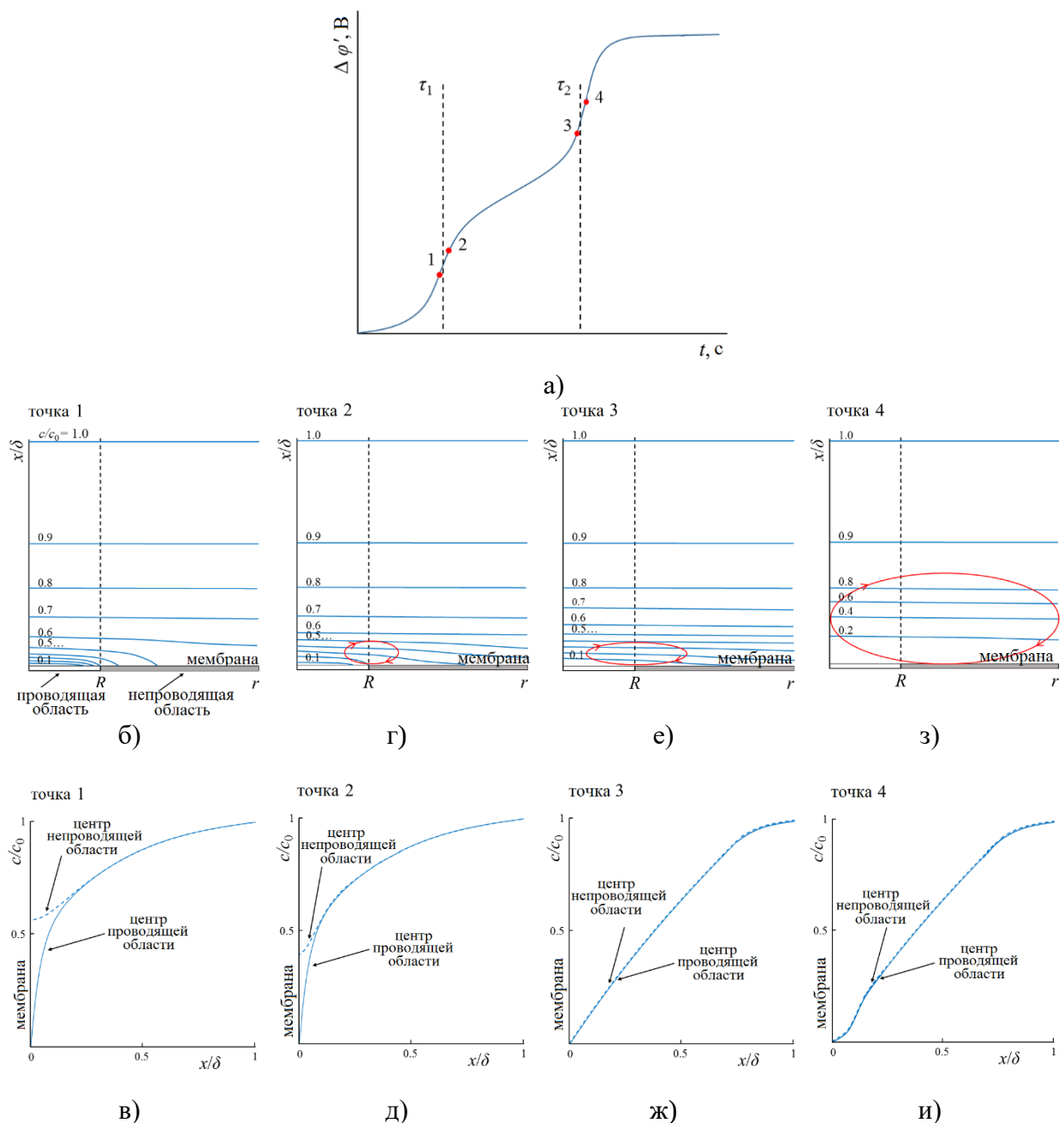
Для достижения $\tau_2 \approx \tau_{\text{Sand}}$ необходимо, чтобы концентрация у всей поверхности мембраны (включая непроводящие участки) была много меньше объёмной: $c_s \ll c_0$. При этих условиях распределение концентрации в ДС соответствует теории Санда. Это возможно при перемешивании обеднённого раствора у поверхности, которое обеспечивается индуцированной током

конвекцией – наиболее вероятно, ЭО первого рода, возникающим в беспороговом режиме [253] и способным снизить (вплоть до отрицательных значений) скорость роста скачка потенциала при достаточно малых $\Delta\phi$. В работах [227,235] показано, что на кривой $\Delta\phi-t$ для ряда ИОМ возможен максимум в диапазоне низких скачков потенциала (30–50 мВ за вычетом омической составляющей). Эти значения близки или даже ниже значений, соответствующих τ_1 в наших экспериментах (**рисунки 2.23а, г**).

Предполагается следующий сценарий, интерпретирующий возникновение первого и второго переходных времен (**рисунок 2.26**). Точки 1 и 2 на **рисунке 2.26а** соответствуют состояниям системы непосредственно перед и после достижения первого переходного времени, точки 3 и 4 имеют аналогичное значение и относятся ко второму переходному времени.

На **рисунке 2.26б** показаны изоконцентрационные линии, рассчитанные при $1.25 i_{lim}$ с использованием 3D модели [239]; на **рисунке 2.26в** показаны концентрационные профили $c(x)$, рассчитанные у центра проводящей и непроводящей областей, где x – это расстояние от поверхности мембраны. Концентрационные профили относятся к моменту времени $t = 5.6$ с, когда минимальная концентрация у проводящей области достигает значения, намного меньшего, чем в объеме раствора. В рассматриваемом случае эта минимальная концентрация (достигнутая в центре проводящей области) равна $0.01 c_0$. Важно отметить, что в момент времени $t = 5.6$ с концентрация в центре непроводящей области остается достаточно большой, равной $0.5 c_0$.

Согласно гипотезе, состояние, показанное на **рисунке 2.26б**, является критическим: через мгновение (точка 2 на **рисунке 2.26а**) электроконвективные вихри становятся достаточно большими, чтобы началось перемешивание раствора на границе между проводящей и непроводящей областями на поверхности (**рисунки 2.26г и д**). Это приводит к уменьшению скорости снижения концентрации у проводящих областей и замедляет рост скачка потенциала. Кроме того, концентрация у непроводящих областей начинает уменьшаться. Когда система развивается между точками 2 и 3, концентрация на поверхности продолжает уменьшаться.



Изоконцентрационные линии (б, г, е, з) и концентрационные профили (в, д, ж, и) соответствуют состояниям, указанным выше; интенсивность электроконвекции схематично показана эллипсом; кривые, приведенные в случаях (б) и (в), рассчитаны с использованием 3D модели [239] при $1.25 i_{lim}$. Параметры, используемые при моделировании, относятся к мембране М1.

Рисунок 2.26 – Схематическое представление ХП (а) с отмеченными точками, которые относятся к конкретным состояниям системы до (1 и 3) и после (2 и 4) достижения первого (1 и 2) и второго (3 и 4) переходных времен

В точке 3 система достигает другого критического состояния: теперь концентрация у непроводящих областей становится почти такой же маленькой, как у проводящих областей.

Это приводит ко второму всплеску интенсивности электроконвекции: если в точке 3 электроконвективное движение было достаточным только для перемешивания межфазного раствора, в точке 4 электроконвекция вовлекает в движение слой примембранного раствора, сравнимый с толщиной ДС. Это явление существенно уменьшает скорость снижения межфазной концентрации, так что система приходит в устойчивое состояние.

Состояние в точке 3 соответствует переходному времени по теории Санда: концентрация мала по всей поверхности (проводящей и непроводящей), но электроконвекция ещё недостаточно сильна для подвода свежего раствора из объёма, что позволяет применять уравнение Санда для второго переходного времени. В точке 4 электроконвекция уже эффективно перемешивает обеднённый раствор, выравнивая концентрационный профиль – это подтверждается как сложными моделями на основе уравнений Нернста-Планка-Пуассона-Навье-Стокса [236,297], так и экспериментально [236,297].

Гипотеза об ЭО первого рода как механизме, вызывающем уменьшение роста $\Delta\phi(t)$, подтверждается тем, что максимум на кривой $d(\Delta\phi)/dt$ от t в случае мембраны МА-41 наблюдается только в разбавленных растворах и при временах, значительно меньших τ_{Sand} . Если концентрация выше, например, 0.1 М NaCl, наблюдается только одно переходное время при $t = 0.26 \tau_{\text{Sand}}$ [227] (таблица 2.4). Это значение (найденное Володиной и соавт. [227] при использовании подобной ЭД ячейки) очень близко к определенному в нашем эксперименте. Это означает, что в случае 0.1 М раствора NaCl отсутствует механизм, способный замедлить рост $\Delta\phi(t)$ после достижения пороговой концентрации у поверхности проводящих областей. Известно, что толщина двойного электрического слоя (ДЭС) растет с разбавлением раствора электролита вблизи границы раздела. При фиксированном значении i/i_{lim} отношение концентраций электролита на границе раздела и в объеме, c_s/c_0 , мало зависит от c_0 [32]. Следовательно, в случае 0.1 М NaCl концентрация электролита на границе раздела больше, а толщина ДЭС у поверхности мембраны меньше, чем в случае 0.02 М NaCl; толщина ДЭС может быть слишком мала, чтобы способствовать развитию электроконвективного потока, достаточного для снижения роста скачка потенциала при $t < \tau_{\text{Sand}}$. Это может

качественно объяснить разную форму ХП мембраны МА-41 в растворах разной концентрации (**таблица 2.4**).

Существуют и другие явления, которые могли бы снизить рост скачка потенциала. Это гравитационная конвекция и диссоциация воды. Однако генерация ионов H^+ и OH^- в результате диссоциации воды может происходить только на поверхности проводящих областей. Это может привести к снижению электрического сопротивления системы, но не приведет к уменьшению концентрации электролита вблизи непроводящих областей.

В случае гравитационной конвекции весь пограничный ДС (где присутствует градиент плотности) вступает в движение. Это может уменьшить толщину этого слоя, но вряд ли повлияет на структуру профиля концентрации. Следовательно, сложно представить, что концентрация будет снижаться в большей степени только у непроводящих областей на поверхности. Можно сказать, что гравитационная конвекция разрушает ДС снаружи, в то время как электроконвекция делает это изнутри: она разрушает внутреннюю часть ДС, граничащую с ДЭС [226,297].

Могут быть и другие причины, которые определяют возникновение в эксперименте только одного переходного времени. При плотностях тока, равных $1.875i_{lim}$ или выше, надежное определение первого переходного времени для мембраны М1 становится практически невозможным, поскольку, согласно 3D модели, значение τ_1 должно быть меньше одной секунды. Первое переходное время сложно обнаружить экспериментально, если его значение слишком близко к τ_{Sand} : максимумы на кривой $d\Delta\phi/dt$ от t , связанные с τ_1 и τ_2 , могут перекрываться. Это случай мембраны М2 (**таблица 2.4**).

Также возможно, что неоднородности, присутствующие на поверхности мембраны, имеют разные масштабы, каждый из которых имеет свое значение первого переходного времени. Наконец, может иметь место наложение событий, когда критическое значение концентрации достигается вблизи одной проводящей области, что вызывает резкое увеличение скачка потенциала, в то время как вблизи другой области такое значение уже достигнуто и ЭО замедляет рост скачка потенциала. В результате ХП может быть гладкой, то есть не иметь перегибов, при $t < \tau_{Sand}$.

На второе переходное время, τ_2 , сравнимое с τ_{Sand} , также влияет несколько факторов. Во-первых, наличие вынужденной конвекции определяет формирование пограничного ДС конечной толщины, δ , тогда как в теории Санда значение δ бесконечно велико. При конечной толщине ДС градиент концентрации и, следовательно, скорость диффузии выше, чем при $\delta = \infty$, как в теории Санда. Следовательно, теоретическое значение переходного времени, рассчитанное с использованием 1D-уравнений Нернста-Планка для однородной мембраны (в этом случае существует только одно переходное время) при конечной толщине ДС, превышает τ_{Sand} [298]. Это отличие является следствием того факта, что вынужденное течение раствора увеличивает скорость массопереноса через мембрану. Концепция ДС по Нернсту неявно учитывает это усиление путем уменьшения расстояния между поверхностью мембраны и точкой в растворе, где концентрация электролита равна его значению в объеме. С увеличением плотности тока концентрация у поверхности снижается быстрее, а толщина слоя, где происходят изменения концентрации в момент достижения переходного времени, уменьшается. Профиль концентрации в пограничном ДС становится более похожим на профиль по теории Санда при бесконечной толщине ДС, что объясняет приближение переходного времени к τ_{Sand} .

Другим фактором, влияющим на значение τ_2 , является индуцированная током конвекция. Как электроконвекция, так и гравитационная конвекция усиливают массообмен вблизи поверхности мембраны, тем самым способствуя росту τ_2 . Увеличение τ_2 по сравнению с τ_{Sand} особенно заметно в случае мембраны М1. По-видимому, свойства поверхности этой мембраны особенно благоприятны для развития электроконвекции.

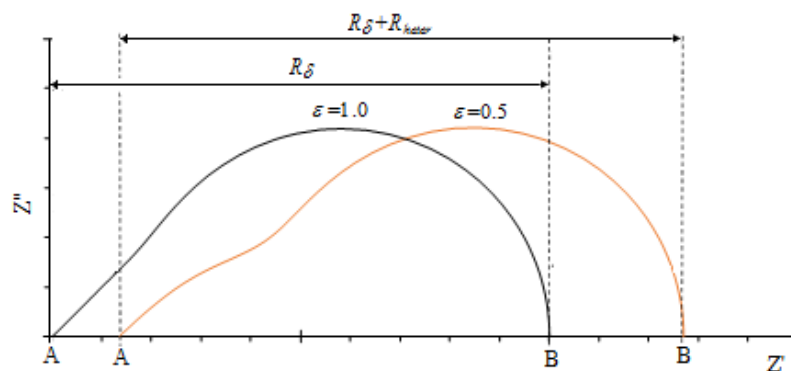
Таким образом, обнаружено, что на ХП ИОМ с электрической неоднородностью поверхности могут возникать два переходных времени (τ_1 и τ_2). Первое переходное время, τ_1 , достигается, когда концентрация электролита у проводящих областей на поверхности достигает критически малого значения. Это время определяется балансом между скоростью уменьшения концентрации электролита вследствие электрической миграции через границу раздела мембрана/раствор, а также скоростью доставки электролита путем

нормальной диффузии из объема и тангенциальной диффузии от центров непроводящих областей к границам проводящих. Впоследствии в теоретической работе Мареева и соавт. [299] было показано, что значение τ_1 уменьшается с уменьшением доли проводящих областей, ε , и с увеличением отношения L/δ . Уменьшение ε приводит к увеличению локальной плотности тока; рост L/δ уменьшает вклад тангенциальной диффузии.

Второе переходное время, τ_2 , значение которого значительно выше, чем τ_1 , и сравнимо с τ_{Sand} , появляется, когда достигается критически малая концентрация на всей поверхности мембраны, включая проводящие и непроводящие области. Уменьшение концентрации вблизи непроводящих областей может быть вызвано как тангенциальной диффузией, так и индуцированной током конвекцией, по-видимому, электроконвекцией, возникающей как ЭО первого рода, т.к. согласно теоретическим представлениям при данных условиях эксперимента (разбавленные растворы, малое межмембранное расстояние и высокая скорость потока) гравитационная конвекция незначительна.

2.4.4 Уширение спектра импеданса Варбурга гетерогенных мембран

Наличие электрической неоднородности на поверхности также существенно влияет на форму СЭИ гетерогенных ИОМ, как отмечалось в **разделе 2.1**. Низкочастотные СЭИ гетерогенных мембран не соответствуют теории Варбурга для конечной толщины ДС. Кроме хорошо известного импеданса Варбурга, в левой части спектра можно обнаружить увеличение ширины дуги. Уширение объясняется дополнительным сопротивлением поверхности гетерогенной мембраны по сравнению с гомогенной, которое проявляется в области относительно высоких частот. На **рисунке 2.27** схематично показаны низкочастотные спектры импеданса гомогенной ($\varepsilon = 1$) и гетерогенной ($\varepsilon = 0.5$) мембран, заключенные по оси действительного сопротивления между точками А и В, без учета омической части.



Точками А и В показаны пересечения спектра с осью Z' в области сравнительно высоких и низких частот, соответственно.

Рисунок 2.27 – Схематическое представление низкочастотных спектров импеданса гомогенной ($\varepsilon = 1$) и гетерогенной ($\varepsilon = 0.5$) мембран

Уширение спектра импеданса Варбурга, как и явление двух переходных времен на ХП, объясняется искривлением линий тока у поверхности гетерогенных ИОМ («эффект воронки», I. Rubinstein [215]) и появлением тангенциальной диффузии в дополнение к диффузионному потоку, направленному перпендикулярно к поверхности ИОМ. Вклад тангенциальной составляющей в общий поток ионов увеличивается с уменьшением расстояния до поверхности. Вклад нормальной составляющей возрастает при удалении от поверхности и приближении к объему раствора. Другими словами, электрическая неоднородность поверхности мембраны нарушает распределение концентрации и линий тока только вблизи поверхности, а ближе к объему раствора это распределение остается тем же, что и в случае однородной мембраны. Поэтому, как и появление двух переходных времен на ХП гетерогенных ИОМ, форма низкочастотных СЭИ гетерогенных мембран зависит от доли проводящей поверхности, ε , и толщины ДС, δ .

С увеличением толщины ДС вклад электрической неоднородности становится пренебрежимо малым, левая дуга поглощается правой, и форма спектра стремится к форме классического импеданса Варбурга для конечной толщины ДС [249]. С другой стороны, чем меньше толщина ДС, тем больше вклад электрической неоднородности и, соответственно, тем больше размер левой дуги спектра низкочастотного импеданса по сравнению с правым. Таким образом, для точного экспериментального определения доли

проводящей поверхности исследуемой мембраны необходимо задавать толщину ДС так, чтобы сопротивление, обусловленное гетерогенностью, было сопоставимо по значению с сопротивлением ДС.

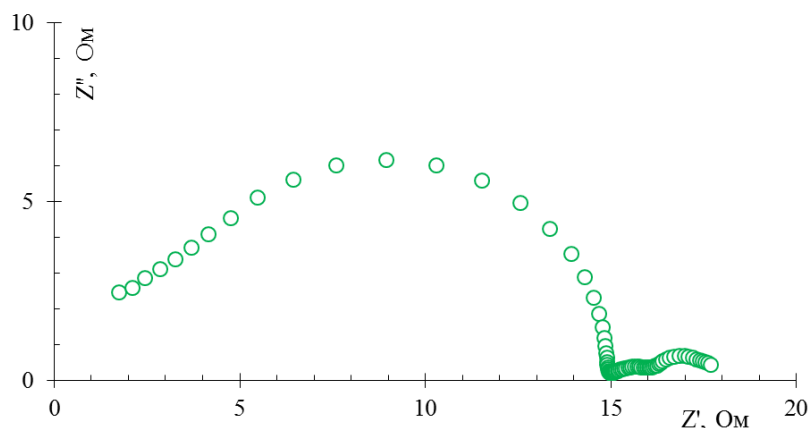
Ранее авторами работы [220] также было обнаружено, что форма низкочастотных СЭИ гетерогенных мембран не соответствует теории Варбурга для конечной толщины ДС. С помощью моделирования, авторы [220] показали, что причиной такого отклонения является вклад диффузии вдоль поверхности мембраны от раствора вблизи непроводящих участков к обедненному раствору у поверхности проводящих участков на поверхности мембраны. Этот вклад регистрируется на СЭИ при относительно высоких частотах.

В рамках диссертационного исследования было проведено экспериментальное изучение данного явления и влияющих на него параметров электрической неоднородности. На **рисунке 2.28а** показан СЭИ гетерогенной мембраны М1 при плотности постоянного тока 0 мА. Установлено, что низкочастотная часть СЭИ этой мембраны имеет уширение, которое хорошо видно на укрупненном изображении, показанном на **рисунке 2.28б**.

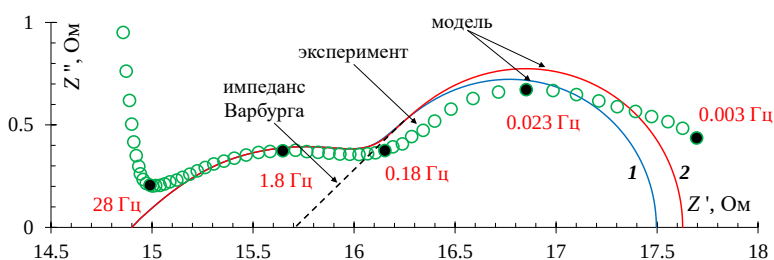
Полученный экспериментальный низкочастотный СЭИ может быть описан с помощью **модели**, разработанной авторами работы [220]. Модель основана на уравнениях Нернста – Планка, законах сохранения массы и заряда и уравнениях локальной электронейтральности. В качестве граничного условия в системе задается средняя плотность тока, которая является интегралом локальной плотности тока через проводящие области гетерогенной мембраны.

На **рисунке 2.28б** представлены экспериментальный и теоретические, рассчитанные с использованием модели [220], низкочастотные СЭИ гетерогенной мембраны М1. Две теоретические кривые рассчитаны при разной толщине ДС (169 мкм и 182 мкм). Первая теоретическая кривая (**рисунок 2.28б**), полученная при 169 мкм, хорошо описывает высоту дуги экспериментального СЭИ, а вторая, полученная при 182 мкм, – его ширину. Отклонения экспериментального низкочастотного СЭИ гетерогенной мембраны М1 от рассчитанных с помощью модели, возможно, обусловлены

тем, что мембрана достаточно тонкая (толщина около 20 мкм) и поэтому может колебаться в ЭД ячейке в процессе измерения импеданса под действием течения раствора электролита через камеры ЭД ячейки. К тому же, модель [220] основана на допущении о симметричном расположении проводящих/непроводящих областей, которое не соответствует действительности в случае мембраны М1.



а)



б)

Рисунок 2.28 – Экспериментальный спектр импеданса гетерогенной мембраны М1 (а) и укрупненное изображение низкочастотной части спектра, описанной теоретическими кривыми (б), полученными при значениях толщины ДС 169 мкм (1) и 182 мкм (2)

Установлено, что влияние гетерогенности мембран на общее сопротивление мембранной системы снижается с ростом толщины ДС, δ , и с уменьшением доли проводящей поверхности, ε [249]. Стоит отметить, что размер левой дуги (более высокие частоты) зависит в большей степени от доли проводящей поверхности, чем от толщины ДС, в то время как размер правой дуги (более низкие частоты) зависит только от толщины ДС.

Для проверки полученных выводов о влиянии электрической неоднородности на поверхности гетерогенной мембраны на форму низкочастотного СЭИ проведено измерение импеданса гомогенной мембраны Nafion 117 (рисунок 2.29).

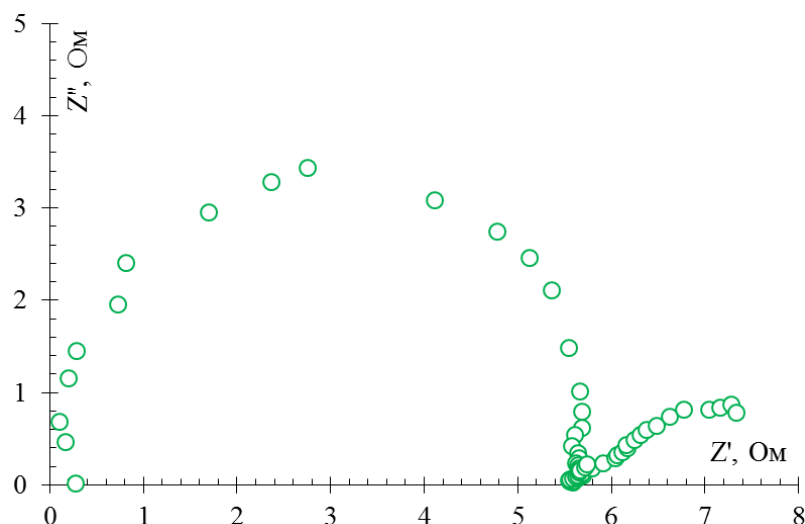


Рисунок 2.29 – Экспериментальный спектр импеданса гомогенной мембраны Nafion 117

Мембрана Nafion 117 считается электрически однородной, т.к. не содержит неоднородностей, размер которых превышает 1 мкм. По химическому составу мембрана Nafion 117 близка к мембране M1, проводящие области которой образованы сульфированным тетрафторуглеродным полимером Nafion.

Установлено, что низкочастотная часть СЭИ гомогенной мембраны Nafion 117 соответствуют спектру импеданса Варбурга для конечной толщины ДС: более высокочастотная часть импеданса Варбурга образует угол, равный 45 градусам, с осью действительного сопротивления, а низкочастотная – закругляется после точки максимума по оси мнимого сопротивления и должна образовывать угол, равный 90 градусам, с осью действительного сопротивления.

Экспериментальные данные, полученные на мембранах с контролируемой долей и размером проводящих участков типа мембраны M1 (рисунок 2.29), позволяют определить влияние различных параметров электрической гетерогенности на форму спектров импеданса Варбурга,

верифицировать ранее разработанную модель [220] и решить обратную задачу по определению доли проводящей поверхности коммерческих образцов гетерогенных мембран

Полученные экспериментальные результаты позволили верифицировать две геометрические модели неоднородной поверхности ИОМ для расчёта низкочастотных СЭИ: плоская (проводящие и непроводящие области представлены полосами) и осесимметричная цилиндрическая (проводящий диск в непроводящем кольце) [249]. Для плоской модели получено аналитическое решение (в предположении равных коэффициентов диффузии катиона и аниона, равномерного распределения тока по проводящей области и нулевого смещения по постоянному току), тогда как осесимметричная модель решается только численно. Значения доли проводящей поверхности, ε , найденные при подгонке экспериментальных спектров для обеих моделей, оказались близки между собой: для ТМ – 0.080 и 0.091, для МК-40 – 0.10 и 0.125 для плоской и цилиндрической геометрии соответственно. Результаты хорошо согласуются с независимыми данными, полученными методом РЭМ – 0.077 для ТМ [295]. Установлено, что для гомогенной мембраны Nafion 117 СЭИ хорошо описывается классической моделью Варбурга ($\varepsilon = 1$), тогда как для армированной полиэфирной тканью гомогенной мембраны CJMC-2 наилучшее согласие достигается при $\varepsilon = 0.6$, что связано с «эффектом воронки», вызванным близостью армирующих волокон к поверхности. Таким образом, обе модели дают физически согласованные результаты. Преимущество плоской модели заключается в наличии аналитического решения, тогда как цилиндрическая геометрия точнее отражает реальную форму проводящих участков на поверхности гетерогенных мембран.

Заключение к главе 2

В настоящей главе проведён анализ влияния электрической и геометрической неоднородности поверхности ИОМ на их электрохимические характеристики, разработана методика визуализации электрической неоднородности методом СЭХМ и экспериментально исследовано влияние

параметров неоднородности на электрохимические свойства мембран. Полученные результаты позволяют сформулировать следующие основные выводы.

Анализ литературных данных показал, что образование объёмных и поверхностных неоднородностей неизбежно как для гомогенных, так и для гетерогенных ИОМ, при этом электрическая неоднородность поверхности («эффект воронки») существенно влияет на форму ВАХ, ХП и СЭИ. Установлено, что среди существующих методов визуализации морфологии поверхности ИОМ (оптическая и РЭМ, АСМ, оптическая интерферометрия, рентгеновская микротомография) ни один не позволяет напрямую детектировать электрическую неоднородность поверхности. Тем не менее все они дают возможность определить параметры ее геометрической неоднородности, что обусловило необходимость применения сканирующей электрохимической микроскопии (СЭХМ) для решения этой задачи.

Разработана экспериментальная методика визуализации электрической неоднородности поверхности ИОМ методом СЭХМ с использованием подвижного и стационарного капилляров Луггина. На модельной мембране М1 с известными параметрами электрической неоднородности показано, что распределение скачка потенциала на карте СЭХМ определяется искривлением линий тока вблизи проводящих и непроводящих областей поверхности: непроводящим областям соответствуют максимумы скачка потенциала, проводящим – минимумы. Локализация проводящих областей, определённая методом СЭХМ, продемонстрировала значительную корреляцию с локализацией, установленной методом ОМ. Для коммерческой гетерогенной мембраны МК-40 показано существенно более неравномерное и нерегулярное распределение скачка потенциала по сравнению с модельной мембраной М1, отражающее случайный характер распределения проводящих участков на поверхности коммерческих ИОМ.

Методом СЭХМ также исследована геометрическая неоднородность поверхности гомогенных армированных мембран Neosepta (СМХ, СМХ-sb, АМХ, АМХ-sb): установлено, что такие мембраны обладают геометрической неоднородностью, превышающей по высоте волнистость, известную из более

ранних литературных данных, а высота волнистости мембраны СМХ в набухшем состоянии достигает 55 ± 10 мкм. С использованием математической модели, основанной на уравнениях Нернста–Планка, законах сохранения массы и заряда и уравнении локальной электронейтральности, по данным СЭХМ определено значение высоты волнистости (45 мкм), хорошо согласующееся с результатами ОМ, при этом показано, что метод СЭХМ, в отличие от оптических методов, позволяет получать информацию о геометрической неоднородности непосредственно в ходе ЭД.

На специально изготовленных геометрически неоднородных мембранах МК-40-1 и МК-40-2 (высота волнистости 120 и 50 мкм соответственно, шаг волнистости 600 мкм, близкий к удвоенной толщине ДС) показано, что формирование волнистости поверхности приводит к росту предельной плотности тока (на 20 % для МК-40-1), сокращению длины плато на ВАХ, снижению интенсивности диссоциации воды и увеличению переходного времени почти в 2 раза. Все эти эффекты обусловлены интенсификацией электроконвективного перемешивания раствора у поверхности мембраны.

На мембранах АМХ-sb с электрически неоднородной поверхностью, созданной нанесением непроводящих полос полиакрилата стирола, экспериментально установлено оптимальное значение доли непроводящей поверхности, близкое к 10 %, при котором достигается максимальный прирост предельной плотности тока; данный результат оказался ближе к теоретическому предсказанию В.И. Заболоцкого и соавт., чем к оценке S.M. Davidson и соавт. Показано, что более эффективный массоперенос при оптимальной степени экранирования сопровождается снижением скорости генерации ионов H^+/OH^- , что подтверждается уменьшением разности рН на входе и выходе КО.

На модельных мембранах М1 и М2 с чётко определёнными проводящими областями впервые показано, что электрическая неоднородность поверхности ИОМ может являться самостоятельной причиной возникновения двух переходных времён на ХП. Экспериментальные значения первого переходного времени, τ_1 , хорошо согласуются с результатами трёхмерного математического моделирования,

основанного на уравнениях Нернста–Планка и выполненного С.А. Мареевым. Теоретически установлено, что τ_1 уменьшается с уменьшением доли проводящей поверхности ε и увеличением отношения L/δ , а появление второго переходного времени, τ_2 (сравнимого с τ_{Sand}), связано с развитием индуцированной током конвекции, по-видимому, электроосмоса первого рода.

Показано, что электрическая неоднородность поверхности ИОМ приводит к характерному уширению низкочастотной части спектра импеданса Варбурга. При испытаниях появляется дополнительная дуга в области сравнительно высоких частот, экспериментально зарегистрированная на мембране М1 и хорошо описывается моделью, учитывающей тангенциальную диффузию вдоль поверхности.

Таким образом, результаты, представленные в главе 2, демонстрируют, что метод СЭХМ является эффективным инструментом прямой визуализации как электрической, так и геометрической неоднородности поверхности ИОМ непосредственно в условиях ЭД. Установленные закономерности влияния параметров неоднородностей на предельную плотность тока, диссоциацию воды, форму ХП и СЭИ создают методологическую основу для разработки бесконтактных методов анализа неоднородности и последующей разработки и характеристики модифицированных мембран, устойчивых к осадкообразованию, рассмотренных в последующих главах диссертации.

3 Электробаромембранный метод разделения ионов

Разделение смеси однозарядных ионов является актуальной и сложной в реализации задачей для мембранной электрохимии. Как отмечалось в литературном обзоре (глава 1), на данном этапе часто используется эффект сродства для селективного разделения ионов. Селективность разделения определяется преимущественно свойствами мембран: знаком и плотностью фиксированного заряда, размером пор, наличием специфических сайтов связывания и т.д. Коммерческие мембраны не могут обеспечить селективное разделение смеси однозарядных ионов. В связи с этим, для практического использования разрабатываются, например, различные варианты ЛСМ. Однако для них, как и для любых мембранных процессов, действует компромисс между селективностью и потоком целевого иона: увеличение селективности ведет к снижению потока. Низкие потоки являются серьезным препятствием на пути внедрения мембранных процессов с высокой селективностью.

В связи с этим актуальной является разработка мембранных процессов, для которых эффект компромисса не проявляется или лимитируется. Это возможно в том случае, когда в системе отсутствует концентрационная поляризация или она является ограниченной, как, например, в случае использования относительно крупнопористых фильтрационных мембран. Такой подход реализуется в гибридном ЭБМ методе, в котором движущей силой переноса ионов одновременно выступают ЭП и градиент давления. Совместное действие этих двух сил принципиально отличает ЭБМ метод от классических электро- и баромембранных процессов и открывает дополнительную степень свободы при управлении селективностью разделения.

В этой главе рассмотрены основные этапы развития ЭБМ метода разделения ионов, представлены результаты его экспериментального и теоретического исследования для случая разделения однозарядных ионов с использованием современных пористых фильтрационных мембран с упорядоченной структурой порового пространства. Установлены

закономерности влияния химического состава и структуры порового пространства фильтрационных мембран и их модификаций, а также задаваемых параметров (ЭП и ПД) на оптимальные значения движущих сил процесса разделения и результирующих потоков ионов. Обсуждаются перспективы применения ЭБМ метода для извлечения ионов щелочных и других редких металлов.

3.1 Основные этапы развития электробаромембранного метода

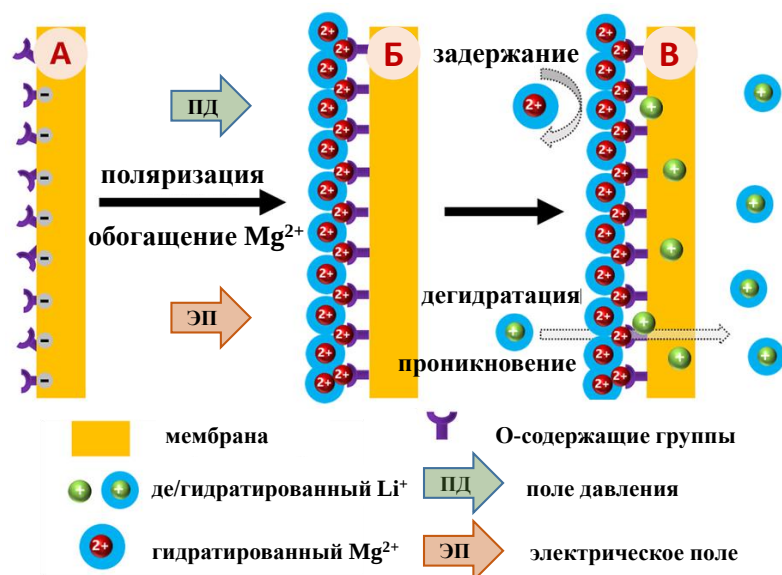
Обычно внешнее ЭП и ПД используют в мембранных системах раздельно. Эти процессы называются электромембранными и баромембранными процессами, соответственно. Совершенно иной подход применяется в гибридных ЭБМ методах, когда разделение происходит под действием сразу двух действующих сил: электрической и механической. Первая вызвана наложением разности потенциалов на мембране, а вторая – перепадом давления.

В литературе известно несколько публикаций, в которых обе движущие силы применяются одновременно для целей, отличных от разделения ионов [300–310]. Основными эффектами, которые достигаются в этих работах, являются:

- 1) увеличение скорости потока пермеата через мембрану за счет электроосмотического потока [303,304];
- 2) изменение pH в камерах, образованных мембраной и электродом, вызванное электродными реакциями [304,305];
- 3) управление потоками растворителя и электролита путем изменения давления в КО и КК электродиализатора [302,306–310];
- 4) снижение концентрационной поляризации, и увеличение устойчивости к осадкообразованию [311–313].

Однако, подобная технология, когда ПД и ЭП сонаправлены, может использоваться и для разделения ионов [314–316]. Авторы [315] предложили селективную пористую НФ мембрану (средний размер пор ≈ 0.5 нм), состоящую из сополимера пиперазина и тримезоилхлорида, для ЭД

разделения смеси $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$. Механизм селективности предложенной мембраны обусловлен наличием высоко электроотрицательных кислородсодержащих групп на поверхности мембраны (**рисунок 3.1а**), которые поляризуются под действием внешнего ЭП и преимущественно образуют комплексные соединения с Mg^{2+} (**рисунок 3.1б**).



Поляризованная поверхность НФ мембраны под действием ЭП (а), образование комплекса Mg^{2+} с кислородсодержащими группами и обогащение ионами Mg^{2+} поверхности мембраны (б), задержание Mg^{2+} и проникновение ионов Li^+ (в).

Рисунок 3.1 – Механизм разделения ионов лития и магния гибридным ЭБМ методом с сонаправленными ЭП и ПД [315]

Ионы Mg^{2+} далее концентрируются у поверхности мембраны под действием ЭП и образуют положительно заряженный слой, который предотвращает дальнейший перенос Mg^{2+} через мембрану (**рисунок 3.1в**). Эффективность задержания магния составляет почти 100%. Ионы лития обладают меньшей энергией гидратации и зарядовым числом по сравнению с Mg^{2+} . Это позволяет им переноситься через мембрану как под действием ПД, так и в ЭП с высокой селективностью ($S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}} > 5000$; $j_{\text{Li}^+} = 0.55$ моль/(м²×ч)).

Другой привлекательный процесс, который может быть широко использован при извлечении лития из растворов – это использование противоположно направленных ЭП и ПД при разделении ионов с

использованием пористых мембран. В этом случае селективность разделения достигается не за счет использования мембран с селективным слоем, а за счет разницы в подвижности разделяемых ионов в ЭП [34,317].

Впервые такой подход был использован еще в 1934 году Brewer и др. [318] при разделении изотопов калия (**рисунок 3.2**). Разделение проводили в стеклянной трубке, заполненной песком. Изотопы K^+ мигрировали справа налево в ЭП, а раствор протекал слева направо. Скорость протекания раствора должна быть достаточной, чтобы свести конечный перенос самого медленного изотопа к нулю. В этих условиях наиболее быстро мигрирующий компонент из смеси концентрируется в левом сечении трубы, а наиболее медленно мигрирующий – в правом.

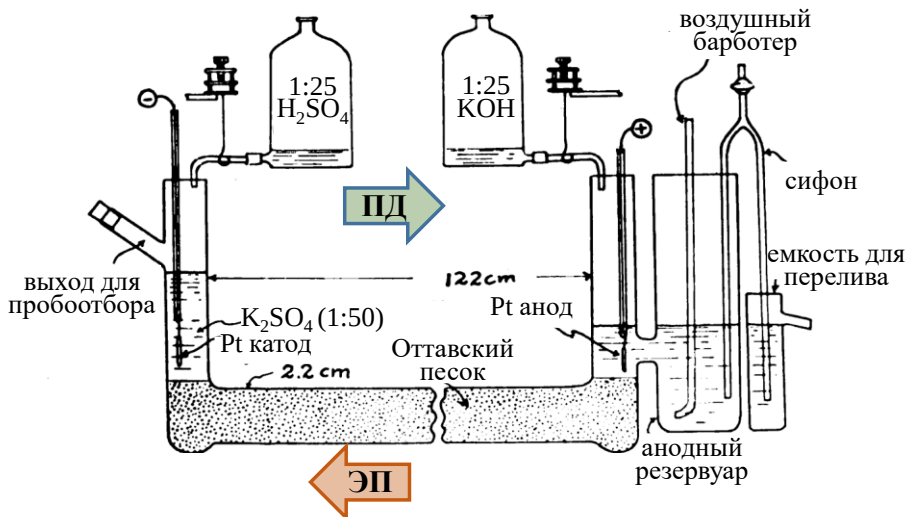


Рисунок 3.2 – Ячейка для разделения изотопов калия методом противоточной электромиграции [318]

Этот метод разделения ионов, получивший название противоточной электромиграции [318] (известный также как противоточный электрофорез [319]), позже широко использовался для разделения ионов, протеинов и изотопов [21]. В последующем дизайн разделительной системы был изменен и вместо стеклянной трубки, заполненной песком, стеклянными бусинами и др., использовали колонну с камерами, разделенными диафрагмами. Такая технология позволяет фракционировать компоненты перерабатываемого раствора.

Konturri и соавт. [320–323] впервые применили пористую мембрану вместо диафрагмы и вспомогательные ИОМ для выделения ионных фракций. Тонкие поры микропористых мембран, таких как Millipore SC, обеспечивали ламинарное течение раствора и уменьшали отклонения скорости потока от направления, нормального к поверхности мембраны. Довольно толстая мембрана обеспечивала высокую эффективность разделения при правильном выборе скорости конвекции и силы электрического тока в процессе [323]. Кроме того, важным преимуществом такой конструкции была возможность ее масштабирования и потенциальная промышленная применимость благодаря удобному дизайну [320].

Эффективность процесса была исследована в случае разделения ионов различной подвижности как в системах, содержащих сильные электролиты [320], так и в слабых электролитах [321], многоионных смесях и при удалении следовых ионов [322]. При разделении бинарных смесей Li^+/Na^+ , Li^+/K^+ и $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ коэффициенты селективного разделения катионов ($S_{\text{Li}^+/\text{M}^{n+}}$) составили 0.35, 0.085 и 0.27, соответственно. Это означает, что через мембрану главным образом переносились ионы конкурирующих металлов (с удельными потоками 0.28, 0.44 и 0.44 моль/(м²×ч), соответственно), а литий оставался в разделяемом растворе (потери незначительны). В случае переработки тернарной смеси $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ эффективность разделения снижалась в 1.5-2 раза [322].

Долгое время (примерно с 1990 г.) рост числа публикаций по исследованию метода противоточной электромиграции происходил медленно. Однако в последние 2-3 года интерес к этому методу снова возрос. Причиной, по-видимому, является как увеличивающийся спрос на эффективные технологии извлечения различных ионов (в первую очередь, лития) из смешанных растворов, так и появление мембран, позволяющих решать такую задачу с использованием метода противоточной электромиграции более эффективно.

Значительных успехов в применении этого метода достигла группа авторов С. Tang, А. Yaroshchuk и M.L. Bruening. Авторы исследовали явление индуцированной электромиграции, которое отличается от противоточной

электромиграции лишь тем, что электромиграция создается не внешним ЭП, а полем, индуцированным вынужденным течением жидкости (потенциалом течения) (рисунок 3.3) [324].

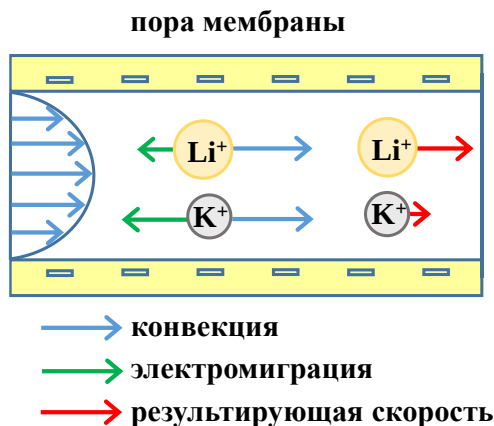


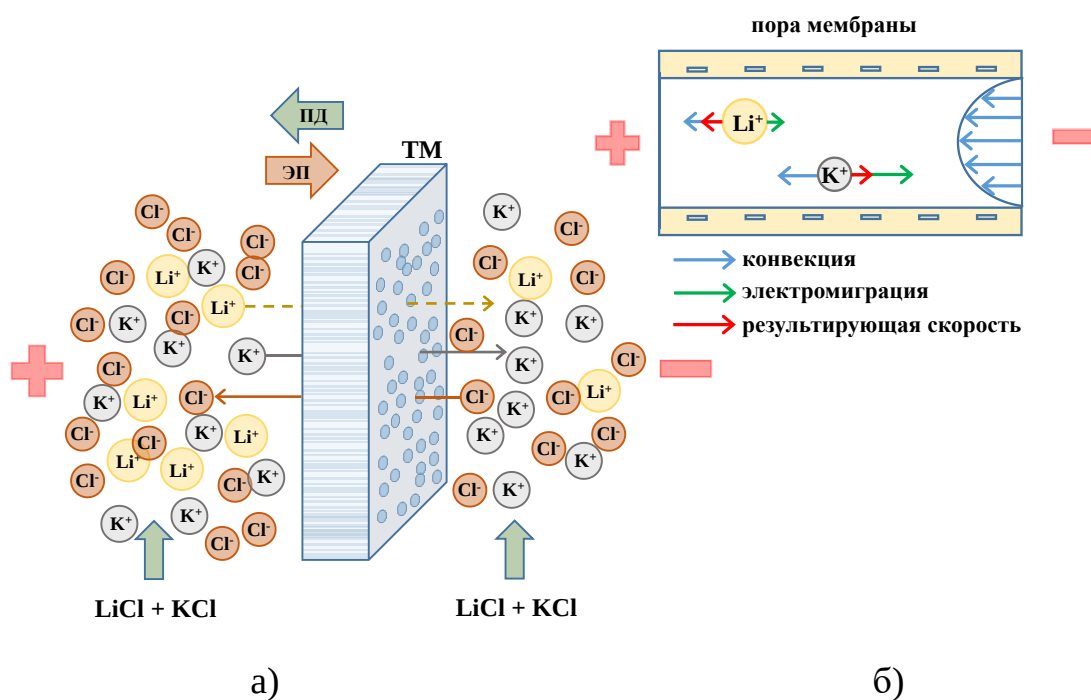
Рисунок 3.3 – Схематическое представление потоков ионов внутри поры, разделяемых методом индуцированной электромиграции [324]

Исследовалось разделение Li^+ и K^+ в отрицательно заряженных нанопорах. Механизм разделения состоит в том, что поток катионов через поры под действием градиента давления создает потенциал течения, который вызывает электромиграцию катионов, направленную в сторону, противоположную их конвективному переносу. Радиус гидратированного иона Li^+ больше, чем радиус гидратированного иона K^+ , поэтому электрофоретическая подвижность (и, следовательно, электрофоретическая скорость) K^+ почти в два раза больше, чем Li^+ . В результате K^+ движется через отрицательно заряженную нанопору медленнее, чем Li^+ . Коэффициент селективности разделения этих ионов может достигать 70 [324].

Однако метод индуцированной электромиграции, по-видимому, может быть эффективно применен лишь для разбавленных растворов, поскольку увеличение общей концентрации раствора (ионной силы) приводит к уменьшению толщины ДЭС в поре и появлению там коионов, что снижает числа переноса, а значит и потоки противоионов. Уменьшение толщины ДЭС приводит также к снижению дзета-потенциала; повышение концентрации ионов вызывает уменьшение наведенного заряда поверхности (он компенсируется обратным током проводимости). Оба эффекта приводят к

снижению потенциала течения [325]. В то же время, применение мембран с более узкими порами приведет к нежелательному снижению подвижности противоионов.

Использование внешнего ЭП, градиент которого направлен противоположно градиенту давления (метод противоточной электромиграции), позволяет увеличить производительность процесса разделения по сравнению с методом индуцированной электромиграции (рисунок 3.4а). Рисунок 3.4б показывает принцип разделения ионов методом противоточной электромиграции при использовании ТМ с цилиндрическими порами.



Скорость электромиграции (зеленые стрелки) пропорциональна подвижности ионов; скорость конвективного переноса (синие стрелки) одинакова для обоих ионов; результирующие скорости (красные стрелки) могут быть направлены в разные стороны.

Рисунок 3.4 – Схема разделения ионов методом противоточной электромиграции (а) и потоки ионов в поре ТМ (б)

Yaroshchuk и соавт. [326] задавали разные значения электрического тока при постоянном перепаде давления, ΔP , через ТМ Sterlitech, США, таким образом, чтобы скорость электромиграции ионов K^+ превышала по абсолютной величине скорость их конвективного переноса. При этом

результатирующая скорость переноса K^+ приближалась к 0 при сравнительно большом значении ΔP , что обеспечивало эффективное разделение Li^+/K^+ . Важной особенностью является тот факт, что в данном случае из перерабатываемого раствора через мембрану переносится менее подвижный ион Li^+ , что должно способствовать его высокой чистоте в принимающем растворе.

Таким образом, несмотря на значительные успехи в исследовании возможностей применения пористых мембран и двух движущих сил для разделения ионов, ЭБМ метод не получил практического применения, что, возможно, связано с недостаточным уровнем развития мембранных материалов (на момент цикла работ группы Kontturi [320–323]) для его реализации и пробелами в исследовании теоретических аспектов на сегодняшний день, которые дают понимание механизма разделения, но не позволяют установить закономерности влияния многих критических параметров (фундаментальных и технологических), необходимых для управления процессом.

3.2 Развитие теоретических аспектов электробаромембранного метода разделения ионов

Перенос ионов и воды через пористые мембраны обычно описывается с учетом доннановского исключения коионов, стерических затруднений и диэлектрического исключения. Однако в случае мембран, применяемых для ЭБМ разделения, стерические затруднения отсутствуют. Диаметр пор (обычно превышает 20 нм) значительно превосходит размеры конкурирующих ионов в гидратированном состоянии. В связи с этим математическое описание упрощается – рассматривается перенос иона в «трубе», заполненной раствором, близким по составу к внешнему раствору. Предполагается, что заряд стенок пор также практически не оказывает влияния на перенос ионов ввиду большой дистанций между ними.

Рассмотрим раствор, содержащий Li^+ , Na^+ и K^+ в качестве разделяемых ионов. При наложении внешнего ЭП разделяемые ионы Li^+ , Na^+ и K^+

мигрируют через поры мембраны к катоду (**рисунок 3.5**), и их скорости пропорциональны подвижностям в электрическом поле u_k (или произведению коэффициента диффузии, D_k , на заряд, z_k) (уравнение 3.1):

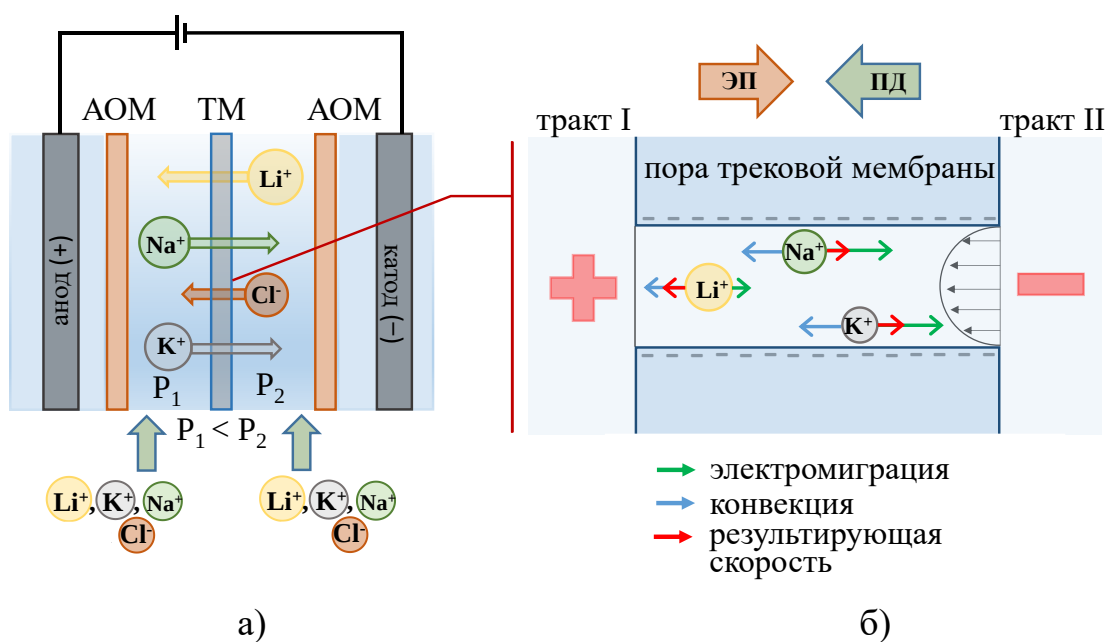
$$v_k^{migr} = -\frac{d\varphi}{dx} u_k = -\frac{d\varphi}{dx} (D_k z_k F / RT), \quad (3.1)$$

где

$-\frac{d\varphi}{dx}$ – напряженность электрического поля, В/м.

Затем в камере со стороны мембраны, обращенной к катоду, создается внешнее избыточное давление, которое вызывает конвективный поток в порах мембраны, направленный противоположно потоку электромиграции разделяемых ионов. Скорость конвекции одинакова для всех разделяемых ионов. Таким образом, эффективность селективного разделения определяется не свойствами материала мембраны, которая выполняет функцию барьера для конкурирующих ионов в классических электро- и баромембранных методах, а разностью электрической подвижности ионов в растворе, заполняющим поры мембраны.

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 **рисунке 3.5**, что невозможно в случае других мембранных методов. Таким образом, ЭБМ метод позволяет одновременно обогащать один из перерабатываемых растворов по литию, а другой – по калию и натрию.



Скорость электромиграции (зеленые стрелки) пропорциональна подвижности ионов; скорость конвективного переноса (синие стрелки) одинакова для всех типов ионов; при оптимальных условиях результирующие скорости (красные стрелки) могут быть направлены в противоположные стороны.

Рисунок 3.5 – Схема разделения однозарядных ионов Li^+ , Na^+ и K^+ с использованием нанопористой мембраны ЭБМ методом под действием ПД и ЭП (а) и схематическое представление скоростей разделяемых ионов в поре (б)

Для оптимизации выбора параметров разделения (ток и давление) с использованием ЭБМ метода может быть использована упрощенная математическая модель [34], которая позволяет 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 и/или развивается концентрационная поляризация мембран. Поэтому при расчете потоков конкурирующих противоионов (например, $k = 1, 2$) необходимо учитывать вклад электромиграции, конвекции и диффузии в суммарные потоки разделяемых ионов (уравнения 3.2 и 3.3):

$$j_1 = j_1^{migr} + j_1^{dif} + j_1^{conv} = \frac{i \tilde{t}_1}{z_1 F} + c_1 v^{conv} \gamma, \quad (3.2)$$

$$j_2 = j_2^{migr} + j_2^{dif} + j_2^{conv} = \frac{i\tilde{t}_2}{z_2 F} + c_2 v^{conv} \gamma, \quad (3.3)$$

где

i – плотность тока, А/м²;

j_k – удельный поток, моль/(м²×с);

$\tilde{t}_k$ – эффективное число переноса, зависящее в общем случае от вклада диффузии;

c_k – концентрация катиона k , М;

z_k – зарядовое число катиона k ;

v^{conv} – средняя линейная скорость конвективного переноса раствора в поре, м/с;

γ – пористость поверхности (доля поверхности мембраны, занятая отверстиями пор).

В представленных уравнениях конвективной электродиффузии (уравнения 3.2 и 3.3) 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 (3.2) и (3.3) 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 (уравнение 3.4):

$$v^{conv} = \frac{1}{32} \frac{\Delta P d^2}{\eta L}, \quad (3.4)$$

где

ΔP – разница давлений между растворами, омывающими мембрану слева и справа, Па;

d и L – диаметр и длина поры (равна толщине ТМ), м;

η – вязкость жидкости, Па×с.

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 (уравнение 3.5):

$$\tilde{t}_k \approx t_k = \frac{z_k^2 D_k c_k}{\sum_{j=1,2,3} z_j^2 D_j c_j}. \quad (3.5)$$

В силу различной подвижности конкурирующих ионов в ЭП можно выбрать такие значения задаваемого тока и перепада давления, чтобы поток одного из них через нанопористую мембрану стремился к нулю. Предполагая, что $j_2 = 0$, уравнение (3.3) можно использовать для выражения значения конвективной скорости (уравнение 3.6):

$$v^{conv} = \frac{i \tilde{t}_2}{z_2 c_2 F \gamma}. \quad (3.6)$$

Подставляя уравнение (3.6) в уравнение (3.2) с учетом того, что конвективный поток противодействует электромиграционному потоку, можно получить следующее выражение (уравнение 3.7)

$$j_1 = \frac{i}{F} \left(\frac{\tilde{t}_1}{z_1} - \frac{\tilde{t}_2}{z_2} \frac{c_1}{c_2} \right). \quad (3.7)$$

Если учесть уравнение (3.5), выражение (3.7) можно переписать в следующей форме (уравнение 3.8):

$$j_1 \approx \frac{i \tilde{t}_1}{z_1 F} \left(1 - \frac{z_2 D_2}{z_1 D_1} \right) \quad (3.8)$$

Из краткого анализа уравнения (3.8) следует, что плотность потока иона, обладающего наибольшей подвижностью в ЭП, 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.

Таким образом, упрощенная модель, основанная на уравнениях конвективной электродиффузии и Хагена–Пуазейля, позволяет анализировать экспериментальные данные, используя только эффективные числа переноса ионов в мембране в качестве подгоночных параметров. Однако при количественном описании потоков разделяемых ионов и коэффициентов селективного разделения необходимо вести учет вкладов других эффектов, которые определяются структурными особенностями мембран. В литературе для моделирования переноса через нанопористые НФ мембраны используются, например, уравнения Кедем-Качальского [48], что позволяет оценивать гидродинамическую [327] и электроосмотическую проницаемость, удельную электропроводность [328] и др.

В серии работ 1982–1988 гг. группа Kontturi [320–323] помимо экспериментального исследования возможностей ЭБМ разделения разработала последовательную серию математических моделей противоточного ЭЛ (с англ. countercurrent electrolysis). В их основе лежит одномерное уравнение Нернста–Планка для описания потока каждого из конкурирующих ионов, условие электронейтральности и выражение, связывающее суммарный ионный поток с плотностью тока. Такое приближение выбрано взамен строгих многочленных уравнений (типа Стефана–Максвелла), поскольку зависимости коэффициентов диффузии и чисел переноса от состава в многокомпонентных смесях, как отмечают сами авторы, неизвестны [320–323]. Для мембраны принимается квазистационарность потоков внутри неё, что сводит задачу к двухточечной краевой задаче, решаемой численно. Селективность разделения при этом растёт экспоненциально с увеличением конвективного вклада и толщины мембраны. В предельном случае может применяться условие нулевого потока для одного из конкурирующих ионов ($j_2 \rightarrow 0$), что позволяет решить задачу аналитически, как было описано в работе [34]. Конвекция через мембрану в

работах Kontturi [320–323] задаётся как независимый внешний параметр в виде расхода через пористую перегородку без явной связи с ЭП, т.е. не учитывается вклад электроосмотического потока в перенос воды. В поздних работах модель расширена на нестационарный режим: для бинарного электролита получено закрытое решение через преобразование Лапласа. В экспериментальном плане также предлагались изменения – предложена каскадная (последовательная) конструкция модуля с двумя парными камерами, в которых пористые мембраны сочетаются с ИОМ [329]. При этом селективность ИОМ учитывается в балансе ионов как эмпирически измеренный и не зависящий от концентрации коэффициент.

Конечно, такой подход к моделированию переноса ионов в ЭБМ системе, описанный в цикле работ Kontturi и др. [320–323], имеет ограничения. Во-первых, пористая мембрана в модели трактуется как электронейтральная, незаряженная и структурно однородная среда (задаётся только отношением площади к толщине мембраны), без явного учёта заряда стенок пор, их геометрии или распределения по размерам. При этом в экспериментах по разделению ионов использовались фильтровальная бумага и мембраны Millipore, которые отличаются хаотичностью в распределении пор. Во-вторых, модель учитывает только конвективный и электромиграционный вклад, при этом они не связаны между собой. В дополнение стоит отметить, что нестационарное аналитическое решение получено только для случая бинарного электролита. Для тройных систем, когда в растворе присутствуют два конкурирующих катиона, нестационарность и структура пор рассматриваются лишь численно и весьма упрощённо, без учёта эффектов концентрационной поляризации вне мембраны и без пространственного разрешения потока внутри отдельной поры.

В теоретических работах группы В.В. Никоненко [317,330] этот подход к математическому описанию переноса ионов через пористую мембрану был развит. Перенос ионов в порах мембраны и в ДС описывается системой уравнений Нернста – Планка, материального баланса и непрерывности электрического тока при условии локальной электронейтральности раствора. При разделении тернарного раствора, содержащего ионы K^+ и Li^+ , важную

роль в исследуемой ЭБМ системе играет диффузионная составляющая потока ионов Li^+ . Этот эффект проявляется особенно сильно в области значений скачка потенциала, при которых поток ионов K^+ приближается к нулевому значению (**рисунок 3.6**). Эффект обусловлен тем, что по мере роста скачка потенциала суммарный поток K^+ снижается быстрее, чем поток Li^+ , вследствие более низкой электромиграционной подвижности последнего.

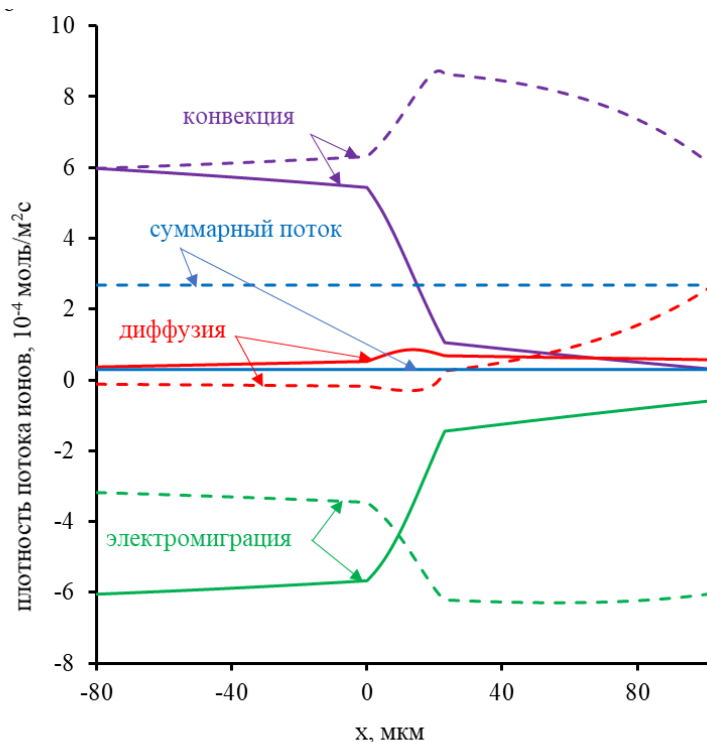


Рисунок 3.6 – Рассчитанные по модели [317] конвективная, диффузионная и электромиграционная составляющие потока ионов Li^+ (прерывистые линии) и K^+ (сплошные линии) через пору ($d = 50$ нм) при постоянном скачке потенциала ($\Delta\varphi = 0.25\text{В}$) и заданном перепаде давления ($\Delta P = 1.5$ бар)

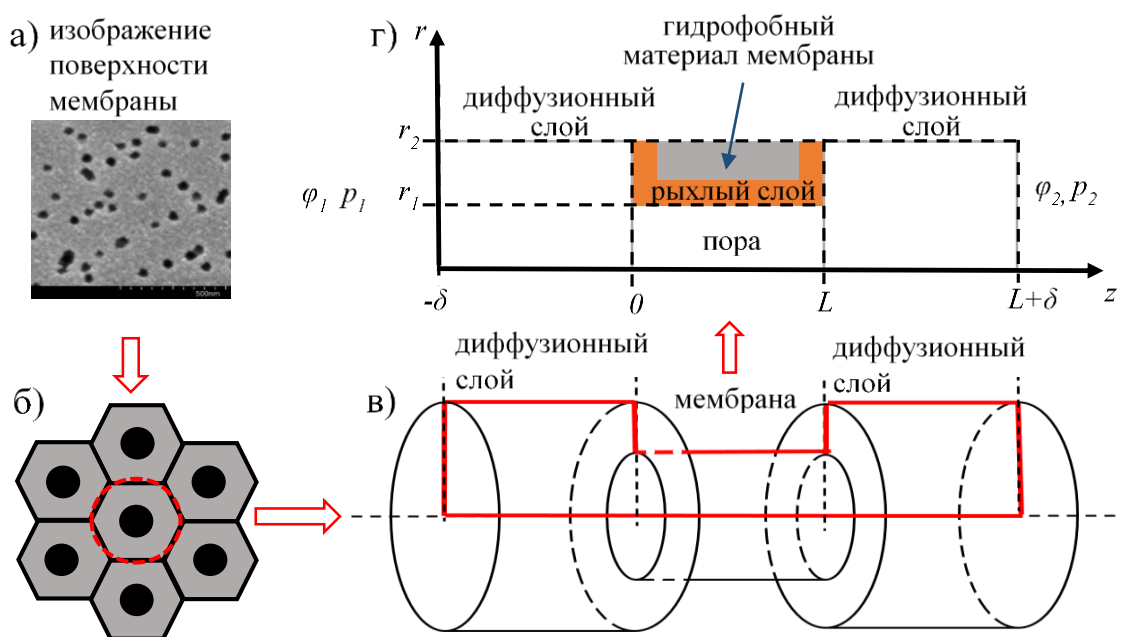
В результате доля заряда, переносимого калием, стремится к нулю. Поскольку поток ионов хлора при этом продолжает возрастать, для сохранения локальной электронейтральности раствора в системе усиливается вклад диффузионного потенциала, компенсирующего исчезающий вклад калия в перенос заряда. Возникающий диффузионный потенциал действует как дополнительная тормозящая сила по отношению к ионам лития, что проявляется в резком возрастании скорости снижения его потока и появлении точки перегиба на соответствующих зависимостях. Таким образом,

приближение потока конкурирующего иона (K^+) к нулю сопровождается закономерным снижением эффективности переноса целевого иона (Li^+) за счёт нарастающего диффузионного торможения, что отражает объективное ограничение рассматриваемого метода ЭБМ разделения.

В связи с тем, что в последние годы ЭБМ метод получил развитие в работах с использованием ТМ [34,326,331,332], необходимо учитывать природу материалов, из которых они изготовлены, структуру поверхности и порового пространства. Особенностью строения ТМ является наличие рыхлого слоя толщиной несколько нанометров, который окружает пору. Этот слой может возникать по двум основным причинам. ТМ получают путем травления облученного ионами полимера в щелочном растворе. Щелочной гидролиз происходит в слое ненулевой толщины [333]. В случае мембран с малыми порами, радиус которых меньше «гало» трека, образованного высокоэнергетичными электронами, к гидролитической составляющей механизма образования этого слоя добавляется радиолитическая составляющая. Часть макромолекул рвется в результате процессов возбуждения и ионизации, вызываемых вторичными электронами. Учитывая размеры оболочки («гало») трека, естественно ожидать, что радиолитическая составляющая играет роль при радиусах пор менее 50 нм. Как при гидролитической, так и при радиолитической деструкции полиэтилентерефталата, ПЭТФ, образуются концевые $-OH$ и $-COOH$ группы. Последние легко диссоциируют в присутствии воды при $pH > 4$; $-OH$ -группа диссоциирует только при очень высоких pH . Рыхлый слой обладает катионообменными свойствами, он набухает и его можно рассматривать как катионопроводящий гель. По-видимому, впервые наличие рыхлого слоя было постулировано в работах Березкина и соавт. [334] для объяснения различия в величинах плотности заряда поверхности пор, полученных методами измерения потенциала течения и электронного спинового резонанса. Позже наличие такого слоя предполагалось в работах Déjardin et al. [335], Апеля и соавт. [336] и в других работах для количественной интерпретации величины потенциала течения. В работе Нички и соавт. [337] влияние этого слоя на электропроводность и диффузионную проницаемость ТМ описано с помощью

микрогетерогенной модели. Что касается подтверждения существования этого слоя прямыми методами, Spohr [338] пишет, что после травления мембраны внутренняя поверхность пор имеет шероховатости, визуализируемые просвечивающей электронной микроскопией. По мнению автора [338], эти шероховатости обусловлены наличием рыхлого слоя.

Поры на поверхности ТМ распределены неравномерно, что в значительной степени затрудняет математическое описание процессов, протекающих в такой системе (**рисунок 3.7а**).



Рисунки 3.7 – Схематическое представление перехода от хаотичного расположения пор на поверхности реальной мембраны (а) к модельному ромбовидному расположению (б), симметричному трех (в) и двумерному (г) модельному представлению, предложенный С.А. Мареевым [330]

С целью упрощения исследуемого объекта при построении геометрии математической модели используются следующие приближения: во-первых, предполагается равномерное, ромбовидное, распределение пор на поверхности мембраны (**рисунок 3.7б**); во-вторых, предполагается, что участок поверхности мембраны вокруг поры может быть представлен как окружность, в центре которой располагается устье поры. Рассмотрим элементарную ячейку системы, состоящую из единичной поры,

представленной в виде цилиндра радиусом r_1 и толщиной L , с двумя прилегающими к ней ДС раствора, также представленные в виде цилиндров радиусом r_2 и толщиной δ (**рисунок 3.7в**). Величина r_2 зависит от пористости мембраны, $\gamma : r_2 = \sqrt{r_1^2 / \gamma}$. Предполагая, что рассматриваемая система обладает симметрией относительно центральной оси, общей для всех трех цилиндров, перейдем к двумерному представлению геометрии (**рисунок 3.7г**). На поверхности мембраны и стенок пор имеется рыхлый ионообменный слой толщиной l_g .

Перенос ионов, распределение потенциала и течение жидкости в порах мембраны, рыхлом слое и в ДС описывается системой стационарных уравнений Нернста-Планка с конвективным членом (уравнение (3.9)) и материального баланса (уравнение (3.10)), Навье-Стокса (уравнение (3.11)) и Пуассона (уравнение (3.12)). Материал мембраны, включая рыхлый слой, предполагается гидродинамически непроницаемым, поэтому в нем скорость течения жидкости принимается равной нулю.

$$\vec{j}_k = -D_k \left(\nabla c_k - z_k c_k \frac{F}{RT} \vec{E} \right) + c_k \vec{v}, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = -\text{div}(\vec{j}_k), \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -(\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} - \frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \vec{v}, \quad (3.11)$$

$$\nabla \vec{E} = \rho_v / \varepsilon \varepsilon_0, \quad (3.12)$$

где

$\vec{j}_k$ – удельный поток, моль/(м²×с);

D , – коэффициент диффузии, м²/с;

c_k – концентрация k -го иона ($k = K^+, Li^+, Cl^-$), М;

z_k – заряд k -го иона ($k = K^+, Li^+, Cl^-$);

F – постоянная Фарадея, (А×с)/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль×К);

T – температура, К;

$\vec{E}$ – напряженность электрического поля, В/м;

$\vec{v}$ – скорость течения жидкости, м/с;

ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, Ф/м;

ε – относительная диэлектрическая проницаемость среды;

ρ_v – объемная плотность заряда, Кл/м³;

ν – кинематическая вязкость жидкости, м²/с.

На границе рыхлый слой/раствор задается условие непрерывности потоков ионов и скорость течения жидкости, обусловленная электроосмосом первого рода и рассчитываемая по уравнению Гельмгольца-Смолуховского (уравнение (3.13)):

$$v_r \Big|_{\substack{z \in [0, L] \\ r = r_1}} = 0, \quad v_z \Big|_{\substack{z \in [0, L] \\ r = r_1}} = v_{EO} = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 E_z}{\mu}, \quad (3.13)$$

где

v_{EO} – скорость электроосмотического течения, м/с;

ζ – дзета-потенциал у поверхности поры, В;

μ – динамическая вязкость жидкости, Па×с.

На границе гидрофобного материала мембраны и рыхлого слоя (при $z \in [l_g, L - l_g]$ и $r \in [r_1 + l_g, r_2]$) выполняется условие непроницаемости для ионов и тока, то есть потоки ионов и градиент потенциала, нормальные к этой границе, равны нулю.

На нижней и верхней границах рассматриваемой системы (при $r=0$ и при $r=r_2$) выполняется условие непроницаемости как для ионов и тока, так и для жидкости.

В объеме раствора задаются постоянные значения концентраций ионов, потенциала и давления. В рыхлом слое задается постоянная концентрация

фиксированных ионогенных групп, Q_g . Задача решается при условии, что средняя скорость течения жидкости в поре равна нулю (гидравлически непроницаемые камеры слева и справа от мембраны). Применение модели [330], описываемой системой уравнений Нернста – Планка, Пуазейля и Пуассона, уравнения (3.9) – (3.12), позволяет оценить влияние заряженных стенок пор, катионообменного рыхлого слоя и электроосмотического скольжения раствора на потоки разделяемых ионов.

3.3 Экспериментальное исследование эффективности электробаромембранного метода разделения ионов

3.3.1 Разделение катионов электробаромембранным методом

Для экспериментального исследования эффективности ЭБМ метода при разделении однозарядных катионов использовалась ТМ (рисунок 3.8), изготовленная из пленки ПЭТФ в Объединенном институте ядерных исследований, Дубна.

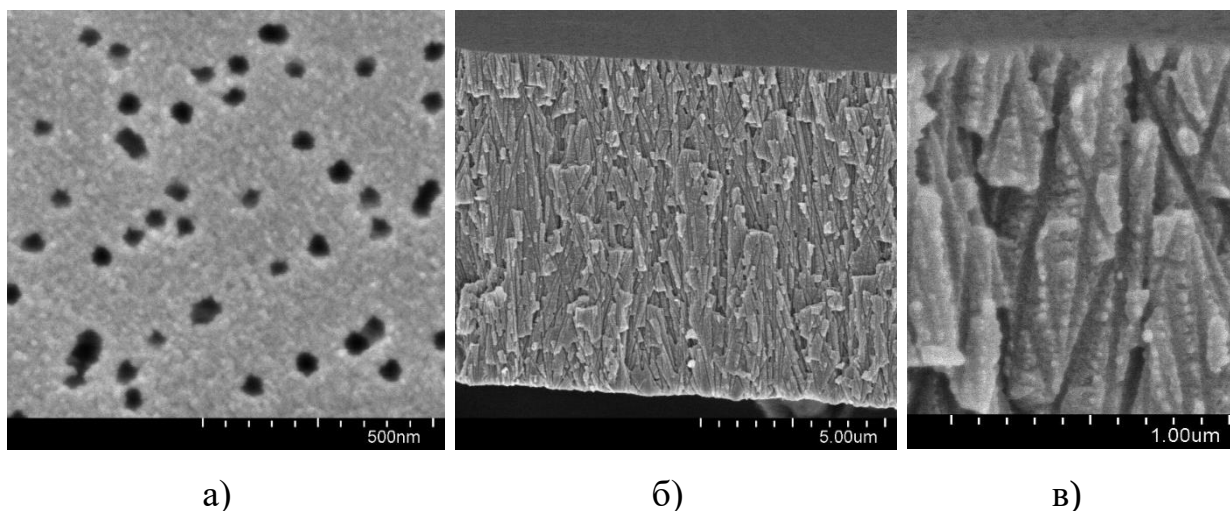


Рисунок 3.8 – РЭМ-изображения поверхности (а) и среза (б), а также увеличенное изображение среза (в) ТМ

Методика изготовления ТМ подробно описана в работе [339]. Пленка облучалась сканирующим пучком ускоренных ионов Хе (кинетическая энергия 150 МэВ) на циклотроне U-300. Облучение полимерной пленки,

движущейся вокруг вращающегося вала, образует непараллельные дорожки, которые хаотично распределены по поверхности (**рисунок 3.8а**). Однако такая структура порового пространства является более упорядоченной и подлежащей модельному описанию (как показано в предыдущем разделе), чем у мембран губчатого типа, применяемых в работах Kontturi [320–323].

Соотношение между радиусом вала и размерами пучка регулируется таким образом, чтобы ионы пересекали пленку ПЭТФ в диапазоне углов от -30° до $+30^\circ$ к нормали. Дальнейшая сенсibilизация ультрафиолетовым излучением и химическая обработка в щелочном растворе (1 М NaOH, 80°C) позволили получить мембрану с узкими цилиндрическими порами за счет высокоселективного травления окисленных продуктов радиолиза в ионных треках [340]. Каналы пор пересекаются друг с другом и образуют единую пористую систему (**рисунок 3.8 б,в**). Поскольку ионы имеют расходящиеся траектории, количество сливающихся каналов уменьшается на несколько порядков (по сравнению с облучением параллельным пучком ионов). Гидравлическая проницаемость ТМ определялась путем измерения объемного потока, создаваемого водяным столбом высотой 0.5 м; значение объемной плотности потока равно $5.0 \times 10^{-3} \text{ см}^3/(\text{см}^2 \times \text{мин})$. Характеристики ТМ представлены в **таблице 3.1**.

Таблица 3.1 – Некоторые характеристики мембраны ТМ-35

Толщина	Плотность пор	Диаметр пор	Поверхностная пористость	Фиксированные группы [339]
10 мкм	5.1×10^9 пор/см ²	35.0 ± 3.0 нм	$5.3\% \pm 1.0\%$	Гидроксильные и карбоксильные
Проницаемость	Плотность (сух.)*	Обменная емкость*	Электропроводность, κ* (0.1М NaCl)*	Диффузионная проницаемость, Р (0.1М NaCl)*
5.0×10^{-3} см ³ /(см ² мин)	1.10 ± 0.05 г см ⁻³	0.064 ± 0.003 ммоль г ⁻¹ (набух.)	0.81 мСм см ⁻¹	2.76×10^{-7} см ² с ⁻¹

*Результаты представлены в работе [341] для образца #811

Раствор, содержащий 0.1 М KCl и 10^{-4} М Родамин 6G (R6G), выбран для разработки способа разделения ионов методом ЭБМ с использованием ТМ,

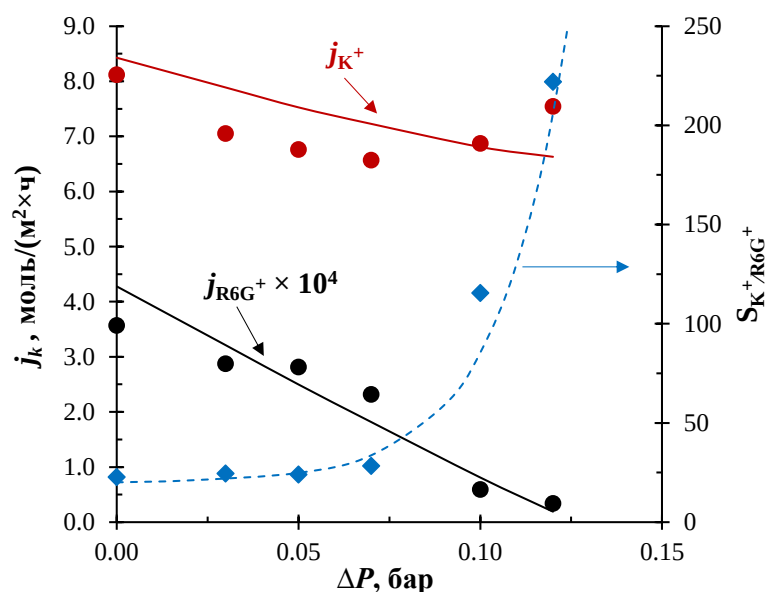
отличающихся упорядоченной структурой порового пространства [34]. Родамин 6G – флуоресцентный краситель, который в нормальных условиях ($\text{pH} \approx 6$) диссоциирует на ион родамина (R6G^+) и ион хлора. Коэффициент диффузии однозарядного иона R6G^+ (таблица 3.2) примерно в 5 раз меньше, чем у иона K^+ (0.23 против $1.96 \times 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$), что говорит о высокой потенциальной возможности их разделения с использованием ЭБМ метода (раздел 3.2).

Таблица 3.2 – Характеристики разделяемых ионов (при 25 °C)

Ион	Коэффициент диффузии D , $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Кристаллографический радиус, Å	Радиус гидратированного иона, Å
K^+	1.96	1.33	3.31
R6G^+	0.23 [342]	1.6	5.89
Cl^-	2.03	2.21	3.32

Компоненты смешанного раствора, содержащего ионы калия (K^+) и родамина 6G (R6G^+), разделяли в 4-х камерной проточной ЭБМ ячейке, показанной на **рисунке 3.9**. КОМ МК-40 (Щекиноазот, Россия) использовалась для отделения ТМ от катода, а АОМ МА-41 (Щекиноазот, Россия) – от анода. Смешанный раствор протекал через камеру I, а раствор 0.1 М KCl протекал через камеру II, а также через электродные камеры. Раствор в камере II находился под давлением, ΔP , превышающим давление в камере I на 0-0.12 бар. Таким образом, конвективный поток через ТМ противоположен электромиграционному потоку катионов, вызванному ЭП, приложенным с помощью электродов (**рисунок 3.9**). Напряжение на ТМ измеряли с помощью капилляров Луггина-Габера, установленных с обеих сторон мембраны. Концентрация ионов R6G^+ в камере II измерялась УФ-спектрометрии при длине волны 530 нм, а концентрацию ионов K^+ оценивали методом кондуктометрии.

подгонки, были следующими: $\tilde{t}_{K^+} = 0.65$ и $\tilde{t}_{R6G^+} = 0.33 \times 10^{-4}$. Эти значения кажутся разумными, если учесть, что в объеме раствора, t_{K^+} близко к 0.50, а t_{R6G^+} около 0.5×10^{-4} (рассчитано по подвижности и концентрации ионов). Как упоминалось выше, стенки пор несут небольшой отрицательный заряд, притягивающий катионы. Более того, ионы $R6G^+$ дополнительно переносятся из камеры I в II путем диффузии; этот дополнительный транспорт способствует увеличению $\tilde{t}_{K^+}$ по сравнению с t_{K^+} .



Экспериментальные данные показаны маркерами, сплошные линии рассчитаны по упрощенной математической модели, представленной в разделе 3.2, с использованием параметров мембраны (таблица 3.1) и подгоночных параметров ($\tilde{t}_{K^+} = 0.65$ и $\tilde{t}_{R6G^+} = 0.33 \times 10^{-4}$).

Рисунок 3.10 – Результаты ЭБМ разделения $K^+/R6G^+$ при различных перепадах давления ΔP и скачке потенциала на мембране ($\Delta\varphi = 1.0$ В)

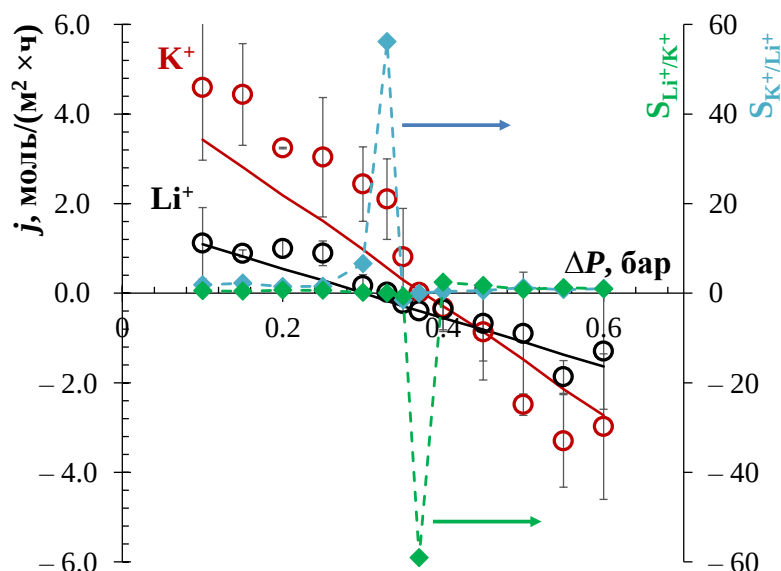
По сравнению с исследованиями Kontturi и соавт. [320–323], в которых применялись пористые мембраны Millipore SC с относительно крупными (8 мкм) и извилистыми порами, использование ТМ с прямыми (относительно поверхности мембраны), ненаклонёнными порами обеспечило существенно более высокую селективность разделения при сопоставимых значениях потока [34]. Это объясняется тем, что в порах ТМ направление конвективного течения строго противоположно направлению электромиграционного потока,

тогда как извилистость пор мембран «губчатого» типа приводит к перемешиванию раствора и снижению эффективности противоточного механизма разделения.

Таким образом ЭБМ метод разделения показал свою эффективность при разделении компонентов с высоким отношением z_2D_2/z_1D_1 и был запатентован [343]. Однако, как упоминалось ранее, на практике часто требуется разделение близких по свойствам ионов. Например, требуется фракционирование смеси $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$, компоненты которой не так сильно отличаются по подвижности в ЭП, однако не могут быть разделены и другими мембранными методами.

С целью оптимизации способа ЭБМ извлечения лития из многокомпонентных растворов было исследовано разделение Li^+ и K^+ с использованием той же мембраны ТМ-35. Состав разделяемого раствора ($0.07\text{M LiCl} + 0.13\text{M KCl}$) приблизительно соответствует составу природных вод, где содержание всех однозарядных ионов, за исключением лития, представлено ионами калия. Для простоты интерпретации получаемых результатов варьировался перепад давления (0.1-0.6 бар) при постоянном значении скачка потенциала на мембране 0.5В (рисунок 3.11).

При низком ΔP преобладает электромиграция; при высоком ΔP – конвекция. По полученным результатам установлено, что интерес представляет область перепадов давлений от 0.3 до 0.4 бар. С увеличением ΔP конвективный поток вызывает снижение потоков обоих катионов. При $\Delta P \approx 0.33$ бар j_{Li^+} приближается к 0, в то время как j_{K^+} остается высоким. При этих условиях может быть достигнута очень высокая селективность переноса ионов K^+ . При $\Delta P \approx 0.37$ бар, происходит селективный перенос Li^+ (поток этих ионов становится отрицательным), $j_{\text{K}^+} \approx 0$.



Пунктирная линия показывает коэффициент селективного разделения.

Сплошная линия – расчёт по упрощенной математической модели, представленной в разделе 3.2. Раствор, прокачиваемый через левую и правую камеры, примыкающие к ТМ, одинаков: 0.07М LiCl + 0.13М KCl.

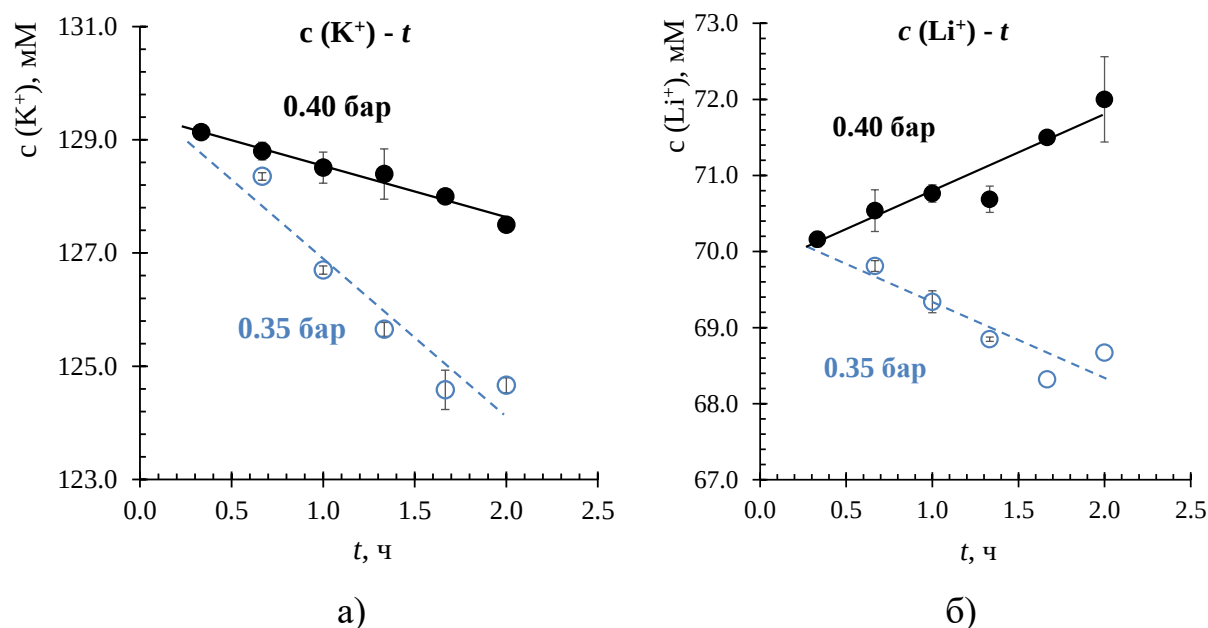
Экспериментальные данные получены в условиях, описанных в [34].

Рисунок 3.11 – Плотности потоков ионов K^+ и Li^+ (круги) в зависимости от приложенного перепада давлений на ТМ-35 при постоянном скачке потенциала 0.5 В [21]

В диапазоне от 0.33 до 0.37 бар потоки K^+ и Li^+ могут иметь противоположные знаки. Это легко заметить по кинетическим зависимостям концентраций разделяемых компонентов в левой камере (камера I). При 0.4 бар концентрация Li^+ увеличивается в левой камере, в то время как концентрация K^+ уменьшается (**рисунок 3.12**).

Анализ полученных зависимостей (**рисунок 3.11**) с использованием упрощенной модели также позволяет найти значения чисел переноса конкурирующих катионов в мембране ТМ-35 при наилучшем согласии эксперимента и теории. С учетом характеристик растворов и мембран установлено, что эффективное число переноса лития в мембране 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). Как было установлено [34], мембрана проявляет катионообменные свойства благодаря наличию отрицательно заряженных карбоксильных групп. Кроме того, на эффективные числа переноса

существенное влияние оказывает электроосмос [330,344] (подробно описано в подразделе 3.3.3).



Раствор, прокачиваемый через левую и правую камеры, примыкающие к ТМ, одинаков: 0.07M LiCl + 0.13M KCl. Экспериментальные данные получены в условиях, описанных в [34].

Рисунок 3.12 – Изменение концентрации Li^+ и K^+ во времени в левой камере при 0.35 бар и 0.4 бар, скачок потенциала 0.5 В

Из полученной зависимости j от ΔP (рисунок 3.11) можно выделить 3 варианта оптимизированных процессов разделения ионов Li^+/K^+ . Вариант 1 отвечает случаю, когда в эксперименте достигается минимальный поток менее подвижного иона (Li^+). В этом случае достигается наибольшая скорость разделения и максимальный коэффициент селективного разделения K^+/Li^+ (таблица 3.3), при этом из смеси удаляется более подвижный катион (K^+). Вариант 2 – это случай, когда потоки разделяемых катионов имеют противоположные знаки (таблица 3.3): можно одновременно обогащать один раствор по иону 1 и второй раствор по иону 2. В этом случае нет смысла оценивать селективность разделения величиной S_{K^+/Li^+} или S_{Li^+/K^+} . На самом деле значение имеют абсолютные величины потоков обоих разделяемых ионов: чем они больше, тем эффективнее идет процесс разделения. Стоит отметить, что данный интересный случай, когда потоки разделяемых ионов

направлены в разные стороны, не может быть реализован другими мембранными методами.

Таблица 3.3 – Сравнение параметров ЭБМ процессов разделения ионов Li^+ и K^+ , исследованных в работах [34,326]

	<i>Tang и соавт. [326]</i>	<i>Butylskii и соавт. [34]</i>
Мембрана	ТМ из ПЭТФ, Sterlitech, США	ТМ из ПЭТФ (ТМ-35), Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия
Диаметр пор	400 нм	35 нм
Плотность пор	2×10^6 пор/см ²	5×10^9 пор/см ²
Доля поверхности занятая устьями пор	0.25 %	5.5 %
Состав перерабатываемого раствора	0.05 М Li_2SO_4 +0.05 М K_2SO_4	0.07 М LiCl +0.13 М KCl
Плотность потока	$j_{\text{Li}^+} \sim 0.5$ моль/(м ² ×ч) $j_{\text{K}^+} \sim 0.005$ моль/(м ² ×ч) $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = 100$	<i>Вариант 1:</i> $j_{\text{Li}^+} \sim 0.02$ моль/(м ² ×ч), $j_{\text{K}^+} \sim 2.1$ моль/(м ² ×ч), $S_{\text{K}^+/\text{Li}^+} = 55$ <i>Вариант 2:</i> $j_{\text{Li}^+} \sim -0.23$ моль/(м ² ×ч), $j_{\text{K}^+} \sim 0.81$ моль/(м ² ×ч), <i>Вариант 3:</i> $j_{\text{Li}^+} \sim -0.4$ моль/(м ² ×ч), $j_{\text{K}^+} \sim 0.015$ моль/(м ² ×ч), $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = 59$
Плотность тока	1500 А/м ²	170 А/м ²
Напряжение на ТМ	13 В	0.5 В
Энергопотребление	15 кВт×ч/моль Li^+ 1.5 \$ США/ моль Li^+ ~14 \$ США /кг Li_2SO_4	0.5 кВт×ч/моль Li^+ 0.05 \$ США/ моль Li^+ ~1 \$ США /кг LiCl

Вариант 3, описанный также Yaroshchuk и соавт. [326,331], реализуется, когда достигается минимальное значение потока более подвижного иона (K^+);

тогда через мембрану селективно переносится менее подвижный ион (Li^+) [317]. В этом случае можно выделять более ценный ион (Li^+) из смеси, с коэффициентом селективности близким к первому варианту. Однако при этом плотность потока выделяемого иона (лития) меньше, чем плотность потока выделяемого иона при реализации первого варианта, в котором выделяется калий (**рисунок 3.11, таблица 3.3**).

Согласно литературным данным, коэффициент селективного разделения для пары Li^+/K^+ , $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+}$, при использовании метода противоточной электромиграции может варьироваться от 59 [34] до 150 [326,331]. Для пары Li^+/Na^+ – несколько меньше и достигает 30 [326]. Однако оценки энергозатрат дают существенно разные результаты (**таблица 3.3**). Различие объясняется разницей в параметрах мембран, применявшихся в указанных работах. В обоих случаях использовались ТМ из ПЭТФ.

Анализ показывает, что значения селективности и потоков ионов сопоставимы, однако энергозатраты при использовании ТМ-35 [34] примерно в 30 раз ниже. Это связано с тем, что, во-первых, диаметр пор мембраны Sterlitech, использованной в работе [326], более чем в 10 раз больше, чем мембраны ТМ-35. Это обуславливает низкий выход по току: для достижения сравнимых потоков в работе Tang и соавт. [326] требуется задавать плотность тока почти в 10 раз больше.

Числа переноса ионов Cl^- в мембране ТМ-35, находящейся в контакте с 0.02 М NaCl, по оценке [345] составляет не более 0.1. Тогда сумма чисел переноса Li^+ и K^+ в порах мембраны ТМ-35 будет близка к 0.9. Во-вторых, доля поверхности мембраны Sterlitech, занятая порами, примерно в 20 раз меньше, чем у мембраны ТМ-35, что обуславливает ее высокое сопротивление и необходимость применять высокое напряжение (13 В против 0.5 В на мембране ТМ-35).

Энергозатраты процесса определяются в первую очередь задаваемым напряжением, а также перепадом давления. В условиях экспериментов с ТМ-35 затраты энергии на конвективный перенос растворов через мембрану под действием перепада давления на два порядка меньше по сравнению с затратами электрической энергии на электромиграционный перенос ионов. Проведенные

оценки энергозатрат позволяют заключить, что на данном этапе исследований процесс разделения требует около 0.02 кВт ч/ моль Li^+ , если учитывать только лишь скачок потенциала через ТМ, и примерно 0.5 кВт ч/ моль Li^+ , если в расчетах использовать скачок потенциала на повторяющей парной камере.

Таким образом, анализ результатов [34,326] показывает, что увеличение размера пор негативно сказывается на функциональных характеристиках ЭБМ процесса. Это же было подтверждено в серии экспериментов на мембранах ТМ-100 с номинальным диаметром пор 100 нм (пористость около 8%). Установлено, что при фиксированном напряжении 0.5 В на ТМ с диаметром пор 100 нм в диапазоне давлений, оптимальном для ТМ-35, наблюдаются отрицательные потоки как для калия, так и для лития. Это вызвано доминирующим конвективным переносом ионов, который обусловлен большей гидравлической проницаемостью первой мембраны по сравнению со второй. Аналогичный результат получен в случае использования мембран с большей пористостью относительно ТМ-35. При разделении пары Li^+/K^+ ЭБМ методом была задействована мембрана из пористого анодированного оксида алюминия, ПАОА, с диаметром пор 25-30 нм (пористость около 13%) из Красноярского научного центра СО РАН. Установлено, что электростатический эффект от протонированных полигидроксокомплексов алюминия в условиях эксперимента ($\text{pH} = 6$, 0.35 – 0.45 бар) приводит к необходимости увеличивать электромиграционную составляющую потока для достижения оптимальной области параметров разделения, что ведет к увеличению энергозатрат. Кроме того, мембраны из ПАОА не отличаются стабильностью в водных растворах. Однако это создает предпосылки для модифицирования ТМ с целью использования электростатического эффекта в качестве еще одного «рычага» для управления ЭБМ процессом.

В таблице 3.4 представлено сравнение эффективности различных процессов для разделения ионов, использующих разные движущие силы. Как видно, полученные результаты по селективности и величине потока предпочтительно проницаемого иона находятся на уровне лучших мировых достижений как при использовании электрической движущей силы, так и перепада давления.

Таблица 3.4 – Сравнение удельных потоков и селективности разделения различных мембран и процессов

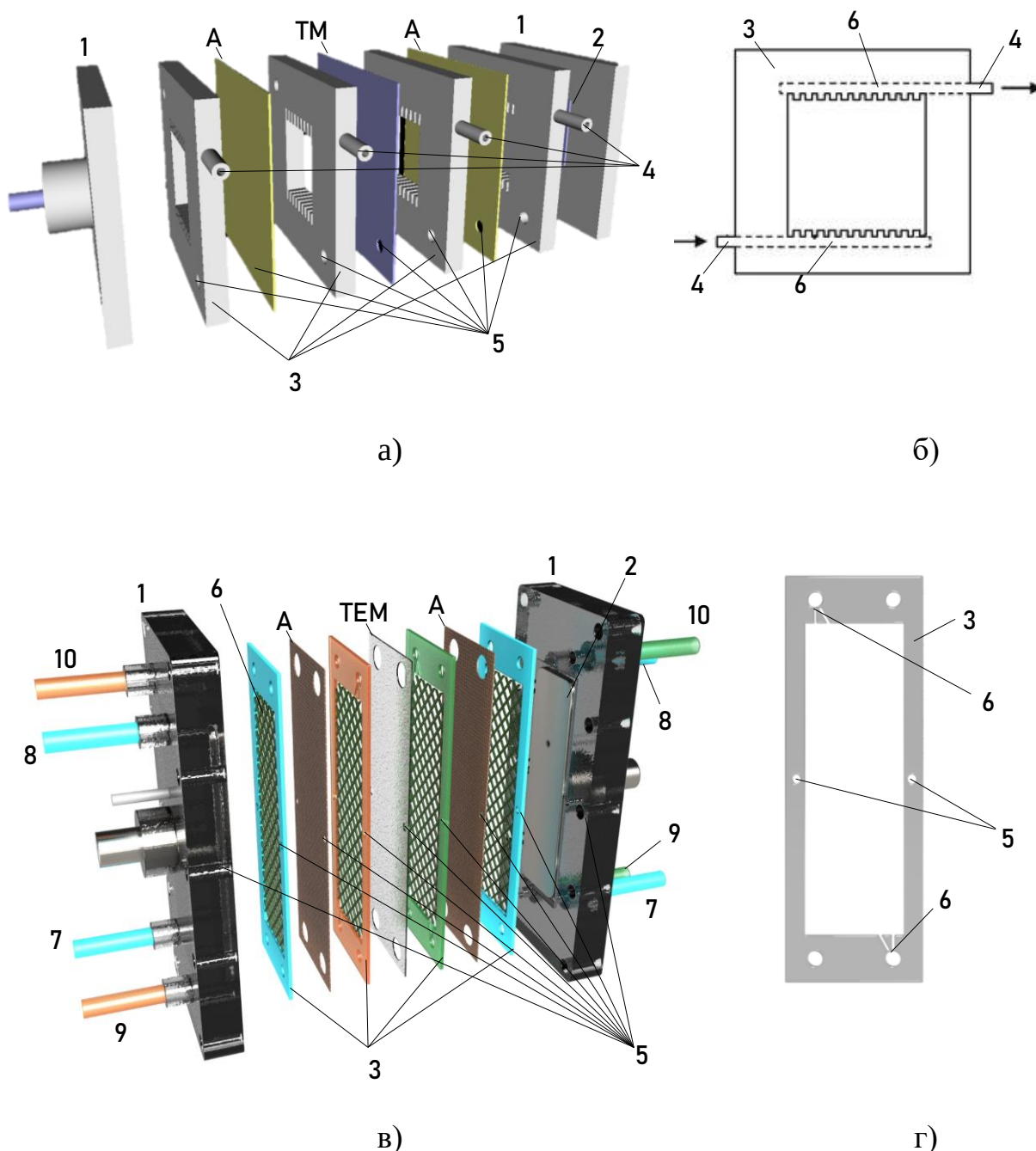
Образец	Плотность потока, j , моль/(м ² ×ч)	Коэффициент разделения	Движущая сила	Энергозатраты кВтч/моль	Ссылка
Липидная мембрана	$j(K^+) \sim 6$	$K^+/Na^+ > 1000$	Диффузия	–	<i>S.Y. Noskov et al. [346]</i>
Мембрана NF-270	(2 г/л или 0.027 М KCl) $j(K^+) = 2.5$	$K^+/Mg^{2+} < 2$	Давление 27.6 бар	27.8*	<i>E.S. Hatakeyama et al. [347]</i>
Мембрана LLC	$j(K^+) = 1.3 \times 10^{-4}$	$K^+/Mg^{2+} \sim 33$			
ПЭТФ ТМ Lumirror®	$j(K^+) = 3.6$ (1 М KCl)	$K^+/Mg^{2+} = 135$	Напряжение 10 V	0.27*	<i>P. Wang et al. [348]</i>
Лабораторная катионселектив- ная мембрана	$j(Na^+) = 0.7$ (1:1 0.1 М NaCl + MgCl ₂) $j(H^+) = 16.9$ (0.5 М H ₂ SO ₄ и 0.23 М ZnSO ₄)	$Na^+/Mg^{2+} = 7.4$ $H^+/Zn^{2+} = 23.5$	Ток 140 А/м ² , 0.35 В	$\approx 0.070^*$	<i>Y. He et al. [349]</i>
АЦ, Пористая мембрана	$j(K^+) = 0.1$ (1:1 0.01 М KCl+LiCl)	$K^+/Li^+ = 11.8$	Давление и ток	–	<i>P. Forssell and K. Kontturi [322]</i>
Millipore SC	$j(K^+) = 0.85$ (1:1 0.01 М Br+NaBr)	$K^+/Na^+ = 3.5$		–	<i>K. Kontturi et al. [350]</i>
ПЭТФ ТМ, Sterlitech, США	(0.05 М K ₂ SO ₄ + 0.05 М Li ₂ SO ₄) $j(Li^+) \sim 0.54$	$Li^+/K^+ \approx 100$	Давление и ток 0.34 бар, 13 В / 1500 А/м ²	15.0	<i>C. Tang et al. [324]</i>
ПЭТФ ТМ, Дубна	(0.13 М KCl + 0.07 М LiCl) $j(K^+) \sim 2.1$, $j(Li^+) \sim 0.02$ $j(K^+) \sim 0.81$, $j(Li^+) \sim -0.23$	$K^+/Li^+ \approx 55$ –	Давление и ток 0.35 бар, 0.5 В / 170 А/м ² 0.40 бар, 0.5 В / 170 А/м ²	0.02* ~0.5	<i>D.Y. Butylskii et al. [34]</i>

*без учета вклада вспомогательных мембран

Лишь в случае биологической мембраны коэффициент селективного разделения намного выше, что обусловлено недостижимой эффективностью механизма облегченной диффузии [346]. Стоит также отметить, что как в электро-, так и в баромембранных процессах интенсивный селективный перенос противоионов, сопровождаемый задержкой коионов, связан с появлением значимых градиентов концентрации (концентрационная поляризация). В случае ЭБМ с противоположно направленным электромиграционным и конвективным потоками концентрационная поляризация намного меньше, поскольку задержка переноса коионов не столь значительна. В этом может заключаться как преимущество (низкие энергозатраты), так и недостатки метода. Недостаток состоит в том, что, по-видимому, в данном процессе не удастся одновременно разделить конкурирующие ионы и сконцентрировать обогащенный по целевому иону раствор. Однако ЭБМ методы разделения могут заменить, например, стадии химического осаждения с целью селективного отделения лития от других однозарядных катионов, что снизит экологическую нагрузку.

3.3.2 Извлечение лития из растворов, содержащих ионы K^+ и Na^+

Для приближения условий эксперимента к практически значимым, в данном подразделе рассмотрено разделение лития в присутствии двух конкурирующих катионов – K^+ и Na^+ , характерных для природных литийсодержащих растворов. Кроме того, в лабораторных условиях осуществлён переход от ячейки ЭБМ-1 с активной площадью мембраны 4 см^2 (подраздел 3.3.1) к укрупненной ячейке ЭБМ-2 с большей площадью мембран (рисунок 3.13). Ячейка ЭБМ-2 была разработана и изготовлена на базе электродиализатора с площадью рабочей поверхности каждой мембраны $10 \times 3\text{ см}^2$. Впервые результаты ЭБМ разделения были получены на таком сравнительно большом мембранном модуле.



1 – прижимные плиты; 2 – электроды; А – анионообменные мембраны; ТМ – трековая мембрана; 3 – рамки; 4 – штуцеры; 5 – отверстия для направляющих стержней; 6 – каналы; 7, 8 – штуцеры для ввода/вывода раствора, омывающего электроды; 9, 10 – штуцеры для ввода/вывода обессоленного или концентрированного раствора.

Рисунок 3.13 – Схематическое изображение конфигурации ячеек ЭБМ-1 (а) и ЭБМ-2 (б), а также их рамок (в, г)

Растворы, содержащие разделяемые ионы Li^+ и K^+ или Li^+ , K^+ и Na^+ , прокачиваются с левой и правой стороны мембраны ТМ-35. Для подтверждения масштабируемости процесса проведены две серии

экспериментов. В первой серии состав исходного природного раствора для разделения имитировали смесью 0.07 М хлорида лития и 0.13 М хлорида калия. Два раствора указанного выше исходного состава, объемом 0.35 л, циркулировали через камеру I (тракт I) и камеру II (тракт II) в течение 8 ч эксперимента с использованием ячейки ЭБМ-2.

Во второй серии испытания были проведены также с использованием ячейки ЭБМ-2, однако для разделения была взята смесь, содержащая три катиона: Li^+ , K^+ и Na^+ . Использовали раствор, содержащий 0.07 М хлорида лития, 0.075 М хлорида калия и 0.055 М хлорида натрия. Концентрации Li^+ , K^+ и Na^+ в смешанном растворе соответствуют их концентрациям в природных рассолах, прошедших предобработку [351]. Растворы одинакового состава и объема (2 л) прокачивали через камеры I и II в течение 40 часов. Пробы растворов отбирали каждые 4 часа.

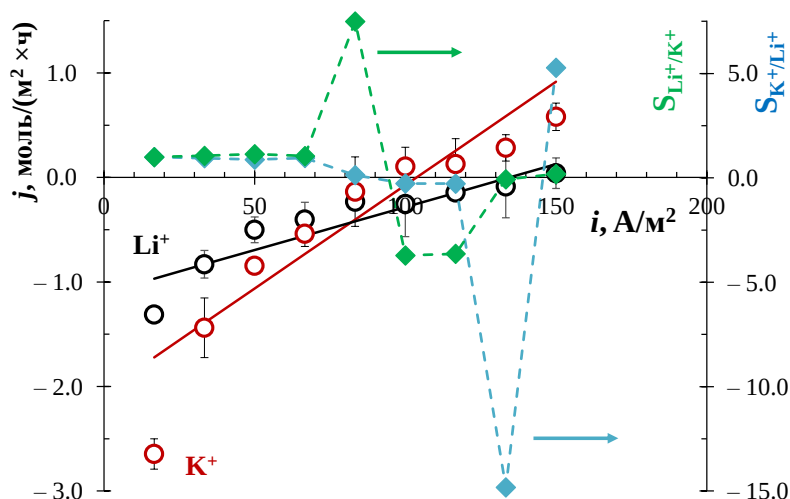
Основные характеристики ЭБМ ячеек, а также установок для разделения представлены в **таблице 3.5**.

Таблица 3.5 – Параметры лабораторных ячеек (ЭБМ-1 и ЭБМ-2) и установок

Параметры	ЭБМ-1	ЭБМ-2
Мембраны		
ТМ		ТМ-35
АОМ		МА-41 (2 шт)
Рабочая площадь мембран	4 см ²	30 см ²
Габариты		
Ширина камер	20 мм	30 мм
Длина камер	20 мм	100 мм
Межмембранное расстояние	6.5 мм	2.5 мм
Конструктивные материалы		
Анод	Pt	Ti/Pt
Катод	Pt	Ti/Pt
Сепараторы	—	ПЭ
Скорости потоков раствора		
Камеры I и II	1.2 см/с	2.0 см/с
Электродные камеры	1.2 см/с	2.0 см/с
Объем раствора	0.35 л	0.35 л и 2 л
Время испытаний	2 ч	8 ч и 40 ч

На **рисунке 3.14** представлены результаты определения потоков разделенных ионов Li^+ и K^+ в укрупненной ячейке ЭБМ-2. Показано, что при малых плотностях тока потоки как катионов Li^+ , так и K^+ через ТМ-35 контролируются конвекцией и отрицательны. С ростом плотности тока оба потока стремятся к нулю, а поток наиболее подвижного иона калия меняет знак при меньшей плотности тока, чем поток лития. Однако экспериментально трудно определить точное значение плотности тока, при котором поток калия будет равен 0.

В диапазоне между 100 А/м^2 и 150 А/м^2 потоки лития и калия имеют разные знаки: катионы движутся в противоположных направлениях. Калий экстрагируется в камеру II, а раствор в камере I обогащается ионами лития. При 150 А/м^2 поток лития очень близок к нулю, а поток калия контролируется миграцией и положителен ($0.6 \text{ моль/(\text{м}^2 \times \text{ч})}$).



Пунктирные линии показывают значения коэффициента селективной проницаемости (синяя и зеленая). Экспериментальные данные показаны маркерами, сплошные линии рассчитаны по упрощенной модели при $\tilde{t}_{\text{Li}^+} = 0.22$ и $\tilde{t}_{\text{K}^+} = 0.53$ при среднем диаметре пор $35 \pm 3 \text{ нм}$.

Рисунок 3.14 – Плотности потока (кружки) Li^+ и K^+ в зависимости от плотности задаваемого тока при $\Delta P = 0.2 \text{ бар}$ в укрупненной ячейке ЭБМ-2

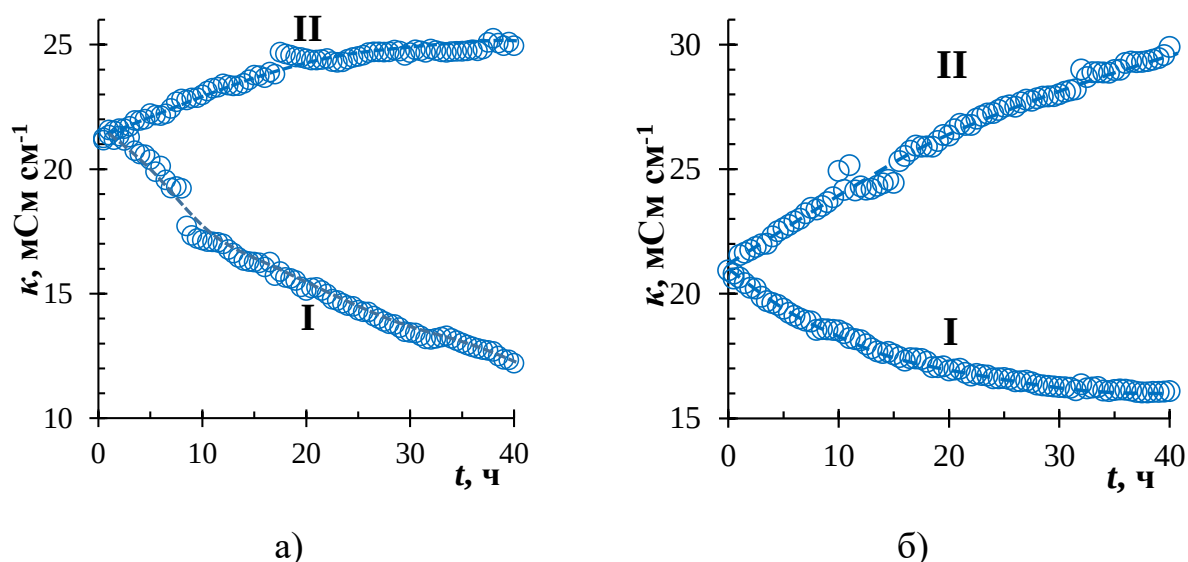
Наибольшее значение коэффициента селективной проницаемости (около 15) достигается при 133 А/м^2 , когда поток лития близок к нулю (но все еще направлен в камеру I), а поток ионов калия направлен в камеру II. Следует

также отметить, что коэффициент селективной проницаемости оказался значительно ниже в случае использования ячейки ЭБМ-2, чем достигавшийся ранее при использовании ячейки ЭБМ-1 (около 60) (рисунки 3.11). Величина этого коэффициента пропорциональна отношению потоков прошедших через мембрану ионов и очень сильно зависит от потока задерживаемого иона, величина которого близка к нулю. Хотя абсолютная погрешность определения близкого к нулю удельного потока иона небольшая (порядка $0.1 \text{ моль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$), относительная погрешность по понятной причине очень велика. Например, поток лития при $133 \text{ А}/\text{м}^2$ определен с относительной погрешностью 300 %. По этой причине коэффициент проницаемости в повторных экспериментах действительно может принимать самые разные значения, что также было обнаружено в работах Tang и др. [326,331]. Другой возможной причиной, препятствующей достижению более высокого коэффициента селективной проницаемости в укрупненной ячейке, по-видимому, является то, что условия переноса ионов сильно различаются по длине канала в ЭБМ-2. В то же время, если потоки разделяемых ионов направлены в противоположные стороны, можно сравнивать количество ионов, переносимых из одного из трактов, рассматриваемого как тракт с питающим раствором, в другой, рассматриваемый как тракт раствора-продукта. Поскольку ионы одного или двух сортов не переходят из питающего раствора в продукт, то формально значения потоков этих ионов в уравнении (1.1), определяющем коэффициент селективной проницаемости, следует брать равными нулю, и величина S будет равна бесконечности (или нулю, в зависимости от выбора целевого иона).

Эффективные числа переноса ионов в мембране ТМ-35, установленные с использованием упрощенной математической модели, в случае ЭБМ-2 отличаются от полученных в ЭБМ-1. Если для лития эти изменения незначительны (0.22 против 0.25), то число переноса калия уменьшилось с 0.71 (ЭБМ-1) до 0.53 (ЭБМ-2). Более высокая чувствительность эффективного числа переноса калия к изменению условий разделения, вероятно, связана с высокой подвижностью этих ионов в электрическом поле, что позволяет более точно определять изменения его концентрации в камерах I и II в крайних точках (преобладание конвекции или электромиграции).

Таким образом с учетом оценок, сделанных с использованием разработанной ранее упрощенной модели [330], а также предварительных экспериментов по разделению Li^+ и K^+ (**рисунок 3.11**), оптимальный диапазон перепада давления между камерами I и II должен находиться в пределах 0.2-0.3 бар. Предполагаемый оптимальный диапазон плотностей тока для заданной суммарной концентрации электролита в растворе (0.2 М) соответствует 100-150 А/м^2 . В связи с этим в испытаниях по разделению ионов Li^+ , K^+ и Na^+ были выбраны следующие оптимальные условия: плотности задаваемого тока и разность давлений между камерами I и II равнялись 117 А/м^2 и 0.2 бар (эксперимент 1); 133 А/м^2 и 0.2 бар (эксперимент 2). Суммарная длительность эксперимента в условиях протекания электрического тока составила 40 часов.

На **рисунке 3.15** представлены зависимости изменения электропроводности растворов в контурах камер I и II в ЭБМ-2 от длительности ЭБМ процесса, осуществляемого при плотностях тока 117 А/м^2 и 133 А/м^2 .



ЭБМ процесс осуществлялся при плотности тока 117 А/м^2 (а) и 133 А/м^2 (б). Разность давлений между камерами I и II в обоих экспериментах 0.2 бар.

Рисунок 3.15 – Электропроводности растворов в промежуточных емкостях контуров камер I и II в зависимости от длительности ЭБМ процесса

Ход кривых на **рисунке 3.15** на первый взгляд не отличается от тех, которые получают в контурах обессоливания и концентрирования при

осуществлении обычного ЭД в циркуляционном гидравлическом режиме. Действительно, ТМ с карбоксильными группами можно рассматривать как КОМ с низкой обменной емкостью. Чередование АОМ и ТМ в ЭБМ ячейке предполагает формирование КО (камера I) и КК (камера II) в наложенном ЭП, как это схематично показано на **рисунке 3.9**. Рост электропроводности раствора в контуре II свидетельствует о селективном переносе катионов из камеры I в камеру II и анионов хлора из катодной камеры в камеру II через ТМ и АОМ, соответственно. Уменьшение электропроводности раствора в контуре I является индикатором снижения суммарной концентрации электролитов в этом контуре благодаря селективному переносу катионов через ТМ и анионов хлора через АОМ, граничащую с анодной камерой. Небольшое избыточное давление в камере II (0.2 бар) является причиной конвективного переноса жидкости из камеры II в камеру I. Результатом этого является разбавление раствора в камере I. Эксперимент организован таким образом, что катионы, присутствующие в исходных растворах, не покидают контуры I и II, поэтому можно ограничиться анализом изменения количества вещества LiCl и NaCl, KCl только в контуре I.

В случае задания плотности тока 117 А/м^2 , число моль хлорида лития в контуре I увеличивается (**рисунок 3.16а**) с увеличением продолжительности процесса. К моменту окончания эксперимента в контуре I оказывается на 11 % больше катионов Li^+ по сравнению с исходным модельным раствором. Напротив, концентрация хлорида калия в контуре I линейно уменьшается (**рисунок 3.16б**). К моменту окончания эксперимента ионов K^+ в контуре I оказывается на 20 % меньше. Зависимость числа молей хлорида натрия от длительности ЭБМ процесса имеет сложный характер (**рисунок 3.16в**). В первые несколько часов содержание катионов Na^+ в контуре I растет. Через 8 часов прирост по сравнению с исходным раствором достигает 14 %. Затем количество вещества NaCl начинает снижаться. Перед окончанием эксперимента убыль ионов Na^+ по сравнению с достигнутым максимальным значением составляет 8 %.

Ход зависимостей, представленных на **рисунке 3.16а-в**, в основном определяется воздействием на перенос катионов в порах ТМ двух явлений:

электромиграции и конвекции (**рисунок 3.17а**). Конвективная составляющая потока (голубые стрелки), определяемая разностью давлений между камерами I и II, одинакова для всех катионов. Величина электромиграционной составляющей (зеленые стрелки) определяется задаваемой плотностью тока. Эта величина возрастает в ряду: $K^+ > Na^+ > Li^+$. Наиболее подвижным является катион калия. Он имеет самый большой кристаллографический радиус, но наименее гидратирован. Поэтому постоянное образование и разрушение его гидратной оболочки в наименьшей степени тормозит его движение в ЭП.

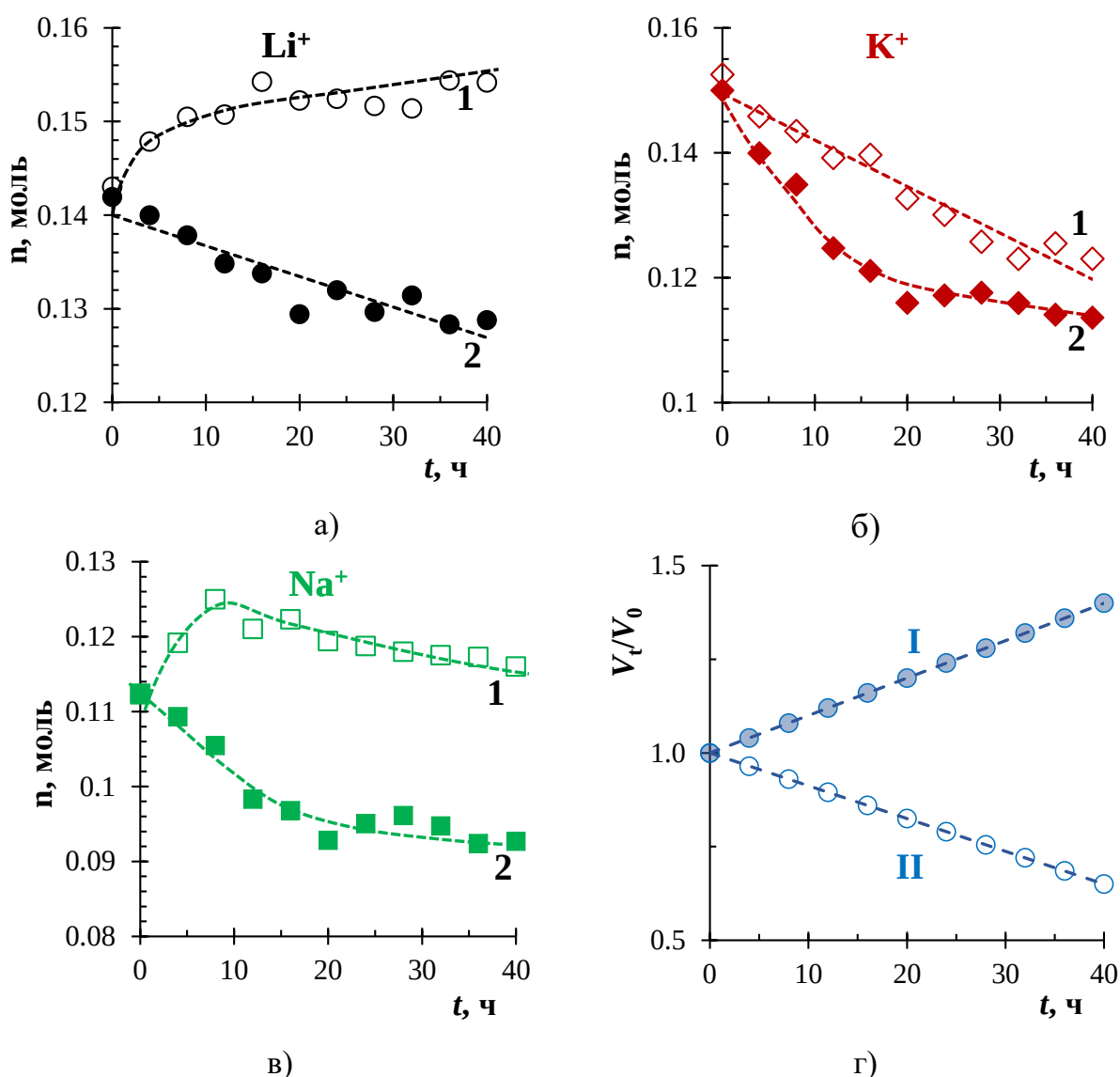


Рисунок 3.16 – Изменение числа молей LiCl (а), KCl (б) и NaCl (в) в контуре I в зависимости от длительности процесса, осуществляемого при плотности тока 117 А/м^2 (кривые 1) и 133 А/м^2 (кривые 2), и изменения объемов в трактах (г) [332,351]

Наименее подвижным является катион лития. Его кристаллографический радиус является самым маленьким. Однако высокая степень гидратации этого иона существенно замедляет его движение в ЭП. Кристаллографический радиус и степень гидратации катиона натрия являются промежуточными. В рассматриваемом случае ($i = 117 \text{ А/м}^2$, $\Delta P = 0.2 \text{ бар}$) доминирующим для Li^+ является конвективный перенос, а для K^+ – электромиграционный (рисунок 3.17а).

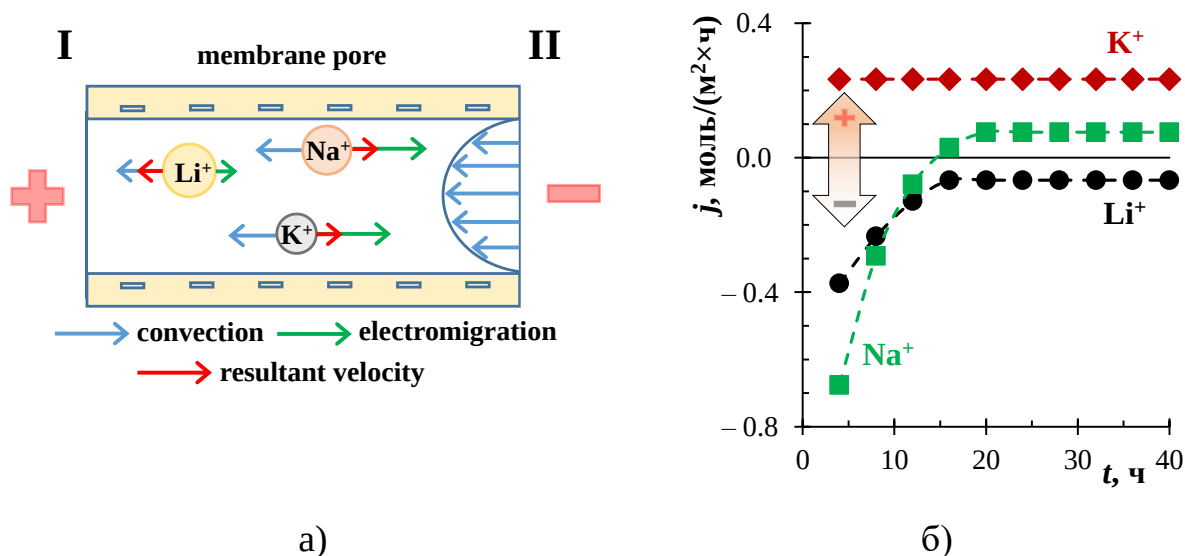


Рисунок 3.17 – Схематическое представление направлений скоростей движения ионов Li^+ , K^+ и Na^+ в поре ТМ при 117 А/м^2 и 0.2 бар (а), а также зависимости потоков ионов от времени (б)

Для Na^+ величины конвективной и электромиграционной составляющей, по-видимому, очень близки. Поэтому незначительное изменение условий эксперимента может привести к изменению доминирующего механизма переноса и перемене знака потока этого иона через ТМ. По-видимому, причиной изменения условий для Na^+ является рост рН в контуре II: его величина возрастает в течение первых 10 часов эксперимента с 6.5 до 8 [351]. Карбоксильные группы, фиксированные на стенках пор ТМ, участвуют в реакциях протонирования-депротонирования. В соответствии с константами диссоциации, характерными для соединений типа R-COOH , эти группы находятся в полностью депротонированном состоянии при $\text{pH} > 8-9$. Таким образом, с течением времени плотность заряда стенок пор

ТМ возрастает, а вместе с этим происходит рост дзета-потенциала, что усиливает электроосмос и скорость переноса катионов под действием ЭП. Это способствует усилению электромиграционной составляющей потока катионов и, соответственно, к росту скорости движения катионов слева направо (**рисунок 3.17а**). Видимо, в начале процесса разделения, когда заряд стенок пор был меньше, доминирующим механизмом для переноса натрия была конвекция, как и в случае лития. Однако, по мере роста заряда стенок пор и усиления электромиграционной составляющей переноса, направление движения ионов натрия изменилось на противоположное, и его концентрация в контуре I стала убывать. Можно также заметить, что аналогичный эффект проявляется и для ионов лития: скорость его прироста в контуре I заметно снизилась после 10 часов проведения процесса разделения.

Таким образом результаты позволяют заключить, что при $i = 117 \text{ А/м}^2$, $\Delta P = 0.2 \text{ бар}$ скорости переноса катионов Li^+ , Na^+ и K^+ в этом контуре на финишной стадии эксперимента составляют около -0.07 , 0.076 и $0.24 \text{ моль/(\text{м}^2 \times \text{ч})}$ [332], соответственно (**рисунок 3.17б**).

При увеличении плотности тока (эксперимент 2: $i = 133 \text{ А/м}^2$, $\Delta P = 0.2 \text{ бар}$) растет электромиграционная составляющая всех катионов при сохранении задаваемой разности давлений (**рисунок 3.16**). Эта составляющая становится доминирующей для всех трех катионов: направление их переноса становится одинаковым – слева направо, ионы переходят из контура I в контур II, что сопровождается уменьшением их концентрации в контуре I (**рисунок 3.16а-в**). Катионы Li^+ убывают из контура I с постоянной скоростью $0.11 \text{ моль/(\text{м}^2 \times \text{ч})}$ (**рисунок 3.16а**). К моменту окончания эксперимента убыль LiCl из этого контура составляет 9 %. В первые 12-16 часов ЭБМ процесса скорости убыли NaCl и KCl из контура I составляют 0.27 и $0.72 \text{ моль/(\text{м}^2 \times \text{ч})}$, соответственно (**рисунок 3.16б, в**). Однако увеличение длительности эксперимента приводит к снижению этой скорости до 0.05 (NaCl) и 0.08 (KCl) $\text{моль/(\text{м}^2 \times \text{ч})}$.

Поскольку при 117 А/м^2 и 0.2 бар из раствора II в раствор I переходит только литий, то перенос ионов натрия и калия в раствор I отсутствует и формально величины $S_{\text{Li}^+/\text{Na}^+}$ и $S_{\text{Li}^+/\text{K}^+}$ следует приравнять к бесконечности.

Отметим, что выделение лития из смеси однозарядных ионов другими мембранными методами малоэффективно. Так, использование мембраны Neosepta SMB при ЭД раствора, содержащего смесь Li^+ , Na^+ и K^+ , показывает, что через мембрану предпочтительно переносятся Na^+ и K^+ ($S_{\text{Li}^+/\text{Na}^+} = 0.7, S_{\text{Li}^+/\text{K}^+} = 0.5$) [99]. Плотности потоков ионов при этом высоки (1.25, 1.7 и 2.35 моль/(м²×ч) для ионов Li^+ , Na^+ и K^+ , соответственно), что определяется высоким содержанием разделяемых компонентов в перерабатываемом растворе (5.5, 18.1 и 30.8 г/л для ионов Li^+ , Na^+ и K^+ , соответственно). Наличие сразу двух конкурентов (Na^+ и K^+) для лития вместо одного снижает эффективность разделения. По данным Konturri и соавт. [322], переход от бинарных (Li^+/Na^+ , Li^+/K^+) смесей к тернарной смеси $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ приводит к снижению эффективности разделения катионов в 1.5-2.0 раза.

Таким образом впервые получены результаты испытаний ЭБМ метода при разделении ионов Li^+ , K^+ и Na^+ в масштабах, сопоставимых с пилотным ЭД, с которым, как ожидается, этот метод будет сопрягаться.

Для практического применения ЭБМ метода важно оценить его технико-экономические параметры, характеризующие эффективность процесса. В **таблице 3.6** приведены результаты испытаний ЭБМ-1 и ЭБМ-2 при разделении ионов Li^+ и K^+ и ионов Li^+ , K^+ и Na^+ с использованием ЭБМ-2, полученные при наилучших условиях разделения, когда поток ионов лития максимальный, и направлен в сторону, противоположную переносу конкурирующих ионов. Для лабораторной ячейки ЭБМ-1 результаты разделения ионов Li^+ и K^+ представлены при 0.37 бар и 0.5 В ($\approx 160 \text{ А/м}^2$) (**подраздел 3.3.1**), для ЭБМ-2 результаты разделения ионов Li^+ и K^+ представлены при 0.2 бар и 100 А/м², результаты разделения ионов Li^+ , K^+ и Na^+ – при 0.2 бар и 117 А/м².

Установлено, что в случае ЭБМ-2, как и ранее в случае ЭБМ-1 (**подраздел 3.3.1**), можно ожидать удельное энергопотребление около 0.2 кВт ч/моль LiCl , если производить расчет с учетом вклада всех мембран, АОМ-ТМ-АОМ. Однако парная камера, которая будет повторяться при укрупнении ячеек, сформирована одной АОМ и одной ТМ (напряжение около 1.1 В). Соответствующее энергопотребление можно оценить, как 0.12 кВт ч/моль LiCl .

Таблица 3.6 – Эффективность извлечения лития в ЭБМ-1 и ЭБМ-2

Параметр	ЭБМ-1	ЭБМ-2	ЭБМ-2
Скорость раствора, л/ч	5.4	5.4	5.4
Поток, моль/(м ² ×ч)			
Li ⁺	– 0.40	– 0.25	– 0.07
K ⁺	0.015	0.1	0.24
Na ⁺	–	–	0.08
Давление, бар	0.37	0.2	0.2
Плотность тока, А/м ²	160	100	117
Напряжение, В			
АОМ-ТМ-АОМ	1.7	1.5	1.6
в ячейке с электродами	5.6	5.4	4.9
Энергопотребление, кВт ч/моль LiCl			
для мембранного пакета	0.18	0.18	0.20
для ячейки с электродами	0.60	0.54	0.56

Однако помимо ЭБМ разделения технологическая схема получения твердой очищенной соли лития должна включать и другие этапы. В таком процессе Li⁺-содержащий природный или промышленный рассол может быть предварительно сконцентрирован с использованием ОО. Затем ОО ретентат используется в качестве перерабатываемого раствора для С-ЭД, в котором происходит отделение смеси однозарядных ионов от многозарядных. Гибридный ЭБМ метод позволит извлечь литий из смеси однозарядных катионов. Однако, как следует из анализа литературы, раствор после С-ЭД может содержать определенную долю двухзарядных ионов, что в целом не препятствует ЭБМ извлечению лития при доминировании конвективного переноса, т.к. он все еще остается наименее подвижным в такой смеси.

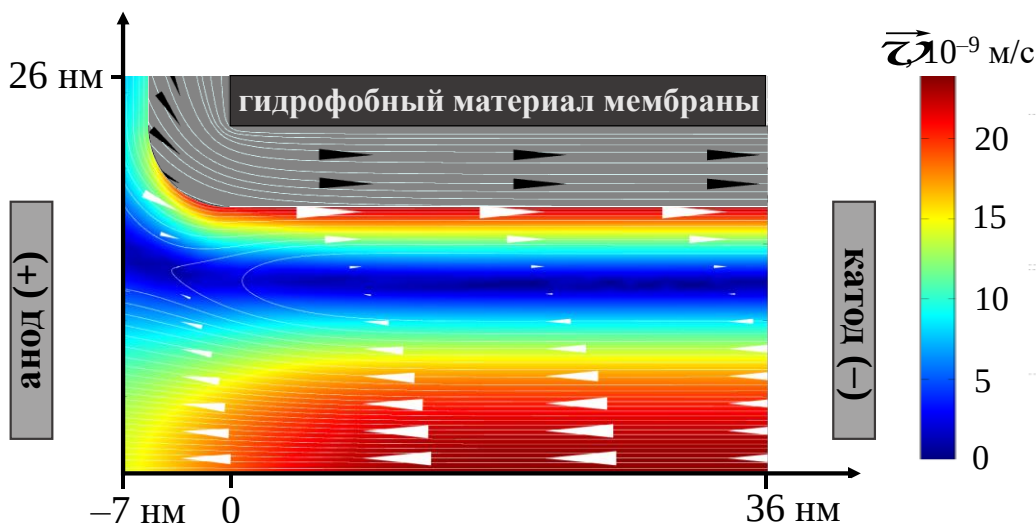
3.3.3 Электроосмос и модификация поверхности трековых мембран как факторы управления селективностью ионного переноса

Как было показано ранее, эффективность и селективность ЭБМ разделения ионов определяются не только внешними параметрами процесса (давлением, плотностью тока), но и свойствами самой ТМ – в первую очередь зарядом стенок пор. Этот заряд определяет как электрокинетические свойства мембраны (числа переноса, проницаемость), так и интенсивность

электроосмотического течения внутри пор, которое, в свою очередь, способно усиливать или ослаблять электромиграционный перенос конкурирующих ионов [324,330,344]. В связи с этим управление поверхностным зарядом ТМ представляет собой перспективный инструмент повышения селективности.

В данном разделе рассмотрено влияние электроосмотического скольжения на потоки разделяемых ионов теоретически (с использованием модели). Также экспериментально исследована модификация поверхности ТМ катионными полимерами как способ целенаправленного изменения их заряда и, как следствие, селективности разделения на примере системы $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$.

Применение модели, описываемой системой уравнений Нернста-Планка и материального баланса, Навье-Стокса и Пуассона, Гельмгольца-Смолуховского, уравнения (3.9) – (3.13), позволяет оценить влияние заряженных стенок пор, катионообменного рыхлого слоя и электроосмотического скольжения раствора на потоки разделяемых ионов. При наложении ЭП в порах мембраны ТМ-35 возникает электроосмотическое течение: катионы увлекают жидкость вдоль отрицательно заряженных стенок пор в направлении от анода к катоду (**рисунок 3.18**).



Белые стрелки показывают направление конвективного течения жидкости; черные стрелки показывают направление потока катионов в катионообменном рыхлом слое (этот слой показан серым фоном).

Рисунок 3.18 – Результаты моделирования линий электрического тока (черные стрелки) и линий тока жидкости (белые стрелки) на участке цилиндрической поры мембраны ТМ-35, расположенном вблизи устья в анодной камере

На **рисунке 3.18** показано распределение скоростей катионов в поре и в рыхлом катионообменном слое в условиях, когда приложено внешнее ЭП, а средняя скорость жидкости в перпендикулярном сечении поры равна нулю [330]. Состояние системы соответствует ситуации, когда через мембрану протекает электрический ток в условиях, когда камеры с раствором слева и справа от мембраны замкнуты. Возникающий при этом электроосмотический поток раствора через мембрану создает избыточное давление в катодной камере и низкое давление в анодной. Эта индуцированная разность давлений вызывает обратное течение в противоположном направлении (от катода к аноду) в центральной части поры.

В данной ситуации 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 (рисунк 3.19).

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.

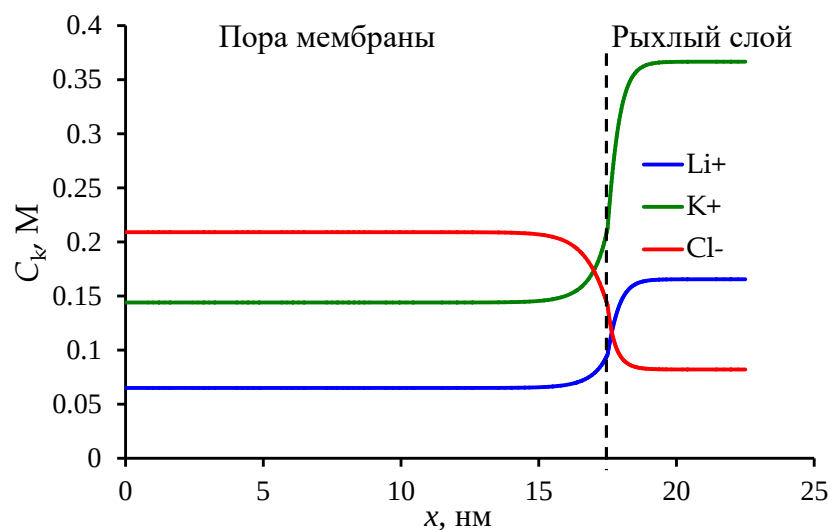
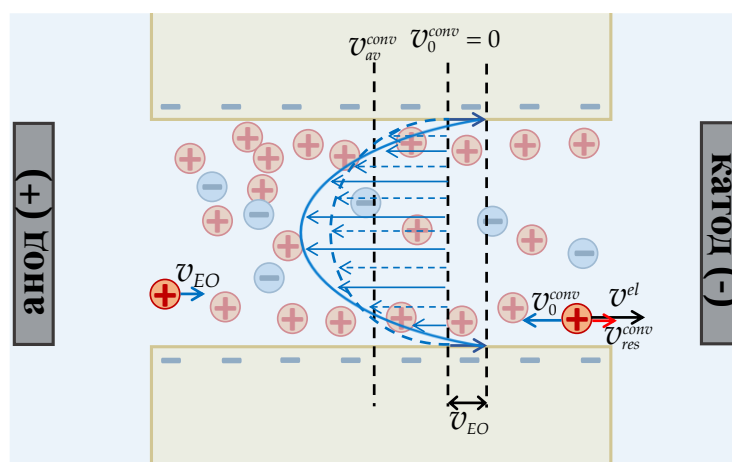


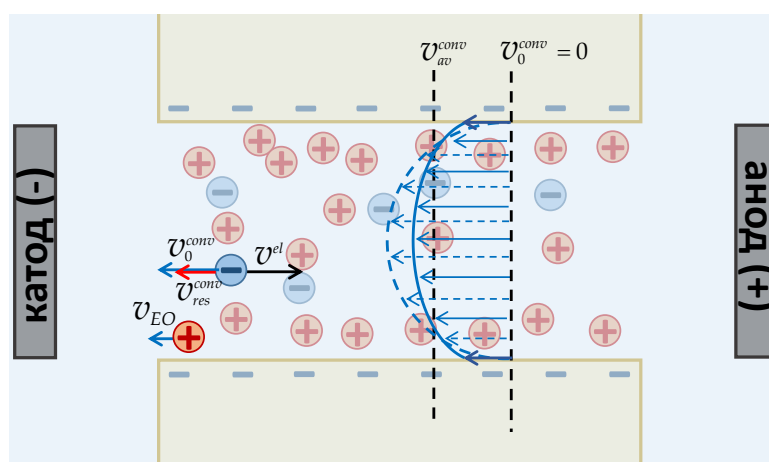
Рисунок 3.19 – Распределение концентраций катионов и анионов в поперечном сечении поры при $z=L/2$ [330]

Если к ТМ прикладывают одновременно ЭП и перепад давления, эффект усиления электромиграции за счет электроосмоса сохраняется для катионов и анионов. Характер распределения конвективной скорости (форма профиля скорости вынужденной конвекции) не зависит от электроосмотического скольжения. Последнее лишь изменяет скорость течения жидкости у стенки поры. По отношению к скорости вынужденной конвекции этот сдвиг может быть отрицательным, когда катионы движутся в сторону, противоположную направлению их движения под действием конвекции (**рисунок 3.20а**), или положительным, когда анионы движутся против вынужденной конвекции (**рисунок 3.20б**). Результирующее течение представляет собой суперпозицию электроосмотического течения и Пуазейлевского течения, которое имело бы место в отсутствие электроосмоса. Вблизи поверхности скорость течения будет главным образом определяться электроосмосом, тогда как в центре – перепадом давления. При условии, что средняя скорость конвективного течения в поре одинакова при отсутствии и наличии электроосмоса, скорость в центре поры при наличии электроосмоса может быть больше или меньше (по абсолютной величине) скорости при отсутствии электроосмоса (**рисунок 3.20а, б**), соответственно.

В первом случае (**рисунок 3.20а**), когда происходит разделение катионов, электроосмос увеличивает суммарный поток катионов от анода к катоду, так как катионы в основном концентрируются у стенок пор. Электроосмос усиливает поток электромиграции. Точно так же при разделении анионов (**рисунок 3.20б**) электроосмос усиливает их суммарный поток. Следует заметить, что суперпозиция течений, вызванных одновременным наличием градиентов давления и электрического потенциала, может наблюдаться и при диффузии ионов через заряженную мембрану, которая разделяет резервуары с различной концентрацией соли. В этом случае градиент давления обусловлен осмотическим перепадом давлений, а градиент потенциала – различными коэффициентами диффузии ионов в условиях отсутствия тока. Осмотический поток пуазейлевского типа взаимодействует с электроосмотическим потоком, вызывая изменения профиля скорости, аналогичные представленным на **рисунке 3.20б**.



а)



б)

Штриховая и сплошная кривые – профили скорости в отсутствие и в присутствии электроосмоса, соответственно. v_0^{conv} обозначает скорость конвекции в отсутствие электроосмоса, v_{res}^{conv} – результирующая скорость конвекции в условиях имеющегося электроосмотического переноса, v_{EO} ; пунктирная секущая, отмеченная значком v_{res}^{conv} , показывает среднюю скорость в поре, одинаковую для случаев отсутствия и наличия электроосмоса. В обоих случаях эффект электроосмоса изменяет скорость конвекции таким образом, что увеличивает вклад электромиграции конкурирующих ионов.

Рисунок 3.20 – Схематическое изображение распределения конвективной скорости в случаях разделения катионов (а) и анионов (б), построенное на основе анализа уравнений (3.6) – (3.9)

Таким образом, заряд стенок пор мембраны напрямую влияет на селективность разделения ионов через механизм электроосмотического скольжения, что делает его целенаправленное изменение перспективным способом управления процессом. Носителем заряда служит рыхлый слой на

стенках пор. Ниже предложены способы его модификации и результаты экспериментальных исследований характеристик полученных мембран.

Как упоминалось ранее, в результате гидролитической и радиолитической деструкции ПЭТФ на концах макромолекул формируются гидроксильные и карбоксильные группы. Карбоксильные группы диссоциируют уже при слабокислых значениях pH (>4), в то время как для диссоциации –ОН-групп требуется значительно более щелочная среда. В результате рыхлый слой, который окружает пору в мембране, обладает катионообменными свойствами, он набухает и его можно рассматривать как катионопроводящий гель. Как и в случае КОМ этот слой будет принимать участие в переносе катионов и влиять на эффективность разделения в результате исключения Доннана.

С целью управления селективностью переноса ионов была проведена модификация поверхности мембран ТМ-35. В качестве модификатора был выбран полимер катионного типа полидиаллилдиметиламмонийхлорид, пДАДМАХ, (20% раствор, Sigma-Aldrich), обладающий линейно-циклической структурой. Подготовленные образцы ТМ выдерживались в 2,5% водном растворе модификатора при температуре 50°C в течение 8 ч. В результате были получены образцы ТМ-35_{mod1} и ТМ-35_{mod2}, которые отличались тем, что модификация осуществлялась при значениях pH = 4,1 и pH = 8 соответственно. Затем образец ТМ-35_{mod2} повторно модифицировали в 2,5%-м растворе поликвартениума-22, получив образец ТМ-35_{mod3}. Стоит отметить, что несмотря на то, что полимер является водорастворимым, его молекулы достаточно прочно закрепляются на поверхности мембран за счет электростатических взаимодействий, чтобы устойчиво функционировать в течение 100-500 ч эксплуатации в стрессовых условиях испытаний [352].

Для определения оптимального способа модификации ТМ совместно с проф. К.Г. Саббатовским (Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН) были получены электрокинетические кривые для исходной и модифицированных мембран в тангенциальном режиме и режиме тупиковой фильтрации (**рисунок 3.21**).

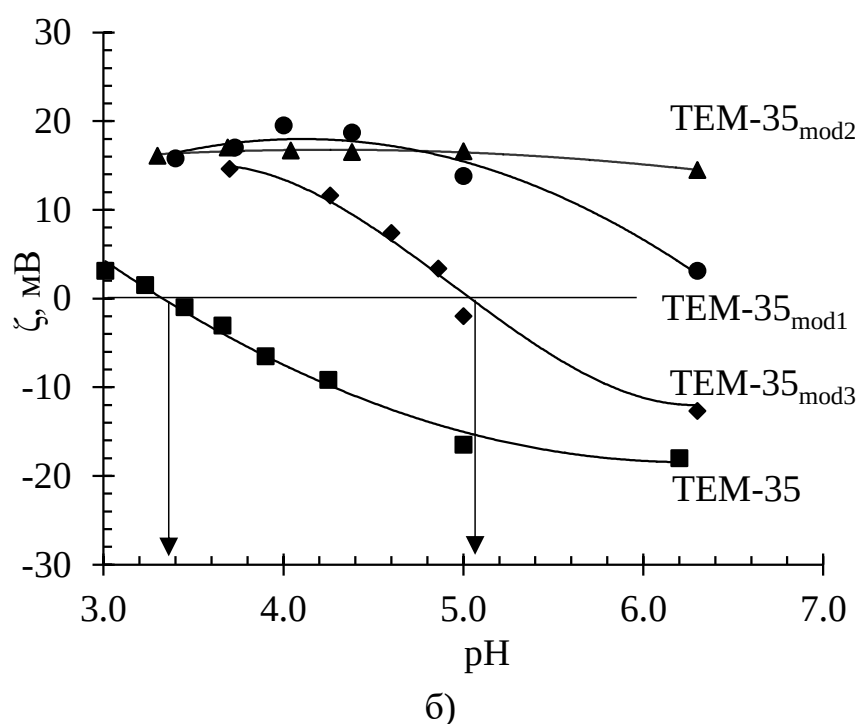
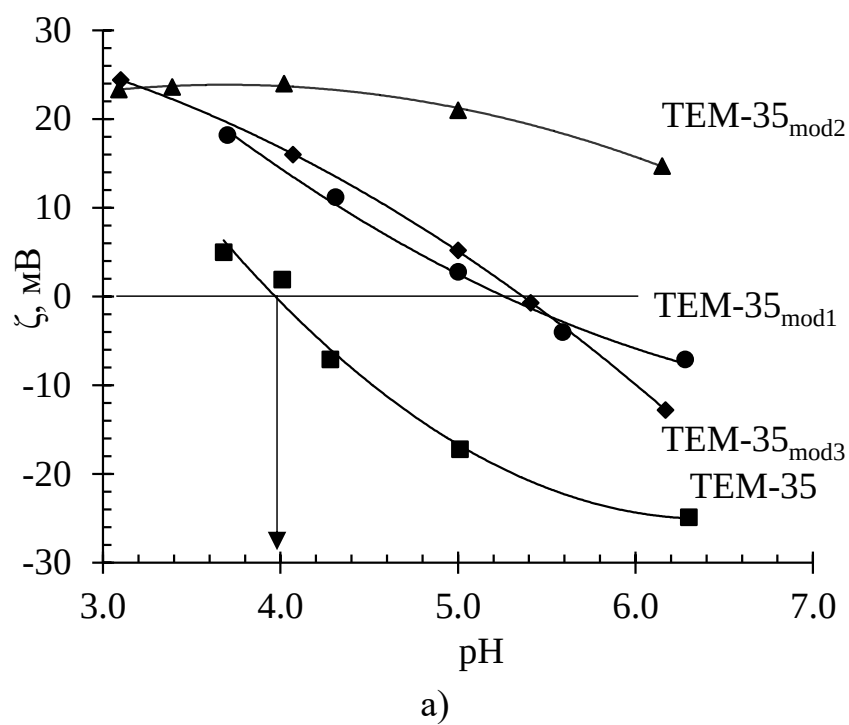


Рисунок 3.21 – Зависимости дзета-потенциала исходной мембраны ТМ-35 и ее модифицированных образцов от рН, полученные в 0.02 М NaCl в тангенциальном режиме (а) и в режиме тупиковой фильтрации (б)

Как можно заметить из полученных данных, с увеличением рН раствора дзета-потенциал, ζ , для исходной мембраны ТМ-35 снижается и переходит в отрицательную область, что связано с депротонированием карбоксильных групп на поверхности пор. Такое поведение характерно для ПЭТФ мембран с

фиксированными $-\text{COOH}$ группами. Дзета-потенциал модифицированных образцов в каждом случае выше, чем для исходной мембраны, что связано со введением в мембрану $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ фиксированных групп. Это хорошо заметно по изменению значений изоэлектрических точек исследуемых образцов – значений pH , при которых дзета-потенциал их поверхностей равен нулю (показаны стрелками на **рисунке 3.21**). Подобный эффект наблюдался также в случае АОМ, модифицированных сополимером ДАДМАХ с акриловой кислотой [353], для придания им устойчивости к осадкообразованию (**глава 5**).

Из полученных результатов можно заключить, что наиболее перспективным из исследованных модифицированных образцов является образец ТМ-35_{mod2}, для которого наблюдается слабая зависимость ζ от pH раствора. Позитивный результат модифицирования в данном случае определяется тем, что практически все функциональные группы при $\text{pH}=8$ диссоциированы, что позволяет четвертичным аммониевым основаниям полимера вступать в электростатические взаимодействия. По известному ряду каталитической активности функциональных групп [354] четвертичные аминогруппы практически не участвуют в реакции протонирования/депротонирования, в отличие от карбоксильных групп.

На **рисунке 3.22a** изображены концентрационные зависимости удельной электропроводности ТМ-35 и ТМ-35_{mod2} в растворах хлорида натрия и хлорида кальция. Электропроводность мембраны ТМ-35 растет прямо пропорционально концентрации растворов NaCl и CaCl_2 . Такая зависимость говорит о том, что наличие заряженных групп не влияет на электропроводность этой мембран: преобладает вклад электронейтрального раствора, заполняющего поры мембраны. Установлено, что модифицирование мембраны (ТМ-35_{mod2}) не приводит к существенному изменению электропроводности. Вероятно, это связано с тем, что модификатор катионного типа взаимодействует с фиксированными заряженными группами $-\text{COOH}^-$, которые содержатся только в активном слое. Однако толщина этого слоя (на стенках пор) составляет около 5 нм, что существенно меньше радиуса поры (35 нм) и толщины мембраны (10 мкм). Модификатор не образует пленки, в результате на поверхности мембраны закрепляется

мономолекулярный слой полимера, который экранирует отрицательный заряд $-\text{COOH}^-$ и концевых $-\text{OH}^-$ групп.

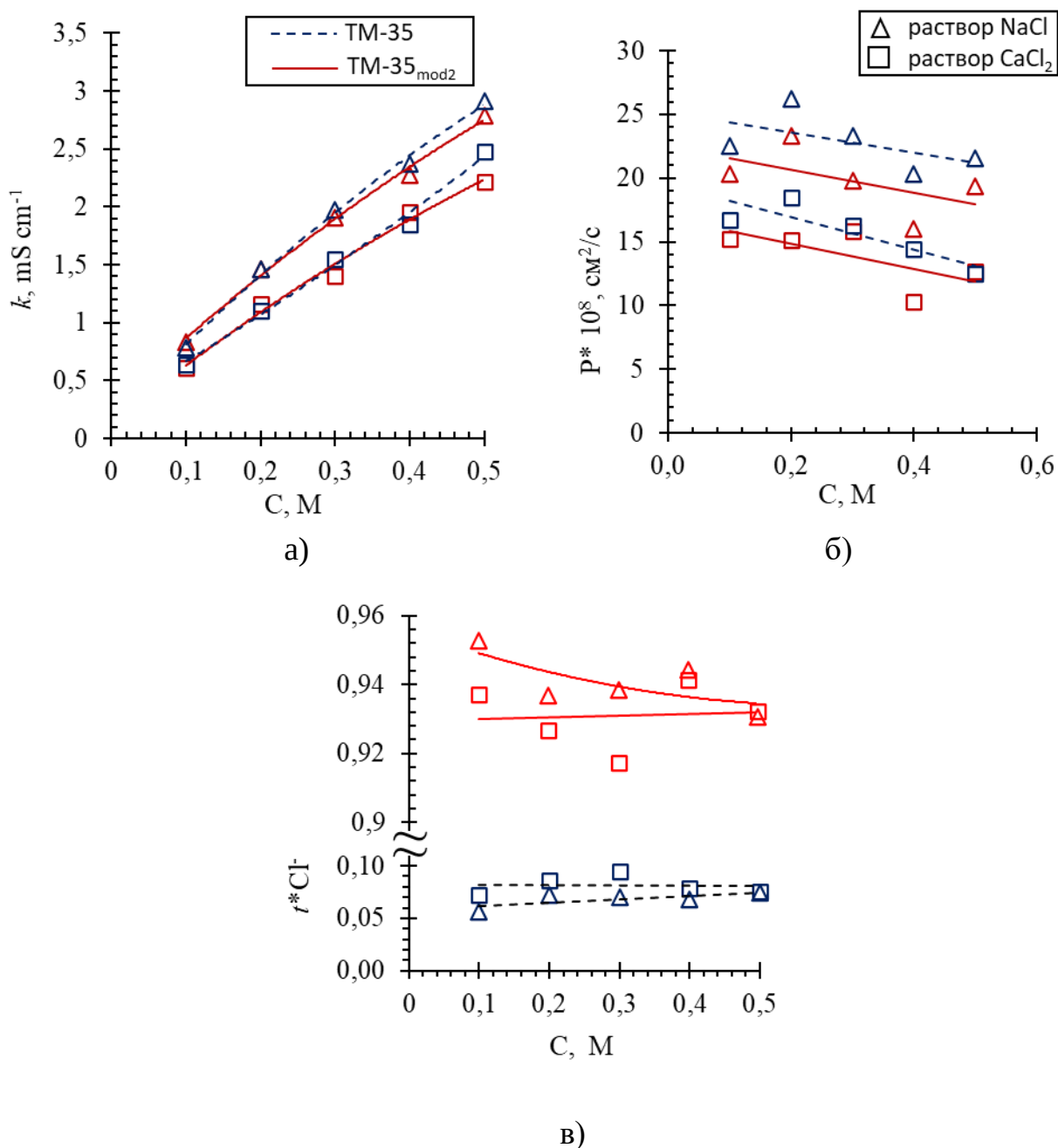


Рисунок 3.22 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а), интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б), а также чисел переноса хлоридов (в) в ТМ-35 и ТМ-35_{mod2} в растворах NaCl и CaCl₂

На **рисунке 3.22б** показаны концентрационные зависимости интегрального коэффициента диффузионной проницаемости исходной ТМ-35 и модифицированной мембраны ТМ-35_{mod2} в растворе NaCl и CaCl₂.

Установлено, что в исследуемом диапазоне концентраций диффузионная проницаемость ТМ-35_{mod2} снижается с увеличением концентрации раствора, а не растет, как в случае ТМ-35. Заметим, что в растворе CaCl₂ скорость снижения диффузионной проницаемости мембран возрастает по сравнению с раствором NaCl. Это обусловлено природой мембраны (ТМ-35 имеет катионообменные свойства, ТМ-35_{mod2} должна проявлять анионообменные свойства), зарядом (абсолютное значение заряда у ТМ-35_{mod2} выше, чем у ТМ-35) и распределением заряда в поре. Важно отметить, что если в случае электропроводности вклад активного и модифицирующего слоя не является существенным, то в случае диффузионной проницаемости это играет основную роль в задержании коионов. Это подтверждается изменением чисел переноса в мембране ТМ-35 после модифицирования (**рисунок 3.22в**). Если до модифицирования числа переноса хлоридов в ТМ-35 в растворе NaCl составляли около 0.07, то после модифицирования мембрана проявляет анионообменные свойства (числа переноса около 0.93-0.95).

Изменение заряда с отрицательного на положительный на поверхности мембран существенно влияет и на эффективность разделения ионов. Исходная мембрана ТМ-35 и модифицированная мембрана ТМ-35_{mod2} испытывались при разделении Li⁺ и Mg²⁺. Многие исследователи отмечают важность отношения содержания магния к содержанию лития (C_{Mg²⁺}/C_{Li⁺}) в рассоле, от которого во многом зависит экономически обоснованная степень извлечения лития. В разрабатываемых месторождениях рассолов отношение C_{Mg²⁺}/C_{Li⁺} чаще колеблется от менее 1 до 30 [355], но иногда превосходит и 100. В последнем случае экономическая обоснованность переработки рассола становится менее явной. Для испытаний мембран использовался раствор, содержащий 0.07 М Li⁺ и 0.064 М Mg²⁺ (0.5 г/л и 1.7 г/л, соответственно). Такое соотношение концентраций (C_{Mg²⁺}/C_{Li⁺} = 3.4) вполне достижимо при предварительной переработке раствора методом С-ЭД. На **рисунке 3.23** представлены потоки ионов Li⁺ и Mg²⁺, полученные при ЭБМ переработке. Для разделения использовали следующие параметры: ток в системе задавали равным 120 А/м² (напряжение на ТМ 0.6-0.8 В), давление варьировали от 0.33 до 0.37 бар, что соответствует диапазону ранее выбранных оптимальных значений для ячейки.

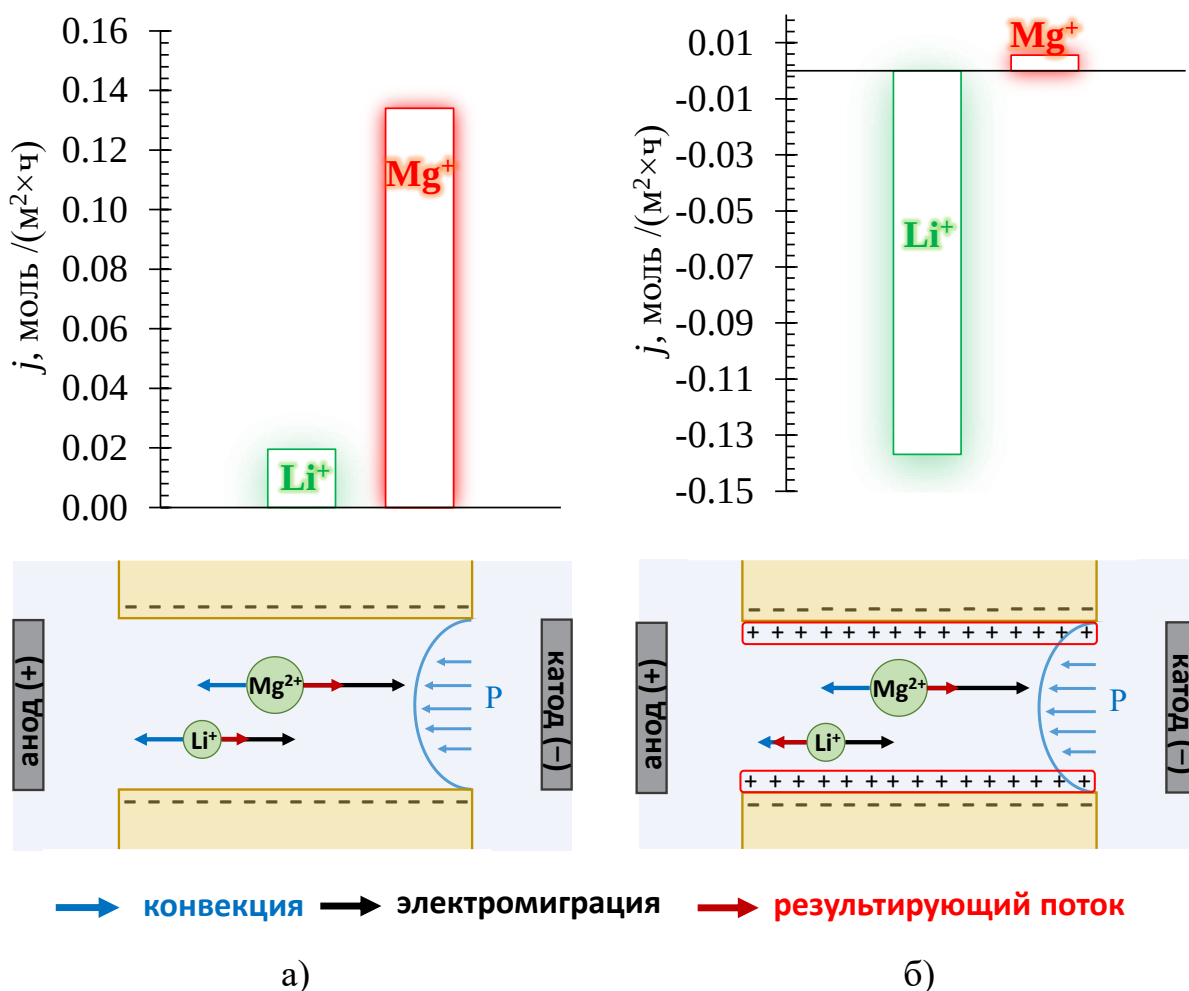


Рисунок 3.23 – ЭБМ разделение лития и магния с использованием ТМ-35 (а) и ТМ-35_{mod2} (б) при 120 А/м² и 0.35 бар

Установлено, что при использовании мембраны ТМ-35 при 0.33 бар потоки ионов лития и магния положительные, что обусловлено превалирующим действием электромиграции. При увеличении давления от 0.33 бар до 0.37 бар потоки ионов уменьшаются по абсолютному значению и становятся отрицательными при 0.37 бар. Под действием только перепада давления ионы Li^+ и Mg^{2+} свободно переносятся через широкие поры мембраны и их скорость (конвективная) одинакова. Так как коэффициент диффузии Li^+ составляет 1.03×10^{-9} м²/с, а Mg^{2+} – примерно 0.7×10^{-9} м²/с, скорость движения ионов магния в ЭП оказывается выше, скорости ионов лития, согласно уравнению 3.1. При 0.35 бар (**рисунок 3.23а**) потоки ионов Li^+ и Mg^{2+} через ТМ-35 положительны.

При использовании ТМ-35_{mod2} (**рисунок 3.23б**), имеющей положительные четвертичные аммониевые основания на поверхности, оба

катиона испытывают электростатическое отталкивание от стенок пор. Однако для ионов Mg^{2+} оно выражено сильнее. В связи с этим при перепаде давления 0.35 бар в ЭБМ системе создаются условия, когда ионы магния продолжают двигаться в сторону катода (поток положительный) в результате более высокой подвижности в ЭП и исключения за счет положительного заряда на поверхности мембраны. Поток ионов лития при этом является отрицательным, что создает благоприятные условия для фракционирования.

Стоит отметить, что обычно для разделения одно- и двухзарядных ионов в промышленных масштабах используется осаждение последних. Однако для этих целей могут также использоваться НФ и ЭД с мембранами, селективными к однозарядным ионам. Конечно, обычно селективные мембраны обладают высоким сопротивлением (электрическим или гидравлическим), что приводит к высоким энергозатратам, однако, метод мембранного разделения эффективен и экологичен. Например, при ЭД разделении лития и магния (0.26 г/л Li^+ , $c_{Mg^{2+}} / c_{Li^+} = 60$) поток лития через мембрану Neosepta CIMS составил 0.11 моль/(м²×ч) [90]. Выход по току процесса разделения составлял около 1.7 %, а коэффициент селективного разделения – 4.6.

В случае ЭБМ разделения с ТМ-35_{mod2} получаются сопоставимые значения потока лития через ТМ (–0.10 моль/(м²×ч)) при 0.35 бар и 160 А/м². Полученное значение коэффициента селективного разделения катионов Li^+ и Mg^{2+} (равен – 13.5) сравнить нельзя, так как в отличие от предыдущего примера разделяемые ионы Li^+ и Mg^{2+} движутся через мембрану в разные стороны, что позволяет их фракционировать в разных камерах с высокой эффективностью.

Проведённые теоретические и экспериментальные исследования подтвердили, что заряд стенок пор ТМ является одним из ключевых факторов, позволяющих управлять переносом конкурирующих ионов, а значит и селективностью их разделения, через направление электроосмотического потока. Модификация поверхности мембраны ТМ-35 катионным полимером позволила целенаправленно изменить знак поверхностного заряда и, как следствие, направление и соотношение потоков Li^+ и Mg^{2+} . Таким образом,

управление поверхностным зарядом ТМ подтверждено как практически применимый инструмент повышения селективности ЭБМ разделения.

3.3.4 Разделение анионов электробаромембранным методом

Представленные выше результаты продемонстрировали эффективность ЭБМ метода применительно к разделению однозарядных катионов – прежде всего щелочных металлов, представляющих практический интерес для извлечения лития. Однако принцип противонаправленного действия ЭП и перепада давления не связан с зарядом иона и в равной степени применим к анионам, а также к слабым электролитам. Так, ещё в работе Kontturi [321] теоретически и экспериментально было показано, что этим методом можно разделять анионы уксусной и монохлоруксусной кислот, обладающие близкими значениями подвижности в ЭП. Задача сопоставима по сложности с разделением однозарядных катионов щелочных металлов. Для оценки универсальности метода и его потенциальных возможностей было проведено исследование разделения анионов на примере пары $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$, а также $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$. Выбор дигидрофосфат-аниона в качестве целевого обусловлен его практической значимостью как нутриента и компонента ряда промышленных процессов, а также сопоставимым с парой Li^+/K^+ отношением подвижностей разделяемых ионов, что позволяло рассчитывать на аналогично высокую эффективность разделения.

Баромембранные процессы (НФ, ОО и ПО) широко применяются для извлечения фосфора и разделения веществ в целом, как сообщалось в первой главе. Так, коммерческие НФ- и ОО-мембраны различных типов обеспечивают высокие коэффициенты задержания фосфора, как правило, в диапазоне 74–99% [356], однако достигаемая на практике степень задержания сильно зависит от состава перерабатываемого раствора. Повышение этого показателя ограничено риском осадкообразования на поверхности и в порах мембран, в связи с чем ведётся активный поиск мембранных материалов и модификаторов, устойчивых к осаждению [58].

Помимо рабочего давления и состава раствора, на эффективность извлечения фосфора в баромембранных процессах существенно влияет и величина pH исходного раствора: с её ростом коэффициент задержания фосфора увеличивается, что связано с образованием двухзарядных фосфат-анионов, которые лучше задерживаются НФ мембранами [357]. При низких значениях pH, напротив, в растворе преобладают молекулы кислоты и однозарядный дигидрофосфат-анион, которые не встречают существенного сопротивления при переносе через отрицательно заряженные мембраны.

Значение pH исходного раствора играет важную роль и при извлечении фосфора ЭД методом. В диапазоне pH 3.7–6.0 в растворе преобладают ионы H_2PO_4^- , однако через обычные АОМ переносятся не только они, но и двухзарядные анионы HPO_4^{2-} из-за того, что pH порового раствора таких мембран на 1–3 единицы выше, чем в исходном растворе [358,359]. Дополнительным осложняющим фактором служит каталитическая реакция генерации ионов H^+ и OH^- с участием фиксированных групп ИОМ, протекающая в сверхпределных токовых режимах [360]. Тем не менее, несмотря на столь непростой механизм переноса, поток фосфора через АОМ, как и в случае ионов сильных электролитов, определяется электродиффузией фосфат-анионов из объёма раствора к границе мембрана/обеднённый ДС.

ЭБМ метод разделения избавлен от обозначенных проблем классических мембранных методов – концентрационная поляризация незначительна, каталитическая генерация не интенсивна ввиду низкой обменной емкости мембран для ЭБМ. Использование в ЭБМ установке КОМ в качестве вспомогательных, так же, как и АОМ в случае разделения лития и калия, накладывает ограничения на диапазон применяемых токов. Необходимо избегать протекания каталитической реакции диссоциации H^+/OH^- ионов на границе ИОМ /раствор с участием функциональных групп мембраны.

Для получения параметров разделения гибридным ЭБМ методом использовалась четырёхкамерная проточная ячейка ЭБМ-1 (рисунок 3.13а,б). Раствор, содержащий смесь 0.05 М NaCl и 0.05 М NaH_2PO_4 (pH = 3.8–3.9), прокачивался с одинаковой скоростью потока (90 мл/мин) через левую (I) и

правую (II) камеры, разделённые пористой мембраной (рисунок 3.24), аналогично тому, как это было сделано в предыдущих экспериментальных работах по селективному разделению Li^+ и K^+ [34].

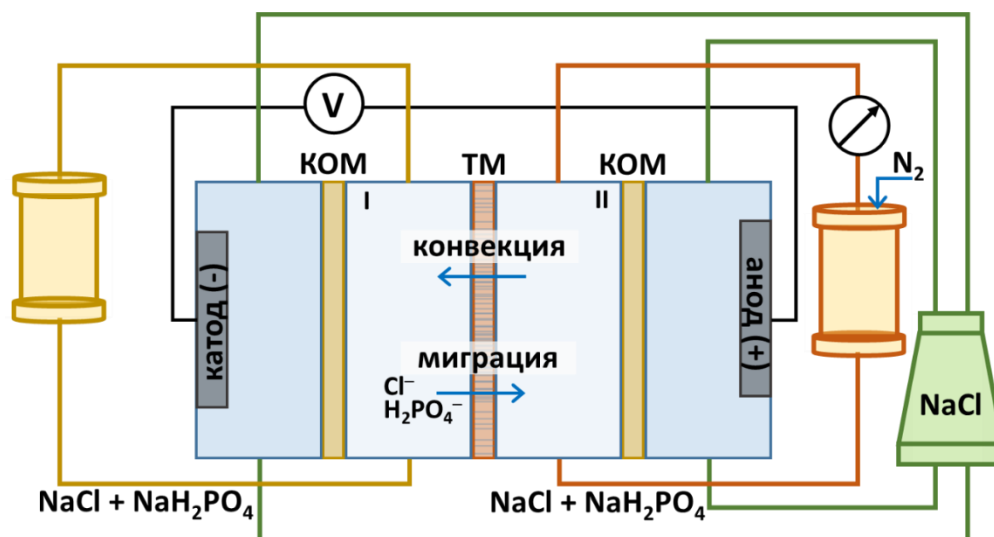


Рисунок 3.24 – Принципиальная схема установки для исследования параметров селективного разделения анионов Cl^- и H_2PO_4^-

Основные характеристики компонентов перерабатываемого раствора, влияющие на эффективность разделения ЭБМ методом, приведены в **таблице 3.7**. Дигидрофосфат-анион обладает примерно в 2 раза меньшей подвижностью в ЭП по сравнению с хлоридом, а нитрат занимает промежуточное положение, аналогично ряду Li^+ , Na^+ , K^+ в порядке возрастания подвижности. Таким образом можно предположить возможность их эффективного разделения с использованием ЭБМ метода.

Таблица 3.7 – Некоторые характеристики разделяемых анионов (при 25°C)

Ион	Коэффициент диффузии, $D, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Радиус Стокса, Å
Na^+	1.33	1.84
H_2PO_4^-	0.88	2.79
NO_3^-	1.29	1.90
Cl^-	2.03	1.21

Для разделения ионов Cl^- и H_2PO_4^- использовались два типа мембран: ТМ-35 и мембрана из ПАОА, которые уже были задействованы при разделении катионов (рисунок 3.25). Оба типа мембран имеют относительно близкий размер пор (таблица 3.8). Однако в случае ПАОА основное отличие от ТМ-35 определяется конкретным количеством пор и толщиной.

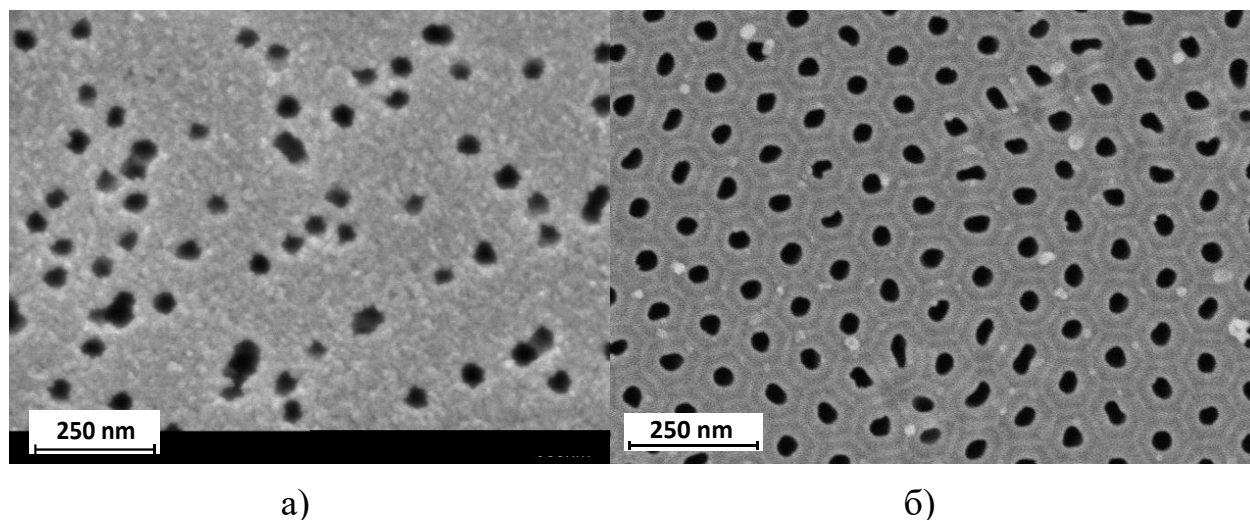


Рисунок 3.25 – Изображения поверхностей используемых мембран: ТМ-35 (а) и мембрана из ПАОА (б)

Таблица 3.8 – Сравнение характеристик 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

*по данным растровой электронной микроскопии

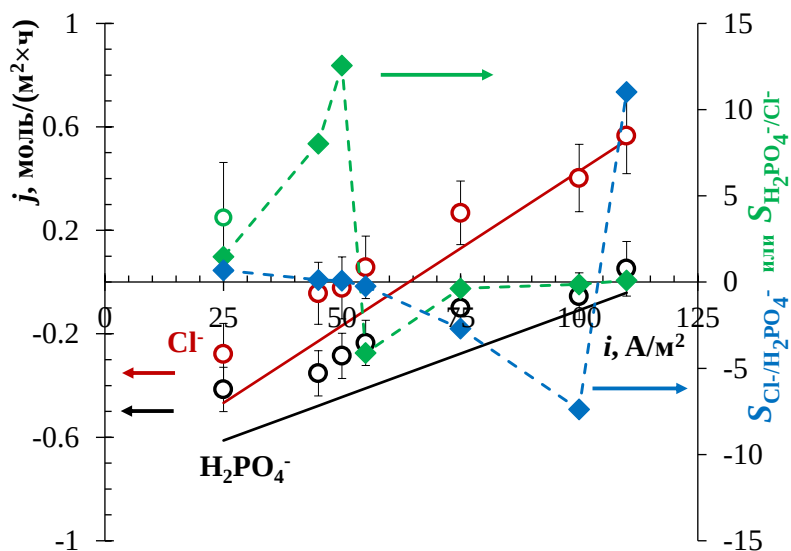
Как отмечалось выше, полиосновность анионов ортофосфорной кислоты представляет собой основную проблему для их эффективного

извлечения из сточных вод мембранными методами. В процессе ЭБМ разделения, как и в случае баромембранных процессов, доля преобладающей формы аниона ортофосфорной кислоты не изменяется во времени. Вместе с тем pH исходного раствора может изменяться при достижении предельной плотности тока на вспомогательных КОМ, образующих камеры I и II. Это изменение pH вызвано каталитическими реакциями переноса протона между фиксированными группами мембраны и молекулами воды на границе ИОМ/обессоливаемый раствор (“water splitting” [361]).

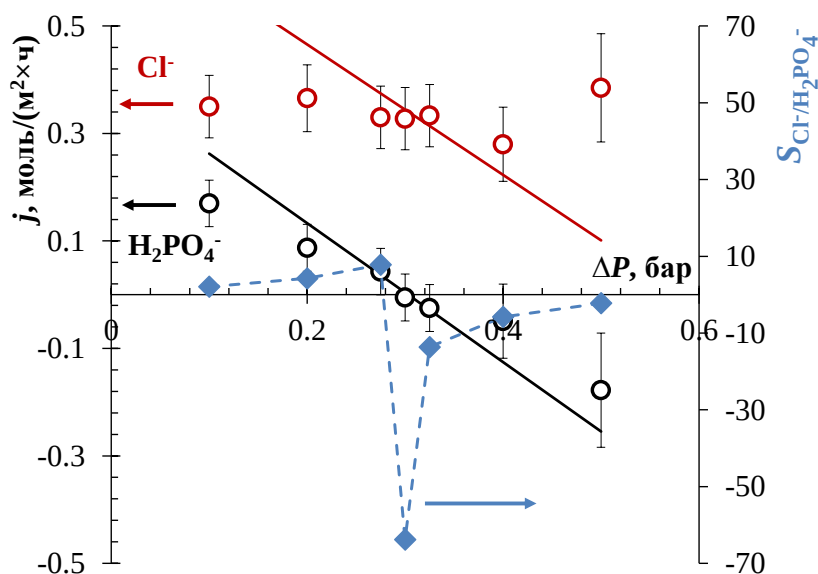
Диссоциация воды происходит, когда концентрация носителей заряда в растворе на этой границе приближается к нулю. При достижении предельного состояния на вспомогательных мембранах значение pH должно снижаться в камере II и повышаться в камере I. Если pH в камере II снижается, то на эффективность ЭБМ разделения будет влиять диффузионный перенос молекул ортофосфорной кислоты из камеры II в камеру I через пористую мембрану. Появление дополнительных носителей заряда (ионов H^+/OH^-) в ЭБМ системе приведёт к снижению выхода по току вследствие переноса протонов и гидроксид-ионов через ТМ. Кроме того, изменение pH приведёт к изменению заряда фосфатных частиц: в частности, при повышении pH появятся анионы HPO_4^{2-} , что также снизит эффективность ЭБМ разделения. В связи с этим для каждой исследуемой ЭБМ системы предварительно определяли предельный ток на вспомогательных мембранах, после чего использовали допредельные и близкие к предельным плотности тока, чтобы избежать развития описанных нежелательных эффектов.

При постоянном перепаде давления 0.3 бар (рисунок 3.26а) между камерами I и II и относительно низкой плотности тока конвективный перенос хлоридов и фосфатов преобладает над их электромиграционным переносом. Их потоки отрицательны, поскольку скорость электромиграции значительно ниже скорости конвекции. В диапазоне токов $50 \text{ A/m}^2 < i < 100 \text{ A/m}^2$ может быть выбран второй вариант оптимального селективного разделения, как и ранее при разделении катионов. В этом случае результирующий поток менее подвижного иона отрицателен (контролируется конвективным переносом), а поток более подвижного иона положителен (контролируется

электромиграцией). Иными словами, появляется возможность одновременно обогащать один раствор более подвижным ионом, а второй – менее подвижным.



а)



б)

Прямые линии представляют собой расчет по упрощенной модели: $d = 32$ нм, $\tilde{t}_{\text{Cl}^-} = 0.32$ и $\tilde{t}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.18$ для ТМ-35 и $d = 38$ нм, $\tilde{t}_{\text{Cl}^-} = 0.38$ и $\tilde{t}_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} = 0.21$ для ПАОА.

Рисунок 3.26 – Плотности потоков Cl^- и H_2PO_4^- ионов (круги) через мембрану ТМ-35 при 0.3 бар (а) и мембрану из ПАОА при 50 А/м², а также коэффициент селективного разделения, S , (ромбы)

При 75 А/м² можно ожидать, что через ТМ-35 переносится Н₂РО₄⁻ со скоростью около -0.1 моль/(м²×ч), поток Cl⁻ – около 0.27 моль/(м²×ч). При 100 А/м² наблюдается третий возможный вариант селективного разделения ионов Cl⁻ и Н₂РО₄⁻. Теперь результирующий поток ионов Н₂РО₄⁻ близок к нулю и составляет -0.055 моль/(м²×ч).

Выбор того или иного варианта селективного разделения зависит от концентрации целевого и конкурирующего ионов в исходном растворе. Удаление из раствора компонента с более низкой концентрацией требует меньших энергозатрат. По-видимому, для переработки сточных вод более предпочтителен первый вариант, поскольку концентрация Н₂РО₄⁻ практически всегда значительно ниже концентрации Cl⁻. Этот вариант также следует считать предпочтительным при наличии в сточных водах других анионов, помимо Cl⁻, поскольку подвижность Н₂РО₄⁻, как правило, наименьшая среди всех анионов, встречающихся в сточных водах, за исключением органических соединений.

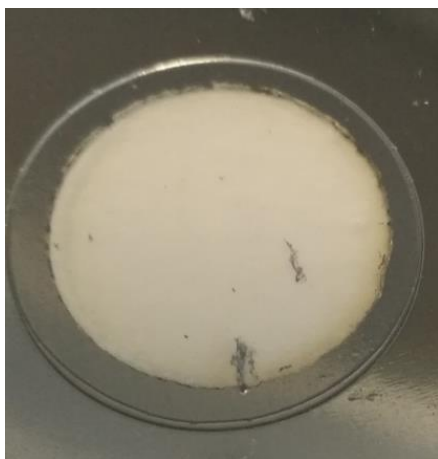
Пористая мембрана из ПАОА обладает меньшей проницаемостью по сравнению с ТМ-35. Её измеренная гидравлическая проницаемость вдвое ниже, чем у ТМ-35 (**таблица 3.8**). В связи с этим при разделении ионов Cl⁻ и Н₂РО₄⁻ с использованием ПАОА плотность тока фиксировали на уровне 50 А/м², варьируя перепад давления. Как видно из **рисунка 3.266**, изменение перепада давления практически не влияет на поток хлоридов через ПАОА. По всей видимости, поток хлоридов обращается в ноль при значениях перепада давления, выходящих за пределы исследованного диапазона. Вместе с тем экспериментально установлено, что при перепаде давления выше 0.5 бар использование ПАОА становится невозможным, поскольку резко возрастает риск разрушения мембраны, а при превышении 0.6 бар мембрана растрескивается. Установлено, что при обращении потока Н₂РО₄⁻ практически в 0 (-0.005 моль/(м²×ч) при 0.3 бар) селективность разделения достигает максимального значения ($s_{Cl^-/H_2PO_4^-} = -66$) при сохранении высокого потока хлоридов на уровне 0.33 моль/(м²×ч).

Из более ранних работ известно, что при рН исходного раствора ≈ 3.9 пористая мембрана из анодного оксида алюминия должна проявлять

анионообменные свойства [362]. В связи с этим для обоих конкурирующих анионов ожидалось более высокие значения $\tilde{t}_k$, чем были получены путём аппроксимации ($\tilde{t}_{Cl^-} = 0.38$ и $\tilde{t}_{H_2PO_4^-} = 0.21$), в том числе с учётом результатов, полученных для мембраны ТМ-35 ($\tilde{t}_{Cl^-} = 0.32$ и $\tilde{t}_{H_2PO_4^-} = 0.18$).

Низкие значения чисел переноса объясняются двумя причинами. Во-первых, несмотря на то что стенки пор заряжены, диаметр пор относительно велик по сравнению с размером разделяемых ионов. Следовательно, числа переноса должны быть близки к их значениям в свободном растворе. Во-вторых, стабильность свойств ПАОА при длительной эксплуатации довольно низкая. Даже после предварительной обработки мембраны и её предварительного использования с продавливанием раствора под давлением для вымывания частиц из протравленных каналов её гидравлическая проницаемость всё равно остаётся непостоянной. По-видимому, именно это обуславливает специфический вид зависимости потока от задаваемых параметров и осложняет корректное определение параметров разделения ионов Cl^- и $H_2PO_4^-$.

В условиях эксперимента (рН = 3.8–3.9) происходит протонирование полимеризованных полигидроксокомплексов оксида алюминия $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$, составляющих матрицу мембраны, что обуславливает ее анионообменные свойства. Однако в процессе эксплуатации пористая алюмооксидная мембрана начинает деградировать вследствие растворения водорастворимых полигидроксокомплексов и их последующего переосаждения в виде гидроксида алюминия $[Al(OH)_4]^-$ (рисунок 3.27). Это приводит к закупориванию пор, снижению гидравлической проницаемости и уменьшению потоков разделяемых ионов Cl^- и $H_2PO_4^-$. Тем не менее в литературе описаны возможные способы получения алюмооксидных мембран, устойчивых в водных растворах [363].



а)



б)

Рисунок 3.27 – Фото поверхности исходной мембраны из пористого оксида алюминия (а) и эксплуатировавшейся в течение 20 ч

При исследовании параметров ЭБМ селективного разделения однозарядных анионов $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ в растворе 0.1 М NaCl и 0.1 М NaNO_3 с использованием пористой мембраны из ПАОА также было показано, что данная мембрана подвергается процессам необратимой деградации. При этом меняющаяся в процессе эксперимента морфология порового пространства мембраны сильнее влияет на эффективность разделения $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$, чем $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$. Это обусловлено более близкими подвижностями ионов $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$.

В связи с низкой стабильностью мембраны из ПАОА мембрана ТМ-35 использовалась для разделения 0.05 М NaCl, 0.05 М NaNO_3 , 0.05 М NaH_2PO_4 . Для разделения смеси использовали оптимальные условия, полученные ранее при разделении Cl^- и H_2PO_4^- : плотность тока 50 А/м² и перепад давления 0.3 бар. Установлено, что в оптимальных условиях количество вещества Cl^- убывает в тракте I ЭБМ модуля во время эксперимента, в то время как для NO_3^- и H_2PO_4^- эта зависимость возрастает (**рисунок 3.28а**).

Ионы Cl^- удаляются из тракта I благодаря преобладающему действию миграционной составляющей потока для них. При этом NO_3^- и H_2PO_4^- концентрируются в этом тракте: их переносом управляет преобладающее действие конвективной составляющей потока. В результате достигается селективное выделение Cl^- из смеси ионов. Поток ионов Cl^- составил порядка

0.6 моль/(м²×ч), для NO₃⁻ и H₂PO₄⁻ он был порядка -0.6 и -0.8 моль/(м²×ч), соответственно (рисунк 3.28б).

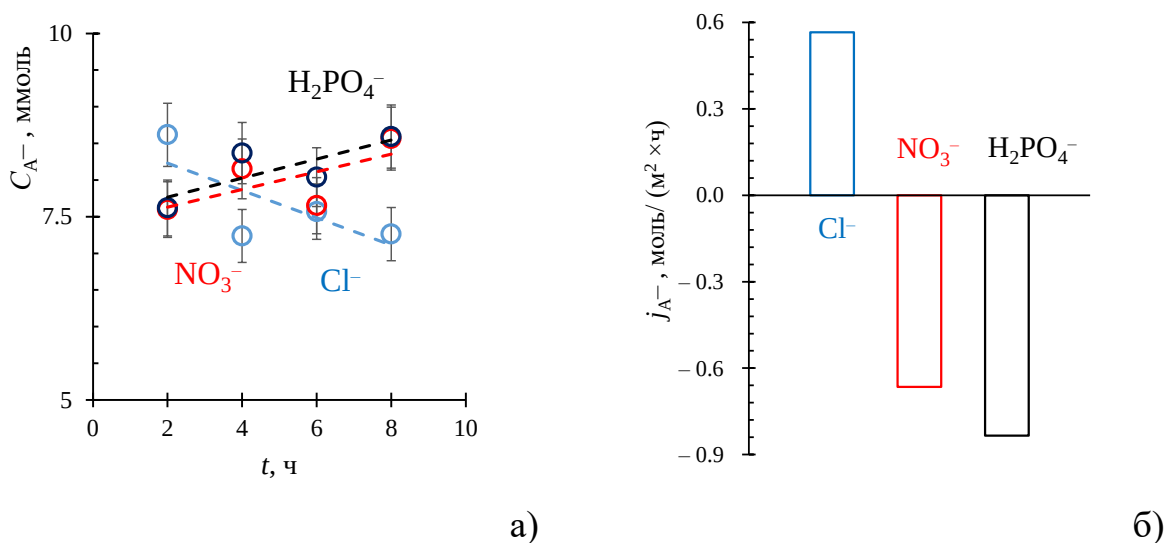


Рисунок 3.28 – Изменение количества вещества ионов Cl^- , NO_3^- и H_2PO_4^- в камере I (а) при 50 А/м² и 0.3 бар, а также плотности потоков Cl^- , NO_3^- и H_2PO_4^- ионов (круги) через мембрану ТМ-35 (б)

Таким образом, метод ЭБМ разделения может эффективно применяться для селективного разделения однозарядных анионов Cl^- и H_2PO_4^- . Несмотря на ограничения, связанные с допустимым диапазоном токов, высокая селективность достигается как при использовании ТМ, так и мембраны из пористого оксида алюминия. Однако во втором случае возникают дополнительные ограничения, связанные со стабильностью характеристик мембраны.

Ниже представлен краткий анализ полученных характеристик разделения и их сопоставление с аналогичными характеристиками, полученными другими мембранными методами. В таблице 3.9 приведены результаты ряда недавних работ по селективному извлечению фосфатов в присутствии других анионов с использованием мембранных технологий.

Потоки ионов фосфорной кислоты через мембрану, а также потоки конкурирующих анионов рассчитывали с использованием опубликованных данных, представленных в соответствующих статьях [364–369].

Таблица 3.9 – Сравнение эффективности извлечения фосфатов при использовании различных мембранных процессов

Метод	Мембраны	Состав раствора	$j_{\text{H}_2\text{PO}_4^{(3-x)-}}$, моль/(м ² ×ч)	Конкурирую щий анион, A ⁻	j_{A^-} , моль/(м ² ×ч)	$S_{\text{H}_2\text{PO}_4^{(3-x)-}}/\text{A}^-$
ЭД [364]	2 парных камеры HDX100 КОМ и HDX200 АОМ (Iontech, Hangzhou, Китай)	3.4×10 ⁻³ М Na ₂ SO ₄ , 8.2×10 ⁻⁵ М Na ₂ HPO ₄ ×7H ₂ O, 8.0×10 ⁻⁵ М NaH ₂ PO ₄ ×H ₂ O (pH ≈ 7.0), 7 А/м ²	4.2×10 ⁻³	SO ₄ ²⁻	0.137	0.64
С-ЭД [365]	5 парных камер с мИОМ PC- MVK и PC-MVA, а также PC-SA, PC-SK, PC-SC (PCA GmbH, Neusweiler, Германия)	1.3×10 ⁻³ М NaH ₂ PO ₄ ×H ₂ O, 0.036 М NH ₄ Cl, 1×10 ⁻³ М Na ₂ SO ₄ , 0.01 М KCl, 2.5×10 ⁻³ М MgCl ₂ , 2.5×10 ⁻³ М CaCl ₂ (pH = 4.9), 8 В (~45 А/м ²)	6.4×10 ⁻³	SO ₄ ²⁻	0.017	0.29
БПЭД [366]	5 парных камер с коммерческими КОМ, АОМ и БПМ (MemBrain®, Stráž pod Ralskem, Чехия)	0.08 М NH ₄ Cl, 0.075 М (NH ₄) ₂ SO ₄ , 0.022 М NaH ₂ PO ₄ , 0.07 М CH ₃ COONH ₄ , 0.014 М H ₃ PO ₄ , 2.64 мл/л масляная кислота, 2.04 мл/л валериановая кислота, (pH = 6.0), ~167 А/м ² , <60 В	0.144	Cl ⁻ CH ₃ COO ⁻	0.46 0.35	1.2 1.3
С-ЭД [367]	3 парных камеры с мАОМ Neosepta ACS, а также Neosepta CMX и Neosepta AMX (Astom Co., Shunan, Япония)	0.01 М NaCl, 2.1×10 ⁻³ М NaNO ₃ , 3.2×10 ⁻⁴ М Na ₂ HPO ₄ , (pH = 7.0), 9 В	1.2×10 ⁻⁴	Cl ⁻ NO ₃ ⁻	0.043 4.5×10 ⁻³	0.09 0.175

Продолжение таблицы 3.9

Метод	Мембраны	Состав раствора	$j_{\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}}$, моль/(м ² ×ч)	Конкурирую щий анион, А ⁻	j_{A^-} , моль/(м ² ×ч)	$S_{\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}}/\text{A}^-$
ЭД и С-ЭД [368]	3 парных камеры с МИОМ PC-MVA, а также PC-SA и PC-SK (PCA GmbH, Heusweiler, Германия)	0.023 М Cl ⁻ , 1×10 ⁻³ М H _x PO ₄ ^{(3-x)-} , 2×10 ⁻³ М NO ₃ ⁻ ,	0.016 через PC-MVA	Cl ⁻	1.32	0.28
		2×10 ⁻³ М HCO ₃ ⁻ , 2×10 ⁻³ М SO ₄ ²⁻ , 2×10 ⁻³ М Ca ²⁺ , 2×10 ⁻³ М Mg ²⁺ (pH = 5.5) 62.5 А/м ² , <12 В	в С-ЭД 0.036 через PC-SA в ЭД		1.76	0.47
НФ [356]	NF270 (Dupont, New York, NY, США)	0.01 М NaCl, 2×10 ⁻³ М K ₂ HPO ₄ (pH = 8.9)	~0.9×10 ⁻³ для HPO ₄ ²⁻ ~4.3×10 ⁻³ для H _x PO ₄ ⁻	Cl ⁻	~0.57	~0.04- 0.07
		0.01 М Na ₂ SO ₄ , 0.5×10 ⁻³ М K ₂ HPO ₄ (pH = 7.2), 20 бар	~0.3×10 ⁻³ для HPO ₄ ²⁻ ~1.5×10 ⁻³ для H _x PO ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻	~3.2×10 ⁻³	0.7–10
НФ [369]	NF200 (Dow, Midland, MI, США)	1×10 ⁻³ М NaCl, 1×10 ⁻³ М NaNO ₃ , 1×10 ⁻³ М NaH ₂ PO ₄ (pH = 5.2–5.4), 5 бар	2.8×10 ⁻³	Cl ⁻ NO ₃ ⁻	9.5 × 10 ⁻³ 0.036	0.5 0.25
ЭБМ [344]	ТМ-35 и мембрана из ПАОА, МК-40 (Щекиноазот, Россия)	0.05 М NaCl,	-0.285	Cl ⁻	-0.022	12.5
		0.05 М NaH ₂ PO ₄ (pH = 3.8–3.9)	-0.055		0.402	-0.13
		0.3 бар, 50 – 100 А/м ²	-0.005	Cl ⁻	0.330	-0.015

Rotta et al. [364] сообщили, что в ЭД процессе концентрация ионов $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ в камере концентрирования возрастала примерно в 10 раз. Однако концентрация конкурирующих ионов SO_4^{2-} увеличивалась приблизительно во столько же раз. Таким образом в описанных условиях селективность разделения ионов практически отсутствовала ($S_{\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}/\text{SO}_4^{2-}} = 0.64$). Предпочтительный перенос двухзарядных ионов SO_4^{2-} объясняется электростатическими взаимодействиями [32] и наблюдается только при низких плотностях тока [77]. Эффективность обычного ЭД зависит от прикладываемого тока/напряжения [365] и ограничена изменением pH в камерах ЭД.

БПЭД также обычно использует монополярные ИОМ для разделения [366]. При этом применение биполярных мембран позволяет безреагентно генерировать ионы H^+ и OH^- и получать различные продукты с относительно высокой производительностью в отдельных камерах. Например, безреагентный сдвиг pH позволяет селективно извлекать из исходного раствора N^{III} и P^{V} в форме ионов NH_4^+ и H_2PO_4^- . В этом режиме концентрация NH_3 в основном растворе достигала 16 г/л [366].

В **таблице 3.9** приведены оценки параметров селективного разделения ионов HPO_4^{2-} , Cl^- и NO_3^- с использованием мАОМ Neosepta ACS [367]. С-ЭД позволяет селективно отделять HPO_4^{2-} от Cl^- и NO_3^- ($S_{\text{HPO}_4^{2-}/\text{Cl}^-} = 0.09$ и $S_{\text{HPO}_4^{2-}/\text{NO}_3^-} = 0.175$). При этом коэффициент разделения для ионов Cl^- и NO_3^- , переносимых через эту мембрану, составляет 2. Следовательно, С-ЭД можно использовать для обогащения раствора фосфатами даже при высоких концентрациях хлоридов [365,368]. Концентрация конкурирующих анионов в исходном растворе слабо влияет на коэффициент селективности, однако существенно увеличивает время переработки раствора в той же степени, что и время удаления фосфатов [368].

Как отмечалось в **главе 1**, коммерческие НФ мембраны также могут использоваться для концентрирования ионов $\text{H}_x\text{PO}_4^{(3-x)-}$ благодаря их высокому коэффициенту задержания [356,369]. Проведенные оценки (**таблица 3.9**) позволяют заключить, что НФ может эффективно применяться

как для разделения ионов разной величины заряда, так и ионов одинакового заряда. Например, при разделении однозарядных ионов H_2PO_4^- и Cl^- коэффициент разделения может достигать $\sim 15\text{--}25$ ($S_{\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{Cl}^-} \sim 0.04 - 0.07$; $j_{\text{Cl}^-} \sim 0.57$ моль/($\text{м}^2 \times \text{ч}$), $j_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} \sim 4.3 \times 10^{-3}$ моль/($\text{м}^2 \times \text{ч}$)) [356].

Использованный в настоящей работе гибридный ЭБМ метод, как и НФ, позволяет разделять как ионы одинаковой, так и разной величины заряда в отличие от упомянутых выше электромембранных (ЭД) методов селективного разделения [21]. Разумеется, метод ЭБМ имеет ограничения, свойственные всем мембранным методам. Как обсуждалось выше, они связаны прежде всего с процессами, протекающими на вспомогательных ИОМ.

3.4 Перспективы применения электробаромембранного разделения

Результаты, представленные в разделе 3.3, подтвердили эффективность ЭБМ метода при разделении однозарядных катионов и анионов в растворах различного состава, включая системы, характерные для технологических этапов переработки природных и техногенных вод. Особое внимание уделено разделению близких по свойствам однозарядных катионов, которое является критически важным этапом потенциальной малореагентной технологии извлечения лития. Вместе с тем анализ литературных данных и полученных результатов свидетельствует о том, что область применения ЭБМ разделения значительно шире. В настоящее время для промышленного извлечения соединений щелочных, щёлочноземельных и переходных металлов широко применяются пирометаллургия, реагентные методы гидрометаллургии, сорбция, электрохимическое восстановление и ряд других высокоэффективных подходов. Многостадийные процессы разделения ионов используются в промышленности для получения лития, кобальта, никеля, цинка, титана и других металлов с высокой степенью чистоты [21,370]. ЭБМ метод может быть востребован для замещения некоторых стадий при переработке растворов выщелачивания отработанных ЛИА, технологических

и сточных вод, содержащих экологически опасные компоненты, а также при решении задач изотопного разделения и разделения химически близких ионов, недостижимого другими мембранными методами.

Переработка отработанных ЛИА представляет собой одну из наиболее актуальных задач современной мембранной электрохимии, обусловленную как стремительным ростом спроса на литий, так и необходимостью снижения экологической нагрузки от утилизации аккумуляторного лома. В промышленности переработка отработанных ЛИА осуществляется методами пиро- и гидрометаллургии [21], однако использование реагентов, высокие энергозатраты и образование отходов существенно ограничивают их экологическую привлекательность. Мембранные методы, в первую очередь С-ЭД и НФ, рассматриваются как перспективная безреагентная альтернатива для стадии разделения компонентов выщелачивающих растворов [14].

Принципиальная сложность извлечения лития из растворов выщелачивания ЛИА обусловлена составом этих растворов. Помимо целевого Li^+ , они содержат не менее ценные ионы Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} в концентрациях, как правило, значительно превышающих концентрацию лития. При этом все обозначенные ионы несут положительный заряд и переносятся через КОМ в одном направлении, что делает их разделение методами обычного ЭД малоэффективным: коэффициенты селективного разделения $\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}$ и $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ при использовании коммерческих мембран, селективных к однозарядным ионам (например, Neosepta CIMS), не превышают 5–7 [96]. Дополнительную сложность представляет частичное связывание двухзарядных ионов в сульфатные комплексы (CoSO_4 , NiSO_4 , MnSO_4) при $\text{pH} < 4.9$, характерном для растворов выщелачивания [371]. Доля свободных двухзарядных ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} составляет лишь 0.60-0.65 от общей концентрации этих металлов. Это снижает их эффективную электромиграционную подвижность и дополнительно усложняет разделение.

В работах [371,372] впервые исследована возможность применения ЭБМ метода для извлечения лития из растворов, имитирующих состав растворов выщелачивания ЛИА с NMC-катадами. Разделение проводили с использованием мембраны ТМ-35. При переработке четырёхкомпонентного

раствора $\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ (0.05 M Li_2SO_4 , 0.025 M CoSO_4 , 0.025 M NiSO_4 и 0.025 M MnSO_4 , pH = 4.9) при давлении 0.3 бар и плотности тока 125 А/м² в течение 50 ч потоки Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} составили –0.02; –0.03 и –0.08 моль/(м²×ч) соответственно. Все три иона двигались к аноду под действием конвективной составляющей, тогда как поток Li^+ (~0.2 моль/(м²×ч)) был направлен к катоду под действием электромиграции, несмотря на то, что в разделяемой смеси его подвижность была самой маленькой. Энергозатраты процесса составляют до 1 кВт×ч/моль Li^+ для всей ячейки, что сопоставимо с потреблением С-ЭД.

Одним из новых направлений развития ЭБМ метода может стать его сочетание с комплексообразованием непосредственно в разделяемом растворе. Введение в перерабатываемый раствор лиганда (ЭДТА, цитрат, оксалат и др.), который селективно образует устойчивый комплекс с одним из конкурирующих ионов, может изменить его эффективный заряд и электромиграционную подвижность прямо в процессе разделения. В контексте переработки ЛИА этот подход открывает путь к разделению Co^{2+} и Ni^{2+} – двух ионов с весьма близкими коэффициентами диффузии (0.73×10^{-9} и 0.66×10^{-9} м²/с, соответственно), разделение которых без реагентов в настоящее время представляет нерешённую задачу. Данное направление требует детального теоретического описания с учётом многокомпонентного состава раствора и pH-зависимости форм существования комплексов, однако его потенциал представляется весьма значительным. Не исключено и развитие многокаскадных систем последовательного удаления конкурирующих ионов ЭБМ методом, в которых каждый каскад настраивается на оптимальные параметры тока и давления для удаления одного доминирующего конкурента. На первом каскаде удаляется Na^+ , на втором – K^+ , на третьем – Mg^{2+} и т.д. В результате трёхкаскадного ЭБМ процесса получается обогащённый по Li^+ раствор, который направляется на финальную стадию концентрирования и осаждения Li_2CO_3 .

Наряду с задачами извлечения лития, ЭБМ метод представляет значительный интерес для разделения химически близких анионов – прежде всего оксоанионов фосфора и мышьяка. Практическая актуальность этой

задачи определяется как необходимостью извлечения фосфатов из сточных вод в качестве ценного нутриента (**подраздел 3.3.4**), так и потребностью в эффективном удалении высокотоксичных арсенатов из питьевых и технологических вод, особенно в регионах с природным повышенным содержанием мышьяка [373].

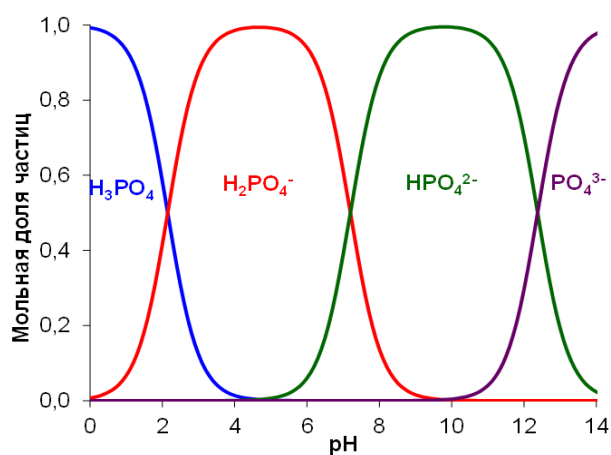
Ключевая особенность системы $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ состоит в исключительном сходстве физико-химических свойств этих ионов. Коэффициенты диффузии соответствующих форм при одинаковом заряде практически совпадают (**таблица, 3.10**), при этом отношение D_2/D_1 варьируется в пределах 0.95–1.06. Это делает разделение фосфатов и арсенатов принципиально недостижимым методами, основанными на различии подвижностей (обычный ЭД) или размерно-зарядовой селективности мембраны (НФ).

Таблица 3.10 – Сопоставление коэффициентов диффузии оксоанионов фосфора и мышьяка

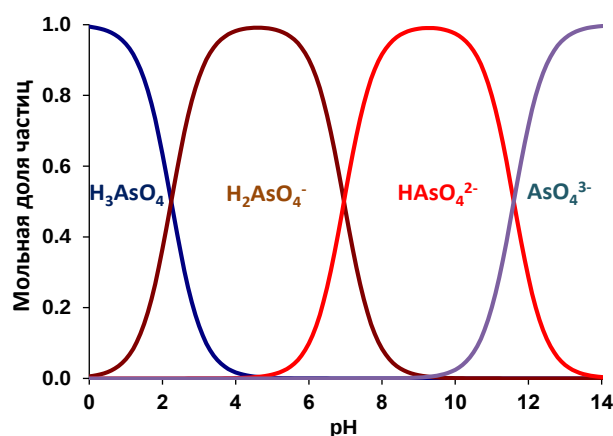
P (V)	$D_1, 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	As(V)	$D_2, 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$	D_2/D_1
H_2PO_4^-	8.6	H_2AsO_4^-	8.12	1.06
HPO_4^{2-}	7.3	HAsO_4^{2-}	7.27	1.01
PO_4^{3-}	6.12	AsO_4^{3-}	6.40	0.95

Тем не менее задача не является неразрешимой при использовании ЭБМ метода в сочетании с управлением pH раствора. Различие в константах диссоциации фосфорной и мышьяковой кислот открывает возможность для работы в узком диапазоне pH, где доля одной из зарядовых форм одного аниона выше, чем другого. Вблизи pH 6.5–7.0 доля двухзарядной формы HPO_4^{2-} нарастает быстрее, чем доля HAsO_4^{2-} . (**рисунок 3.29**) Если в этих условиях ЭБМ разделение ведётся при параметрах, оптимальных для разделения одно- и двухзарядных анионов (по аналогии с разделением $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$), появляется возможность фракционирования – накопления преимущественно арсенатов в двухзарядной форме в одной камере и фосфатов

в другой. Это направление носит характер перспективного и требует систематического теоретического и экспериментального исследования.



а)



б)

Рисунок 3.29 – Распределение форм оксоанионов фосфора и мышьяка в зависимости от pH раствора

Таким образом, ЭБМ метод располагает значительным нереализованным потенциалом применения, далеко выходящим за пределы задач разделения однозарядных щелочных катионов. Рассмотренные направления объединяет ряд общих принципиальных преимуществ метода: возможность одновременного фракционирования компонентов в разных камерах, отсутствие характерного для других мембранных методов компромисса между потоком и селективностью, применимость к ионам одинакового знака и близкой подвижности, а также принципиальная масштабируемость процесса при сохранении параметров разделения.

Совокупность этих свойств делает ЭБМ метод одним из наиболее перспективных инструментов для создания безреагентных технологий разделения ионов в контексте задач критической минеральной безопасности и экологически устойчивой химической технологии.

Заключение к главе 3

В главе 3 представлены результаты теоретического и экспериментального исследования ЭБМ метода разделения ионов с использованием ТМ и мембран из ПАОА с упорядоченной структурой порового пространства. Показано, что принцип противоточной электромиграции – одновременное и противоположно направленное действие ЭП и перепада давления – обеспечивает селективность разделения однозарядных ионов, определяемую различием их электромиграционных подвижностей, а не свойствами мембраны. Это принципиально отличает ЭБМ метод от классических электро- и баромембранных процессов и снимает характерный для них компромисс между потоком и селективностью.

Для описания ЭБМ процесса проанализирована иерархия математических моделей: от упрощённой одномерной модели конвективной электродиффузии, разработанной в рамках исследования и позволяющей качественно и количественно анализировать экспериментальные данные с использованием эффективных чисел переноса ионов в качестве единственных подгоночных параметров, до двумерной модели на основе системы уравнений Нернста – Планка, Навье – Стокса и Пуассона, учитывающей геометрию поры, рыхлый катионообменный слой на стенках пор и электроосмотическое скольжение раствора.

Экспериментально подтверждена высокая эффективность ЭБМ разделения однозарядных катионов: для пары $K^+/R6G^+$ коэффициент селективного разделения достигает 220 при потоке K^+ около $7.2 \text{ моль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ и энергопотреблении $0.02 - 0.08 \text{ кВт} \times \text{ч}/\text{моль}$. При разделении Li^+/K^+ установлено три варианта оптимизированного разделения, включая режим, при котором ионы движутся через мембрану в противоположных направлениях. Это

позволяет одновременно обогащать два раствора по разным компонентам. Использование мембраны ТМ-35 с диаметром пор 35 нм обеспечивает энергозатраты около 0.5 кВт·ч/моль Li^+ примерно в 30 раз ниже, чем при использовании ТМ с диаметром пор 400 нм. Перенос принципа процесса с лабораторной ячейки ЭБМ-1 (4 см²) на укрупнённую ячейку ЭБМ-2 (30 см²) подтвердил принципиальную масштабируемость метода. При разделении смеси $\text{Li}^+/\text{K}^+/\text{Na}^+$ удалось достичь условий накопления лития в камере I при одновременном переносе K^+ и Na^+ в камеру II. Удельное энергопотребление для парной камеры составило около 0.12–0.20 кВт·ч/моль LiCl .

Теоретически и экспериментально установлено, что заряд стенок пор ТМ оказывает существенное влияние на эффективные числа переноса конкурирующих ионов и, следовательно, на селективность разделения. Модификация поверхности мембраны ТМ-35 катионным полимером (пДАДМАХ) позволила изменить знак поверхностного заряда с отрицательного на положительный, что изменило направление потоков Li^+ и Mg^{2+} . Впервые продемонстрирована применимость ЭБМ метода к разделению однозарядных анионов. При разделении смеси $\text{Cl}^-/\text{NO}_3^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ионы Cl^- переносились через мембрану в направлении электромиграции при одновременном удержании NO_3^- и H_2PO_4^- в исходной камере за счет конвективного потока.

Анализ перспектив применения ЭБМ метода показывает, что его область использования значительно шире разделения щелочных катионов. К наиболее перспективным направлениям относятся: извлечение лития из растворов выщелачивания отработанных ЛИА с одновременным фракционированием Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} ; ЭБМ разделение с комплексообразованием *in situ*, открывающее путь к разделению ионов с практически одинаковой подвижностью, в том числе пары $\text{Co}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, а также разделение химически неразличимых оксоанионов фосфора и мышьяка через управление pH.

4 Селективное разделение одно- и многозарядных ионов методом селективного электролиза

Как было показано в главе 1, разделение одно- и многозарядных ионов является значительно более разработанной задачей по сравнению с разделением ионов одинакового заряда, рассмотренным в главе 3. Для её решения уже созданы коммерческие мИОМ и НФ мембраны, а С-ЭД и НФ с такими мембранами продемонстрировали достаточно высокую эффективность, например, при извлечении лития из многокомпонентных растворов, содержащих ионы Mg^{2+} и Ca^{2+} . Тем не менее задача остаётся актуальной: существующие технологии обладают недостаточной селективностью при переработке реальных рассолов, а параметры процесса требуют оптимизации применительно к конкретным составам перерабатываемого сырья.

При переходе от модельных бинарных смесей (Li^+/Mg^{2+}) к реальным многокомпонентным рассолам, содержащим K^+ и Na^+ , эффективность отделения лития от двухзарядных ионов резко снижается. Это объясняется тем, что однозарядные конкурирующие ионы K^+ и Na^+ свободно переносятся через мИОМ, снижая долю лития в суммарном потоке катионов. Таким образом, задача оптимизации С-ЭД применительно к реальным природным водам неразрывно связана с пониманием конкурентного переноса не двух, а множества ионов одновременно, включая как однозарядные, так и многозарядные катионы.

В данной главе представлены результаты систематического исследования коммерческих мИОМ, направленного на выявление взаимосвязи между их структурными, транспортными и электрохимическими характеристиками, с одной стороны, и эффективностью С-ЭД при разделении фракций однозарядных (Li^+ , Na^+ , K^+) и двухзарядных катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+}) – с другой. Предложен подход к оптимизации параметров процесса, а также рассмотрено применение С-ЭД в составе комбинированной технологии, включающей литий-селективную сорбцию и ЭД концентрирование.

4.1 Коммерческие моновалентно-катионселективные мембраны

Расширение областей применения мИОМ в устойчивых малореагентных технологиях извлечения ценных компонентов стимулирует разработку мембран нового поколения, сочетающих низкое электрическое сопротивление, высокий поток ионов и высокую селективность. Наряду с многочисленными лабораторными образцами [21,76,158] на рынке представлено лишь несколько коммерческих моновалентно-ионселективных мембран, в частности, Neosepta (Astom, Япония), Selemion (AGC Engineering, Япония) и Ionflux (Saltworks, Канада). Среди коммерчески доступных продуктов мембраны Neosepta и Selemion стали референсными материалами для оценки разрабатываемых мКОМ и нашли широкое применение в ЭД извлечении катионов (**таблица 4.1**).

Несмотря на то, что связь между структурой, физико-химическими и транспортными свойствами достаточно подробно изучена для стандартных монополярных ИОМ [29,30,205,210], комплексные исследования такого рода для мИОМ остаются немногочисленными. Имеющиеся данные о коммерческих селективных мембранах носят фрагментарный характер и в большинстве случаев ограничиваются базовыми физико-химическими характеристиками, нередко приведёнными производителем. Исследования, в которых транспортные свойства мембран систематически изучались бы в широком диапазоне составов растворов и сопоставлялись с их физико-химическими характеристиками, единичны и, как правило, выполняются лишь с целью сравнительной оценки разрабатываемых образцов [374]. С практической точки зрения селективность мембраны должна оцениваться в широком диапазоне концентраций, включая высококонцентрированные растворы. Между тем, имеющиеся в литературе данные о транспортных характеристиках получены преимущественно в растворе 0.5 М NaCl. Подобная несопоставимость условий существенно затрудняет прямое сравнение результатов и препятствует установлению надёжных связей структура-свойства.

Таблица 4.1 – Примеры применения мКОМ в ЭД

Мембрана	Цель	Ссылка
CIMS (Astom)	Селективное удаление двухзарядных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+}) из растворов, содержащих однозарядные ионы (Na^+ , K^+), в ОО ретентатах морской воды	[91,375,376]
	Разделение $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ или $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ при переработке морской воды и рассолов соляных озёр	
	Разделение $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ в рециркулируемых ирригационных водах тепличных хозяйств	
	Извлечение лития из морской воды и рассолов соляных озёр в присутствии ионов магния, кальция и натрия	
	Селективное извлечение металлов из смесей лития, кобальта и никеля в растворах выщелачивания отработанных ЛИА	
	Регенерация соляной кислоты из отходов гидрометаллургического производства в системах, содержащих Al^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}	
CXP-S (Astom)	Разделение ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , K^+ в ОО ретентатах морской воды	[377,378]
	Разделение $\text{Na}^+/(\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+})$ при переработке морской воды	
	Селективное извлечение ионов Ag^+ из сточных вод, загрязнённых медью	
	Концентрирование ионов аммония из промышленных сточных вод, содержащих Na^+ , NH_4^+ , Ca^{2+}	
	Извлечение Li^+ из кислых растворов выщелачивания литиевых руд, содержащих Al^{3+} , Mg^{2+} и Fe^{3+}	
CSO (AGC Engineering)	Регенерация соляной кислоты из медьсодержащих отходов производства	[91,375,376]
	Разделение ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и Na^+ , K^+ в концентратах обратного осмоса морской воды	
	Извлечение лития из морской воды и рассолов соляных озёр в присутствии ионов магния, кальция и натрия	
	Разделение $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$ и $\text{Li}^+/\text{Co}^{2+}$ для повышения эффективности переработки отработанных литиевых аккумуляторов	
	Разделение $\text{Na}^+/(\text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+})$ для умягчения воды при производстве питьевой воды	
Подготовка подземных вод для использования в ирригации		

С целью восполнения обозначенных пробелов в настоящей работе проведено сравнительное исследование структуры, физико-химических и транспортных свойств ведущих коммерческих мКОМ: Neosepta CIMS, CXP-S и CXP-WS производства Astom (Япония) и Selemion CSO (AGC Engineering, Япония), а также стандартной КОМ Neosepta CSE (Astom) в качестве образца сравнения [379]. Для выявления влияния природы противоиона характеристики мембран оценивались в растворах с общим коионом и

различными противоионами (Li^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Полученный в идентичных условиях массив данных для пяти типов мембран и пяти противоионов создаёт надёжную основу для обоснованного выбора мембран для ЭД процессов извлечения лития.

4.1.1 Химический состав, свойства, морфология поверхности и поперечных срезов мембран

На рисунке 4.1 представлены ИК-спектры исследованных мембран. Полученные спектры демонстрируют значительное сходство и различаются преимущественно интенсивностью пиков. Такое спектральное сходство указывает на близкую структуру химической матрицы мембран.

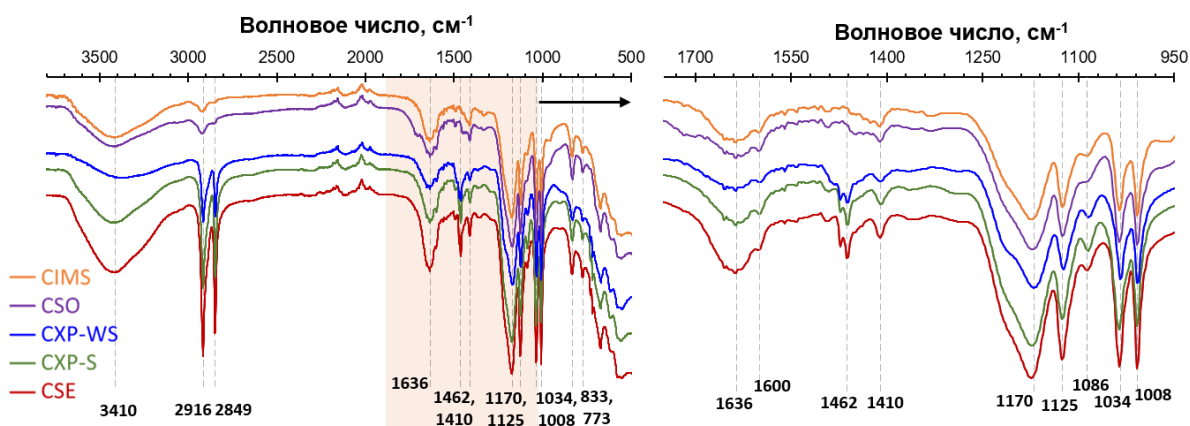


Рисунок 4.1 – ИК спектры CSE, CXP-S, CXP-WS, CIMS, CSO

Все мембраны демонстрируют широкий пик с максимумом в области 3410 см^{-1} , который можно отнести к валентным колебаниям гидроксильных ОН-групп, обусловленных наличием воды в набухших мембранах. Интенсивные пики наблюдаются при 2916 см^{-1} и 2849 см^{-1} , что соответствует асимметричным (валентным), ν_{as} , и симметричным, ν_{s} , колебаниям $-\text{CH}_2-$ групп, соответственно. Это может быть следствием наличия полиолефиновых наполнителей или $-\text{CH}_2-$ групп в мономерном звене полимерных цепей. Эти пики имеют наименьшую интенсивность для мембран CIMS и CSO. Также в случае мембран CIMS и CSO отсутствуют полосы при 1462 см^{-1} и 1351 см^{-1} , относящиеся к асимметричным в плоскости δ и

симметричным в плоскости δ колебаниям $-\text{CH}_2-$ групп, а также дублет при 730, 717 см^{-1} , относящийся к маятниковому колебанию цепи $(-\text{CH}_2-)$. По-видимому, состав их базовых полимеров отличался от состава CSE, CXP-S и CXP-WS, что косвенно подтверждается разницей в плотности мембран (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Плотность мембран

Мембрана	CSE	CIMS	CXP-S	CXP-WS	CSO
ρ , г см^{-3} наб. мб.	1.17 1.17 [380]	1.32	1.19	1.18	1.35 1.31 [381]

Погрешность определения плотности не превышает $\pm 0,02$ г см^{-3} набухшей мембраны.

Можно заметить присутствие полос колебаний $\text{C}=\text{C}$ в ароматическом кольце в области 1636 см^{-1} и колебания кольца при 1600 см^{-1} , что согласуется с предположением об ароматической природе матрицы мембран. Наблюдаются пики при 1410 см^{-1} , широкий пик при 1170 см^{-1} и 1034 см^{-1} , что соответствует симметричным валентным колебаниям $\text{S}=\text{O}$ и симметричным и асимметричным валентным колебаниям $\text{S}-\text{O}$. Пики при 1125, 1170, 1034 см^{-1} и 1008 см^{-1} также можно отнести плоскостным δ колебаниям CH в ароматическом кольце. Кроме того, внеплоскостные деформационные колебания CH в ароматических кольцах наблюдаются при 833 см^{-1} и 773 см^{-1} .

Для исследованных селективных мембран заметных различий между ИК-спектрами, полученными со стороны селективной и неселективной поверхностей, обнаружено не было. Для CXP-WS такой результат является ожидаемым, поскольку эта мембрана предположительно обладает селективными слоями на обеих поверхностях. В то же время можно было ожидать отличий в спектре селективной поверхности CSO вследствие наличия полиэтилениминового покрытия. Однако характерные полосы аминогрупп $(-\text{NH}_2, -\text{NH}-$ и $\text{R}_3\text{N}-)$ в полученных спектрах не выявлены. Аналогичный результат был получен и в предыдущих исследованиях CSO [375]. Вероятно, колебания аминогрупп перекрываются пиками фиксированных сульфогрупп или ароматической матрицы. Вместе с тем, в отличие от остальных исследованных мембран, в спектре CSO наблюдается слабая полоса в области

1700 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям карбонильной группы (C=O).

Несмотря на отсутствие различий между ИК-спектрами, полученными с разных сторон, по данным производителя, мембраны CIMS, CXP-S и CSO имеют асимметричную структуру, что также подтверждают результаты по определению гидрофильности и дзета-потенциала поверхности (таблица 4.3).

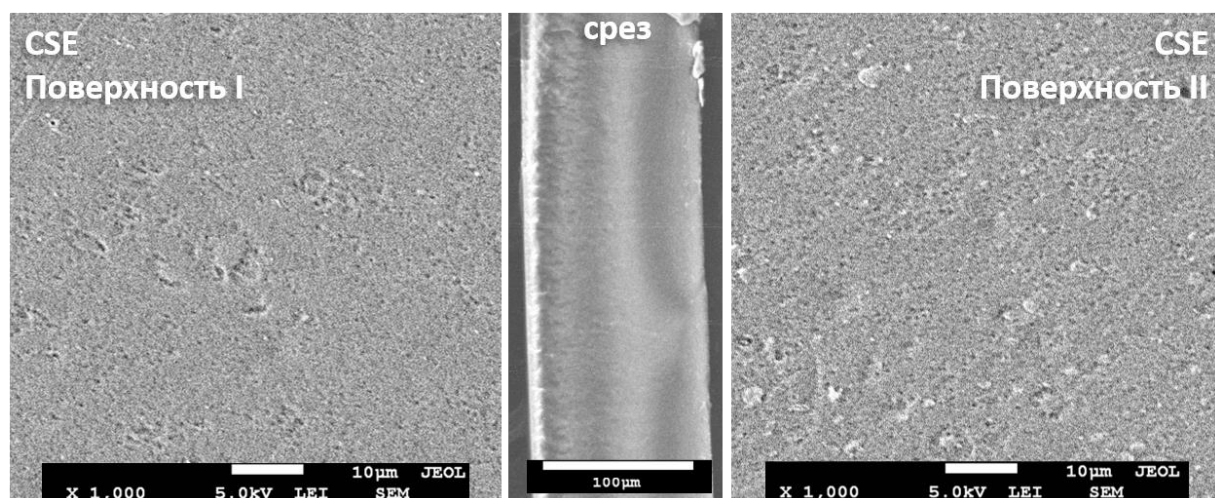
Таблица 4.3 – Контактный угол смачивания и дзета-потенциал исследуемых мембран

Мембрана	Поверхность	Контактный угол, °	Дзета-потенциал, з, мВ
CSE	обе	53 ± 2	-17.3
CXP-S	I	28 ± 2	-7.7
	II	38 ± 3	-14.5
CXP-WS	I	44 ± 3	-11.5
	II	44 ± 3	-12.1
CIMS	I	42 ± 3	-14.3
	II	66 ± 4	-21.3
CSO	I	37 ± 2	-5.7
	II	42 ± 2	-17.5

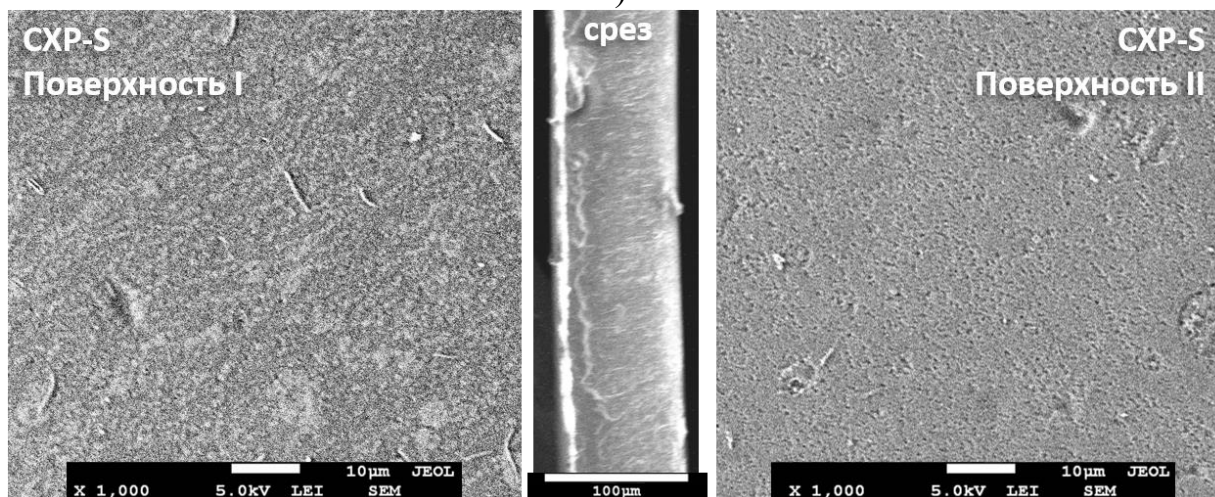
Поверхность I является селективной стороной для мКОМ.

Измеренные значения дзета-потенциала отрицательны для всех исследованных мембран, что согласуется наличием -SO₃⁻ групп в их составе. Для стандартной мембраны CSE и двусторонне-селективной CXP-WS существенных различий между значениями краевого угла смачивания и дзета-потенциала противоположных поверхностей не наблюдается. В то же время для CXP-S, CIMS и CSO неселективная поверхность характеризуется более отрицательными значениями дзета-потенциала по сравнению с селективной. Такое различие может быть обусловлено либо наличием на селективной поверхности положительно заряженных групп, частично компенсирующих её отрицательный заряд, либо формированием сильно сшитого слоя с меньшей концентрацией заряженных групп. Аналогичное изменение дзета-потенциала при нанесении полиэтиленimina на поверхность КОМ наблюдали Titorova и др. [382] (мембрана МК-40) и Jiang et al. (мембрана CR67) [383].

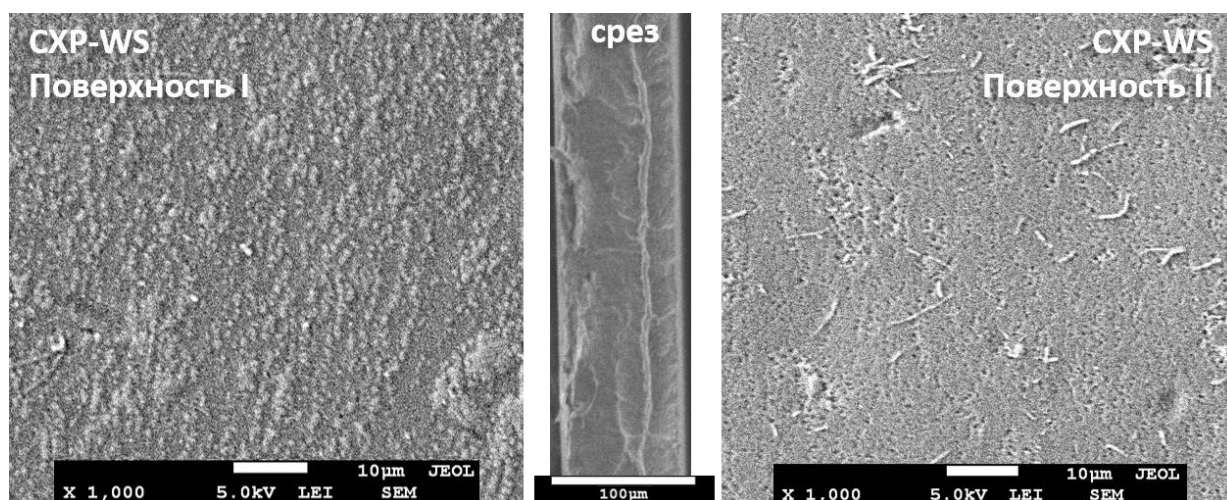
На **рисунке 4.2** представлены РЭМ-изображения поперечных сечений и обеих поверхностей исследованных мембран. Для мембраны CSE визуальных различий между противоположными поверхностями не обнаружено (**рисунк 4.2а**). Исследованный образец не содержит армирующего материала и видимых дефектов, что свидетельствует об однородности его морфологии. Мембраны Astom следующего поколения CXP-S и CXP-WS (**рисунк 4.2б, в**) также не содержат армирующих материалов. При этом морфология поверхности I у CXP-S и CXP-WS практически идентична.



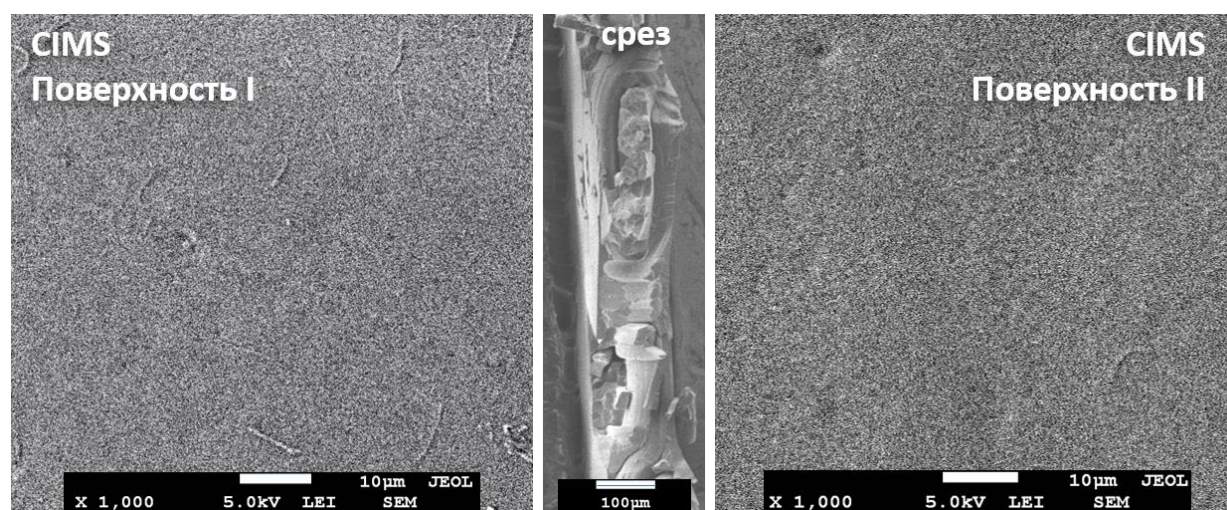
а)



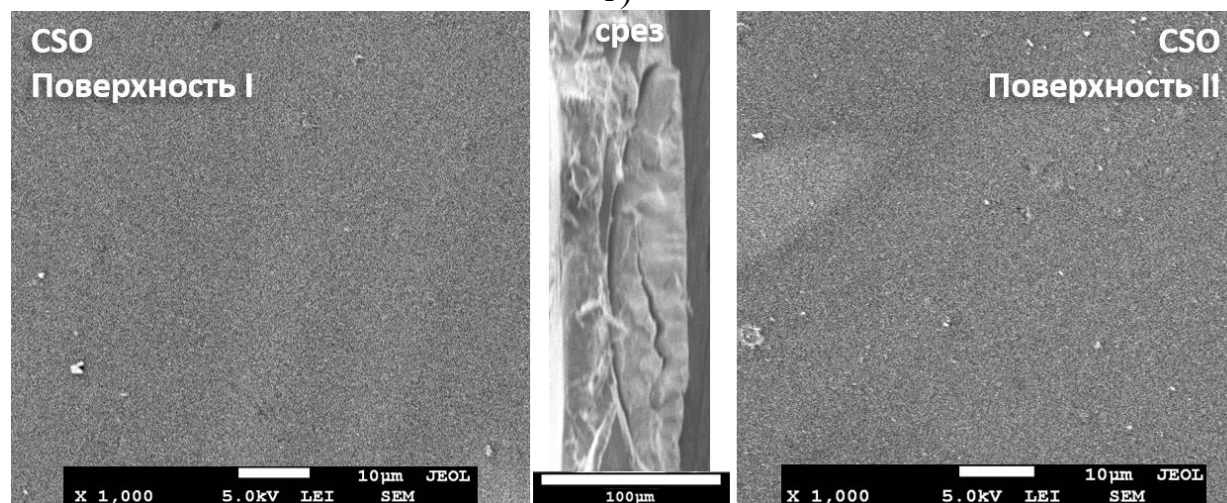
б)



В)



Г)



Д)

Рисунок 4.2 – РЭМ-изображения поперечных сечений и обеих поверхностей мембран: CSE (а), CXP-S (б), CXP-WS (в), CIMS (г), CSO (д)

На РЭМ-изображениях CIMS (рисунок 4.2г) видны включения армирующей сетки с размером нити около 280×60 мкм. Обе поверхности

CIMS имеют однородную и сходную морфологию. Мембрана CSO (**рисунок 4.2д**) также содержит армирующий материал со средним диаметром волокон около 20 мкм. Вместе с тем поверхности CIMS и CSO в целом отличаются большей гладкостью и однородностью по сравнению с другими исследованными мембранами. Такие особенности морфологии позволяют предположить, что после формирования базовой полимерной матрицы эти мембраны подвергались дополнительной обработке.

Установлено, что только в случае CIMS и CSO, регистрируется присутствие атомов хлора на обеих поверхностях. Это дает основание полагать, что мембраны CIMS и CSO содержат анионообменные группы на поверхности, которые препятствуют переносу двухвалентных ионов в результате электростатического отталкивания [98]. Liu и соавт. [378] также исследовали элементный состав мембраны CXP-S и не выявили различий между стороной мембраны-подложки и селективной стороной мембраны.

4.1.2 Влияние типа электролита на толщину мембраны и содержание воды

Толщина мембран в набухшем состоянии определяется составом равновесного раствора и, прежде всего, природой и концентрацией противоиона. Как показано на **рисунке 4.3**, с увеличением концентрации NaCl толщина мембран уменьшается, что связано с изменением осмотического давления [384]. Наиболее выраженное изменение наблюдается для мембраны CIMS: при увеличении концентрации NaCl от 0.1 до 2 М её толщина уменьшается примерно на 5 % – со 152 до 145 мкм. Напротив, толщина CXP-WS во всём исследованном диапазоне концентраций практически не изменяется (уменьшение составляет менее 1 %). Аналогичные зависимости от концентрации наблюдаются в равновесии со всеми электролитами (LiCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂).

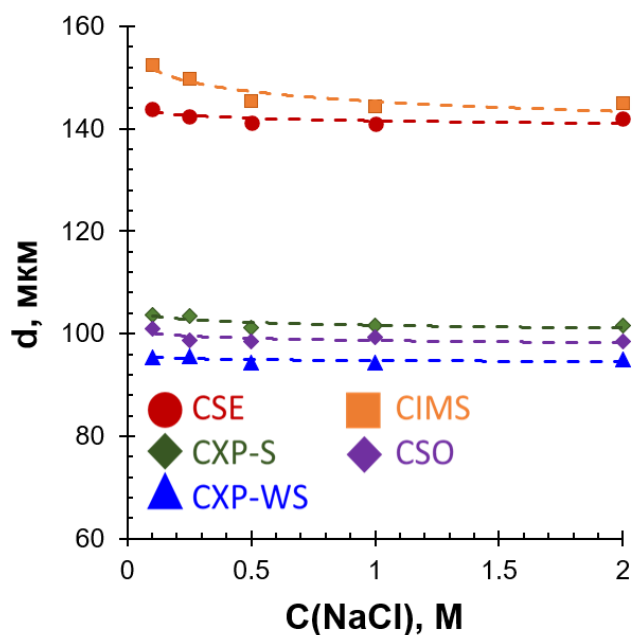


Рисунок 4.3 – Влияние концентрации электролита на толщину мембраны в равновесии с NaCl

Энергии гидратации ионов натрия и калия очень близки, что приводит к практически одинаковой толщине мембран ($\Delta < 2\%$) при одинаковых концентрациях равновесных растворов NaCl и KCl. С учётом гидратированных радиусов одновалентных катионов наибольшее набухание мембран можно ожидать в растворах LiCl [384]. Наиболее выражен этот эффект для стандартной мембраны CSE: её толщина составляет 141 мкм в 0.5 М NaCl и 148 мкм в 0.5 М LiCl. Для остальных исследованных мембран увеличение толщины при переходе от NaCl к LiCl в тех же условиях составляет менее 2 %. Такое поведение селективных мембран, по-видимому, связано с высокой степенью сшивки, ограничивающей гидратацию ионов Li^+ в мембране [384]. Это предположение согласуется с различиями во влагосодержании, W , мембран в Na^+ -форме и концентрации функциональных групп в расчёте на единицу объёма воды в порах мембраны (C_x) (таблица 4.4).

Мембрана CSE характеризуется наибольшим значением W и наименьшей C_x . Напротив, высокая степень сшивки CXP-WS, по-видимому, обуславливает её низкое водосодержание и минимальное изменение толщины при изменении концентрации и природы противоиона.

Таблица 4.4 – Экспериментально определенные свойства исследуемых КОМ

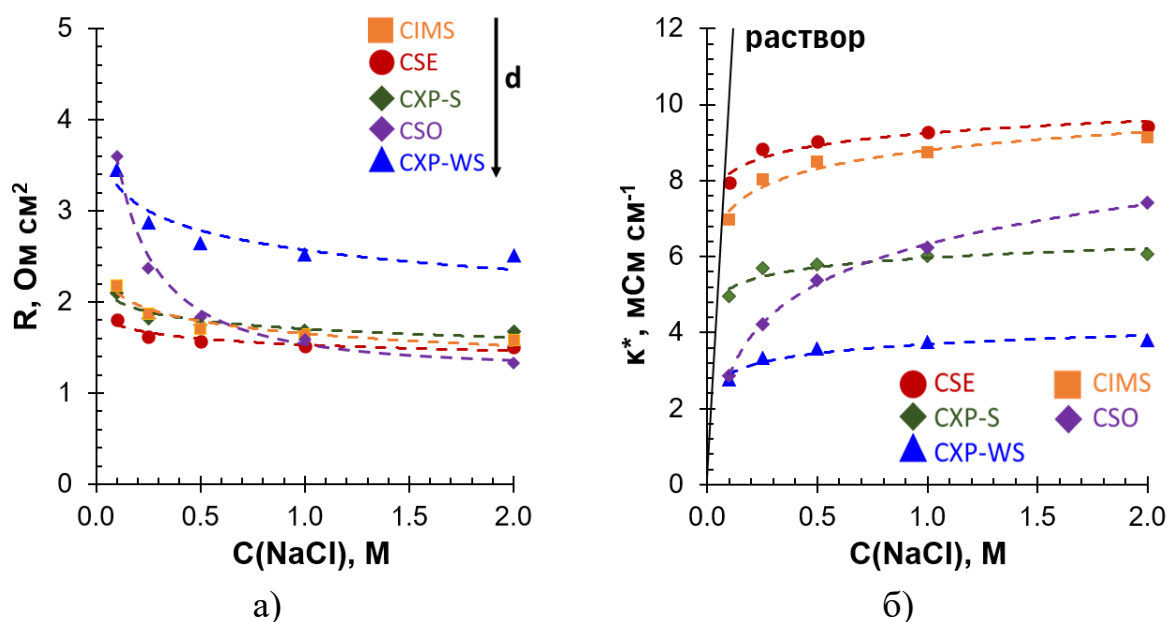
Мембрана	d , мкм	Q , ммоль $г^{-1}$ наб. мб.	W (в Na^+ форме), г H_2O / г наб. мб., %	C_x , ммоль $см^{-3}$ H_2O
CSE	141±1	1.23	31	4.0
CXP-S	101±2	1.34	29	4.6
CXP-WS	94±2	1.22	24	5.1
CIMS	145±1	1.25	26	4.8
CSO	98±3	1.45	24	6.0

¹ в равновесии с 0.5 М NaCl. Экспериментальные ошибки: содержание воды ($\pm 2\%$), ионообменная емкость ($\pm 0,02$ ммоль $г^{-1}$).

Набухание мКОМ также зависит от заряда противоиона, поскольку осмотическое давление зависит от концентрации осмотически активных частиц в мембранной фазе. Замена однозарядных противоионов (например, Na^+) на двухзарядные (например, Mg^{2+}) уменьшает число этих частиц вдвое. Соответственно, для всех мембран толщина уменьшается (до 4%) при уравнивании с растворами $CaCl_2$ или $MgCl_2$ по сравнению с растворами NaCl. Эта тенденция сопровождается снижением влагосодержания, величина которого зависит от концентрации и типа противоиона. Аналогичное снижение влагосодержания мембран в форме Mg^{2+} по сравнению с Na^+ было отмечено в работах [385,386]. Наименьшее изменение наблюдается для CXP-WS, которая имеет самое низкое значение W .

4.1.3 Влияние природы однозарядного противоиона на транспортные характеристики мКОМ

На рисунке 4.4 показана концентрационная зависимость сопротивления, R , и электропроводности, κ^* , исследованных мембран в растворах NaCl (0.1–2 М). Сопротивление ИОМ является ключевым фактором, влияющим на энергозатраты процесса ЭД [387]. Сопротивление мембран обычно снижается с увеличением концентрации электролита, как было показано для многих ИОМ в растворах сильных электролитов [388,389].



Погрешность определения сопротивления и электропроводности не превышает ± 0.1 единицы измерения.

Рисунок 4.4 – Влияние концентрации NaCl на сопротивление (а) и электропроводность (б) мембран CSE, CXP-S, CXP-WS, CIMS и CSO

Как видно из **рисунка 4.4а** в 0.5M растворе NaCl сопротивление возрастает в ряду: $\text{CSE} < \text{CIMS} < \text{CXP-S} < \text{CSO} < \text{CXP-WS}$. Как правило, увеличение толщины ИОМ сопровождается ростом её сопротивления. Однако для исследованного ряда мембран наблюдается обратная тенденция. При этом значения R обратно коррелируют с влагосодержанием мембран, что указывает на существенное влияние степени гидратации мембран на их сопротивление. Так, стандартная мембрана CSE характеризуется наибольшим W и наименьшим сопротивлением. Напротив, CXP-WS при практически той же ионообменной ёмкости имеет минимальное значение W и демонстрирует наибольшее сопротивление среди исследованных образцов. Кроме того, сопротивление мКОМ может быть связано с отношением толщины селективного слоя (если он присутствует) к толщине мембраны-подложки [111,390], однако для мКОМ это трудно оценить с помощью каких-либо инструментальных методов.

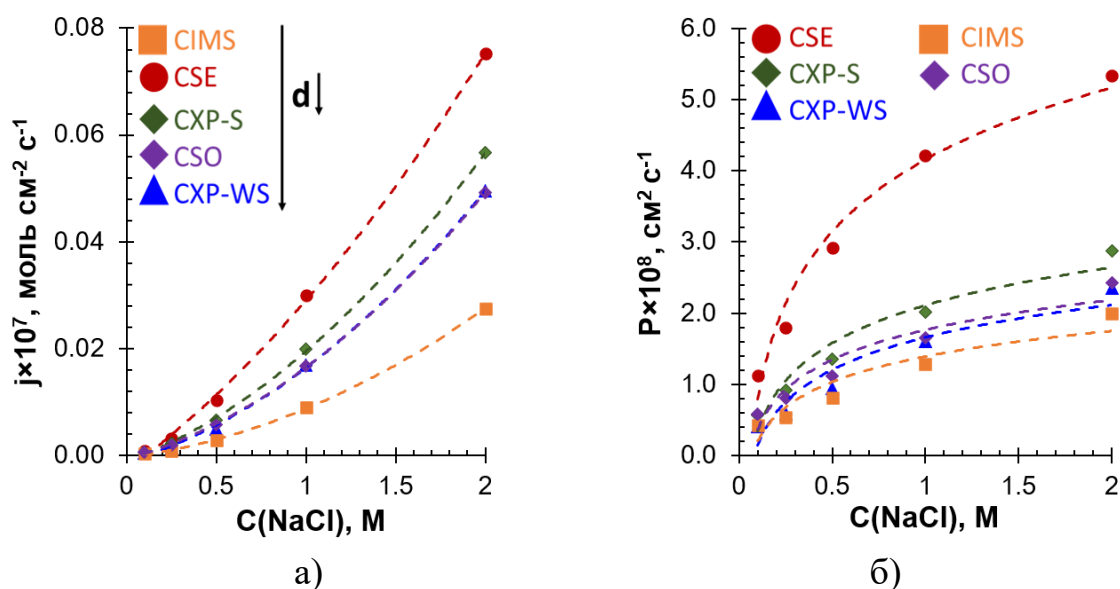
Нормированная по толщине мембран электропроводность (**рисунки 4.4б**) характеризует собственные транспортные свойства материала КОМ. Закономерности, определяющие величину κ^* для монополярных ИОМ,

хорошо известны в случае сильных электролитов [213,391]: электропроводность возрастает с увеличением обменной емкости или влагосодержания / доли электронейтрального раствора в порах мембраны, так как это приводит к увеличению концентрации и подвижности противоионов в мембране [30]. Закономерно, мембрана CSE, характеризующаяся низкой обменной емкостью, но высоким содержанием воды, демонстрирует самую высокую электропроводность в диапазоне концентраций NaCl 0.1-2 М. Напротив, мембрана CXP-WS, которая также имеет низкое значение Q , но и низкое W , демонстрирует самую низкую электропроводность. Мембрана CIMS при значении Q , сопоставимом с CSE, и более низком W также характеризуется высокой электропроводностью. В то же время CXP-S, несмотря на относительно высокие значения Q и W , уступает по электропроводности CSE и CIMS.

Для мембраны CSO наблюдается выраженное увеличение электропроводности с ростом концентрации внешнего раствора. Подобная зависимость обычно связывается с высокой долей электронейтрального раствора в порах мембраны и, соответственно, с пониженной селективностью [388]. Однако такое объяснение не вполне согласуется с высокой ионообменной емкостью CSO и низким влагосодержанием.

Наблюдается также корреляция между электропроводностью мембран и концентрацией фиксированных функциональных групп: более низкому значению C_x , соответствующему большей доле электронейтрального раствора в порах мембраны, соответствует более высокая электропроводность κ^* . Эта закономерность выполняется при исключении из рассмотрения мембран CIMS и CSO. Их отклонение от общей зависимости, вероятно, связано с наличием положительного фиксированного заряда на селективных поверхностях. Положительно заряженные группы, в частности группы ПЭИ в случае CSO, электростатически притягивают анионы. Для сохранения электронейтральности увеличение концентрации анионов сопровождается дополнительным поглощением катионов, что приводит к повышению электропроводности по сравнению со значением, ожидаемым исходя только из величины C_x [392].

Низкая диффузионная проницаемость мембран CIMS и CSO является дополнительным доказательством наличия положительно заряженных групп на их селективных поверхностях. Как показано на **рисунке 4.5**, коэффициент диффузионной проницаемости в NaCl уменьшается в ряду: CSE > CXP-S > CSO > CXP-WS > CIMS.



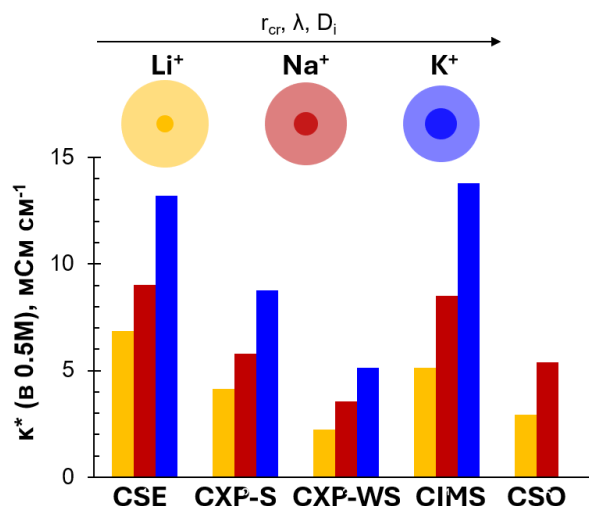
Погрешность измерения коэффициента диффузионной проницаемости составляет $\pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Рисунок 4.5 – Плотность диффузионного потока (а) и интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (б) мембран CSE, CXP-S, CXP-WS и CSO

В целом снижение диффузионной проницаемости сопровождается увеличением C_x . Если бы высокая электропроводность CIMS и CSO была обусловлена исключительно большей долей электронейтрального раствора в порах мембраны, для них одновременно должна была бы наблюдаться и высокая диффузионная проницаемость. Однако экспериментальные данные этого не подтверждают, что указывает на наличие дополнительного механизма, обеспечивающего повышенную электропроводность этих мембран. Такой вывод согласуется с тем, что диффузионная проницаемость определяется концентрацией и подвижностью коионов в мембранной фазе.

Перенос ионов в мембранной фазе определяется как размером гидратированных ионов, так и характером их взаимодействия с полимерной

матрицей и фиксированными заряженными группами. Замена противоиона Na^+ на K^+ снижает сопротивление всех мембран на 30–40% и почти удваивает их электропроводность во всем исследованном диапазоне концентраций (0.1–2 М). Такое поведение связано с меньшим гидратированным размером и более высокой подвижностью K^+ по сравнению с Na^+ . Напротив, в растворах LiCl сопротивление мембран возрастает, а электропроводность снижается (рисунок 4.6). Примечательно, что ряд электропроводности мембран ($\text{CSE} > \text{CIMS} > \text{CXP-S} > \text{CSO} > \text{CXP-WS}$) остается постоянным при уравнивании с растворами KCl , NaCl и LiCl , что указывает сохранение транспортных характеристик при изменении природы одновалентного противоиона.



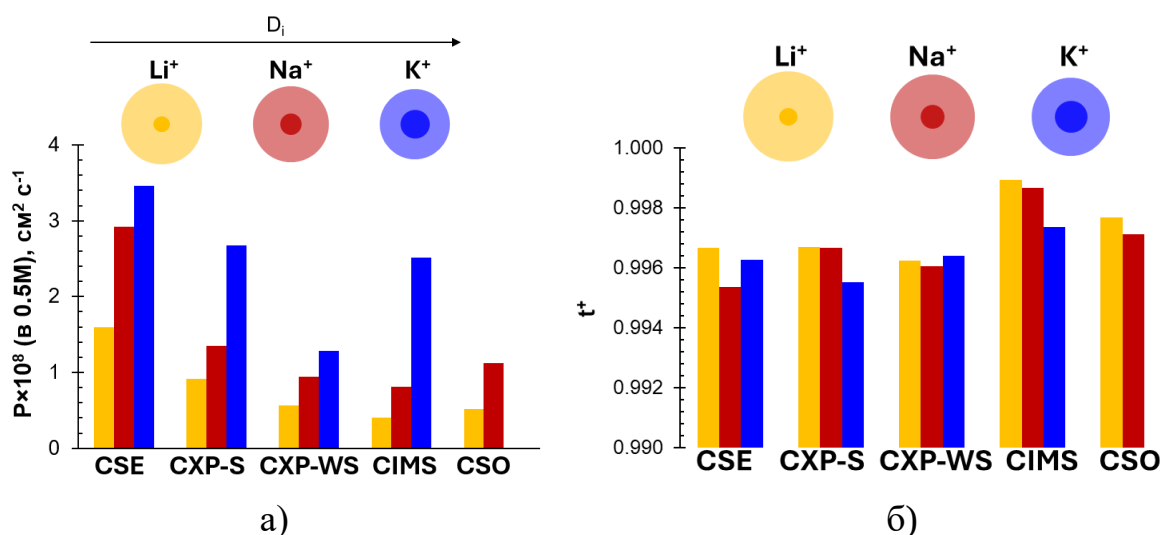
Погрешность определения электропроводности составляет $\pm 0.1 \text{ мСм} \times \text{см}^{-1}$.
Рисунок 4.6 – Электропроводность исследуемых мембран в 0.5 М растворах хлоридов лития, натрия и калия

Аналогичная зависимость транспортных характеристик КОМ от природы одновалентного противоиона отмечалась и в других исследованиях. Le X.T [393] продемонстрировали, что сопротивление мембран Selemion CMV и Neosepta CMS в растворах M_2SO_4 уменьшалось в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Karpenko-Jereb и соавт. [394] сообщили об аналогичном увеличении электропроводности мембраны МК-40 в ряду $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$, связав эту закономерность с различиями в подвижности катионов. Okada и соавт. [395] также показали, что подвижность ионов лития в порах мембраны Nafion 117

ниже, чем натрия и калия. Эти результаты подтверждают, что сильно гидратированные противоионы способствуют увеличению сопротивления мембран. Также, Luo et al. [36] подчеркивает, что для ионов равной валентности радиус Стокса считается доминирующим фактором, определяющим селективность.

В растворах KCl и LiCl коэффициент диффузионной проницаемости мембран уменьшается в той же последовательности, что и в растворах NaCl: CSE > CXP-S > CSO > CXP-WS > CIMS. Более того, для всех мембран как диффузионный поток, так и коэффициент диффузионной проницаемости увеличиваются в ряду $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ (рисунк 4.7а), что согласуется с коэффициентами диффузии соответствующих гидратированных катионов.

Как упоминалось выше, коэффициенты диффузионной проницаемости мембран в растворах NaCl коррелируют с их влагосодержанием. Izquierdo-Gil и др. [396] показали, что с увеличением гидратированного радиуса иона в ряду $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ содержание воды в перфторированных сульфокатионообменных мембранах увеличивается. Аналогичные данные были получены Demina и др. для мембран МК-40 и Nafion 425 [385], Peng и др. [397] для мембран 3М PFSA, и Okada и др. [398] для мембран Nafion 115 и Nafion 117.



Погрешность измерения коэффициента диффузионной проницаемости составляет $\pm 0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, числа переноса – ± 0.001 .

Рисунок 4.7 – Интегральный коэффициент диффузионной проницаемости (P) (а) и числа переноса противоионов (б) исследуемых мембран в 0.5 М растворах хлоридов лития, натрия и калия

С одной стороны, может показаться, что насыщение ИОМ ионами лития, приводящее к увеличению степени набухания мембраны, также увеличит коэффициент диффузии соли через мембрану. Однако набухание сопровождается повышением давления на жидкость, находящуюся в мембранных порах, вследствие чего часть свободной воды может быть из них вытеснена. Поэтому, несмотря на большее общее водосодержание, мембрана в Li^+ -форме содержит меньшую долю свободной воды, чем в K^+ -форме (рисунок 4.8).

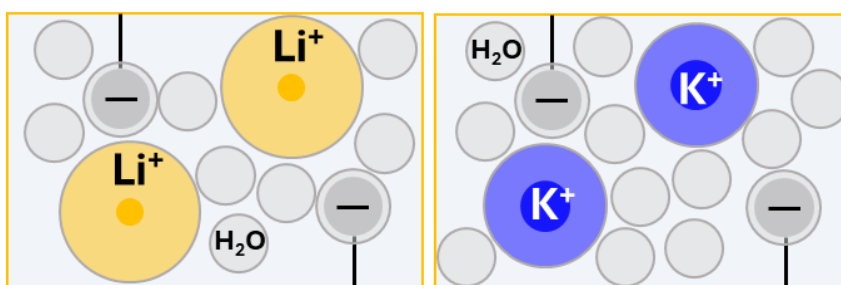


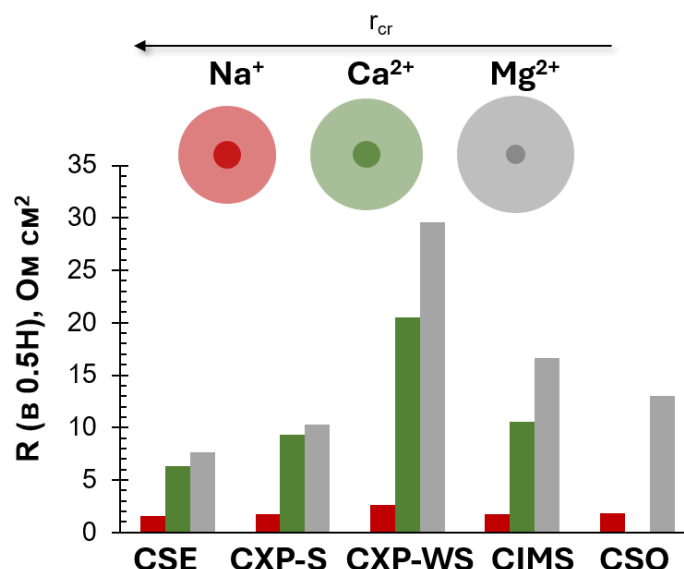
Рисунок 4.8 – Схематическое изображение переноса ионов лития и калия в порах КОМ

Это подтверждается исследованиями Saito и др. [399] по определению коэффициентов самодиффузии воды в мембранах Nafion в форме различных противоионов. Таким образом, диффузионная проницаемость увеличивается с увеличением содержания «свободной» воды в объеме мембраны. Münchinger и др. [400] установили, что уменьшение содержания свободной воды приводит к снижению концентрации коионов Cl^- в порах мембраны по сравнению со значениями, предсказываемыми стандартным уравнением Доннана для мембран, находящихся в равновесии с раствором LiCl . Это, в свою очередь, приводит к меньшей подвижности ионов хлора и, соответственно, меньшей диффузионной проницаемости КОМ в растворах LiCl . В результате коэффициенты диффузионной проницаемости КОМ увеличиваются в ряду: $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$, тогда как степень набухания мембран изменяется в обратном направлении.

4.1.4 Влияние двухвалентного противоиона на транспортные характеристики КОМ

При переходе в формы двухвалентных противоионов сопротивление всех мембран существенно возрастает (**рисунок 4.9**) и изменяется в следующем ряду $R_{Mg^{2+}} > R_{Ca^{2+}} > R_{Li^{+}} > R_{Na^{+}} > R_{K^{+}}$. Несмотря на то, что подвижность ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} при бесконечном разбавлении выше, чем у одновалентных катионов, в растворах их взаимодействие с анионами и молекулами воды значительно сильнее. Ионы магния и кальция характеризуются существенно более высокими энергиями и числами гидратации. Возникающее вследствие этого электрофоретическое торможение приводит к снижению подвижности ионов в растворе. Дополнительное замедление переноса двухвалентных катионов в КОМ может быть обусловлено их одновременным взаимодействием с несколькими фиксированными заряженными группами мембраны, а не с одной, как в случае LiCl, NaCl или KCl [384].

Ранее аналогичное снижение транспортных характеристик мембран МК-40 и CMX наблюдалось в растворах $CaCl_2$ по сравнению с растворами NaCl [401]. Сходные результаты для мембраны CSO были получены Ying и др. [392]. Demina и др. [385] также связывали снижение электропроводности мембран МК-40 и Nafion 425 в растворах $CaCl_2$ и $MgCl_2$ с дегидратацией мембран при переходе в формы двухвалентных противоионов. Эти рассуждения согласуются данными по влагосодержанию мембран. Выраженность этого эффекта может быть значительной. Luo и др. [402] продемонстрировали, что электропроводность различных КОМ (CMX, SPEEK, F9120) в форме Mg^{2+} может быть на порядок ниже, чем с Na^{+} . Elozeiri et al. [403] установили, что подвижность ионов кальция и магния в КОМ может быть в 7–17 раз ниже, чем подвижность ионов натрия. Такое поведение, вероятно, обусловлено совместным влиянием дегидратации мембраны и стерических ограничений.



Погрешность измерения сопротивления составляет $\pm 0.1 \text{ Ом} \times \text{см}^2$.
Рисунок 4.9 – Сопротивление КОМ в растворах NaCl, CaCl₂ и MgCl₂ с концентрацией 0.5 Н

Аналогичная зависимость была установлена Zhu et al. [404], которые показали, что сопротивление мембраны CMX увеличивается с ростом свободной энергии гидратации противоиона. Предложенный авторами механизм связывает это с дополнительными энергетическими затратами на перестройку гидратной оболочки иона при его переносе через мембрану.

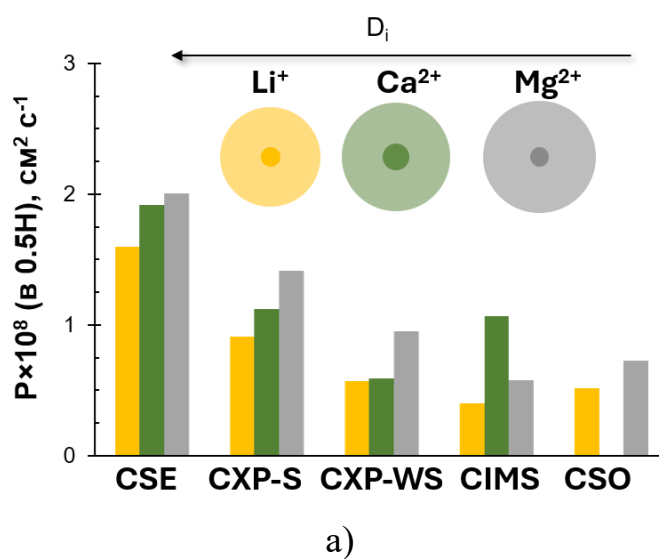
Полученные результаты показывают, что энергия электростатического взаимодействия существенно зависит от заряда катиона и возрастает с увеличением его валентности. Кроме того, одновалентные ионы могут относительно легко перемещаться между соседними фиксированными заряженными центрами, тогда как для перемещения многовалентного иона необходимо взаимодействие с несколькими фиксированными группами, что существенно затрудняет перенос многовалентных ионов в ИОМ [405].

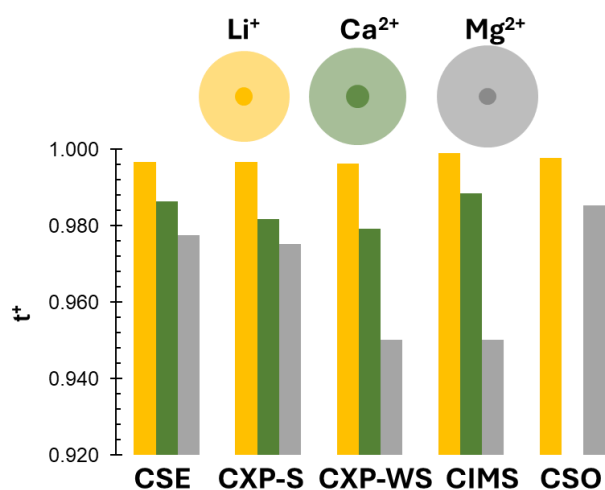
Характер изменения сопротивления мембран в растворах CaCl₂ и MgCl₂ отличается от наблюдаемого в растворах хлоридов одновалентных катионов. Для мКОМ увеличение сопротивления при переходе к двухвалентным противоионам выражено сильнее, чем для стандартной мембраны CSE, что связано с наличием селективных поверхностных слоёв. Сопротивление CSE в растворах CaCl₂ и MgCl₂ соответственно в 4 и 5 раз выше, чем в 0,5 N NaCl. В тех же условиях сопротивление CXP-S возрастает соответственно в 5 и 6 раз,

а CIMS – в 6 и 10 раз. Наиболее выраженное увеличение сопротивления, в 8 и 11 раз соответственно, наблюдается для CXP-WS, которая, предположительно, содержит селективные слои на обеих поверхностях.

На рисунке 4.10а показана диффузионная проницаемость мембран в 0.5Н растворах MgCl_2 и CaCl_2 в сравнении с LiCl . Несмотря на то, что коэффициенты диффузии электролитов в свободном растворе уменьшаются в ряду $\text{LiCl} > \text{CaCl}_2 > \text{MgCl}_2$, диффузионная проницаемость через мембраны увеличивается в обратном порядке: $P_{\text{MgCl}_2} > P_{\text{CaCl}_2} > P_{\text{LiCl}}$. Примечательно, что для всех электролитов относительный порядок проницаемости мембран соответствует наблюдаемому в растворах KCl , NaCl и LiCl : $\text{CSE} > \text{CXP-S} > \text{CSO} > \text{CXP-WS} > \text{CIMS}$.

Хотя увеличение сопротивления и снижение влагосодержания мембран в форме двухвалентных противоионов позволяют ожидать уменьшения их диффузионной проницаемости, экспериментально наблюдается противоположная зависимость. Это кажущееся противоречие можно объяснить двумя факторами, усиливающими сорбцию электролита. Во-первых, сильное электростатическое притяжение между двухвалентными противоионами и коионами увеличивает сорбцию электролита внутри мембраны [384].





б)

Погрешность измерения коэффициента диффузионной проницаемости составляет $\pm 0.2 \text{ см}^2 \times \text{с}^{-1}$, числа переноса – ± 0.001 .

Рисунок 4.10 – Интегральные коэффициенты диффузионной проницаемости (а) и числа переноса противоионов (б) исследуемых мембран в 0.5 Н растворах LiCl, CaCl₂ и MgCl₂

Поскольку диффузионный перенос электролита через мембрану лимитируется переносом коионов [10], увеличение их концентрации в мембране способствует повышению общей скорости диффузии электролита. Во-вторых, высокая плотность заряда двухвалентных ионов приводит к их более сильному взаимодействию с фиксированными группами, что может привести к потере обменной емкости [406], и дополнительно повлиять на транспортные свойства мембраны. Наконец, более низкая диффузионная проницаемость мембран в растворах CaCl₂ по сравнению с MgCl₂ может быть связана со специфическим, более сильным сродством сульфатных групп (-SO₃⁻) к ионам кальция по сравнению с ионами магния [83,388]. Всё это приводит к более низким значениям чисел переноса двухзарядных противоионов по сравнению с однозарядными (**рисунок 4.10б**).

4.1.5 Электрохимические характеристики моновалентно катион-селективных мембран

Для примера на **рисунке 4.11** показаны ВАХ мембран CSE, CIMS, CSO и CXP-S в 0.02 М растворе хлорида лития. Результаты в растворах других

качественных составов выглядят аналогично и требуются для оптимизации процесса и получения первичных данных для моделирования.

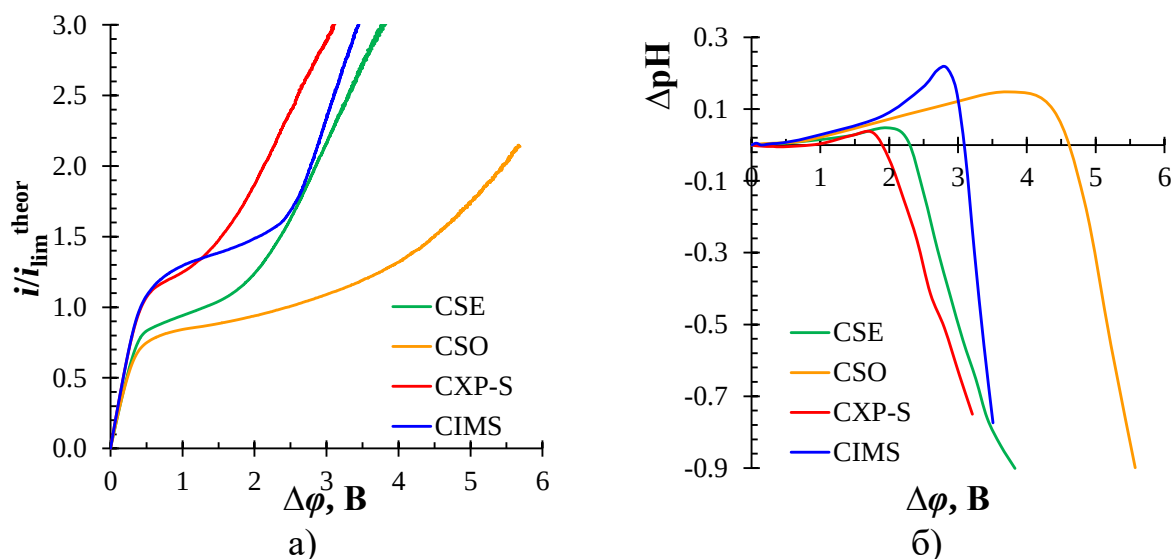


Рисунок 4.11 – ВАХ исследуемых мембран в 0.02 М растворе хлорида лития (а), а также изменение рН (ΔpH) в камере обессоливания (б)

Характерными параметрами ВАХ являются значения тока, превосходящие теоретическое (рассчитано по уравнению Левека), т.е. более $1.0 i/i_{lim}^{theor}$, и длина плато предельного тока. Установлено, что экспериментальное значение предельной плотности тока для монополярной мембраны CSE удовлетворительно согласуется с теоретическим. Это объясняется свойствами мембраны (почти идеальная селективность, гомогенная поверхность и объем и др.), определяемыми химическим составом, которые близки к «идеальной» мембране. Превышение предельной плотности тока в случае мКОМ CIMS и CXP-S объясняется свойствами поверхности, которые обсуждались выше. Значение предельной плотности тока определяется различными факторами, такими как относительно меньшая обменная ёмкость мембраны, повышенная гидрофобность/гидрофильность поверхности, более однородная поверхность по сравнению с другими мембранами и степень сшивки. Противоположный ряд мембран можно объяснить эффектом компромисса. Полученные результаты демонстрируют увеличение предельной плотности тока в следующем ряду $CSO < CSE < CXP-S < CIMS$. Следует заметить, что мембрана CSO сильно отличается по

характеристикам от мембран той же группы: низкое значение предельной плотности тока, длинный затяжной участок плато. Вероятно, мембрана нестабильна. Разница рН на выходе и входе канала обессоливания электродиализатора (**рисунок 4.11б**), образованного АОМ и КОМ является индикатором интенсивности генерации H^+ , OH^- ионов: чем выше значение ΔpH , тем выше способность КОМ генерировать H^+ , OH^- ионы и тем ниже выход по току по ионам соли в сверхпредельных токовых режимах ЭД. Вероятно, произошла деградация аминогрупп в селективном слое на поверхности мембраны, что привело к ухудшению ее характеристик и увеличению разницы рН. Напротив, мембрана СХР-S проявляет весьма интересные характеристики. Она обладает не только высоким значением предельной плотности тока, но и самым коротким плато предельного тока (чуть более 0.5 В), что по совокупности исследования транспортных и электрохимических характеристик делает ее наиболее перспективной для решения поставленных задач. Второй по значимости является мембрана CIMS.

Установлено, что ХП, полученные для исследуемых образцов (**рисунок 4.12а**), находятся в хорошем согласии с данными для ВАХ. На **рисунке 4.12б** показаны зависимости переходного времени, отнесенного к теоретическому значению, полученному по уравнению Санда, от задаваемого отношения токов.

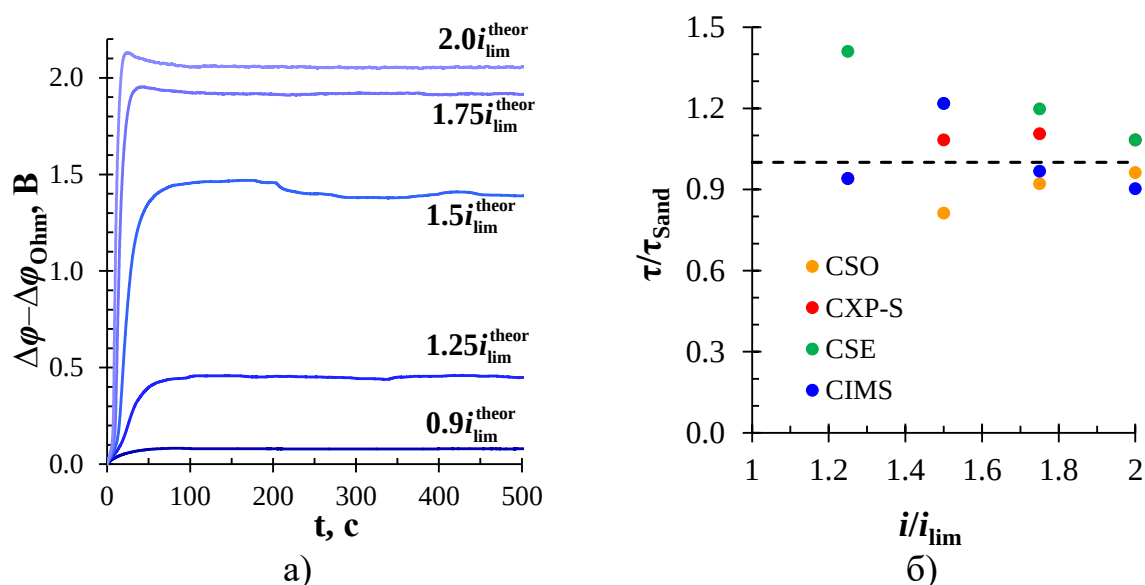


Рисунок 4.12 – ХП мембраны CIMS в 0.02 М растворе хлорида лития (а), а также зависимости переходного времени (τ/τ_{Sand}) исследуемых мембран от отношения задаваемого тока к току предельному i/i_{lim} (б)

Переходное время сигнализирует об изменении в текущем механизме переноса ионов через мембрану. При токах выше предельного, диффузия электролита является не достаточной, чтобы остановить снижение концентрации на обедненной границе мембраны. Когда концентрация электролита на этой границе достигает сравнительно небольшого критического значения, индуцируются механизмы сверхпредельного переноса, такие как сопряженная конвекция (гравитационная конвекция и электроконвекция), расщепление воды.

Полученные результаты для исследуемых мембран удовлетворительно согласуются с теоретическими представлениями. Отклонения обусловлены свойствами поверхности. Мембрана CIMS, как одна из перспективных, была выбрана для исследования производительности и эффективности разделения фракций одно- и многозарядных ионов в растворах элюатов.

4.2 Использование селективного электролиза для переработки природных рассолов

Установленные в разделе 4.1 взаимосвязи между структурой, физико-химическими и транспортными характеристиками исследуемых мИОМ создают основу для интерпретации результатов их применения в С-ЭД. Как было показано в главе 1, эффективность С-ЭД при извлечении лития из природных вод определяется не только свойствами мембраны, но и задаваемыми параметрами процесса – прежде всего плотностью тока. С теоретической точки зрения задаваемый ток не следует устанавливать выше половины предельной плотности тока по целевому иону, поскольку при превышении этого порога контроль за конкурентным переносом переходит от мембраны к обеднённой ДС, что приводит к снижению селективности разделения [77]. Тем не менее в большинстве публикаций обоснование выбора рабочего тока либо отсутствует, либо сводится к указанию на начало генерации H^+/OH^- ионов. В настоящем разделе предложен способ оптимизации параметров С-ЭД и исследована эффективность разделения

катионов Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в условиях, приближенных к переработке природных литийсодержащих вод.

Для практики ЭД важно, чтобы мембраны обладали высокой проводимостью и низкой диффузионной проницаемостью (**рисунок 4.13а**). Это обеспечивает их высокую селективность в отношении переноса коионов. Сравнение диффузионной проницаемости мембран CIMS и CSE в растворах LiCl и MgCl_2 наглядно демонстрирует значительную роль селективного к переносу однозарядных ионов барьера, приводящего к частичной дегидратации катионов (**рисунок 4.13б**). Действительно, диффузионная проницаемость КОМ контролируется переносом анионов.

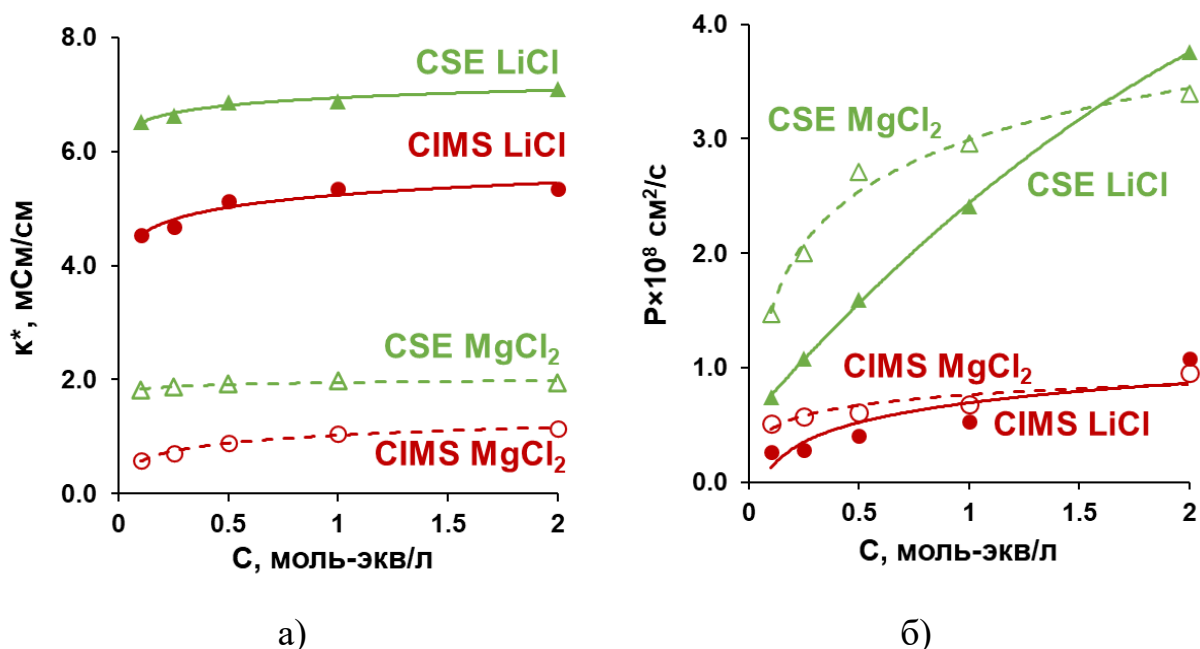


Рисунок 4.13 – Концентрационные зависимости удельной электропроводности (а) и интегрального коэффициента диффузионной проницаемости (б) мембран CSE и CIMS в растворах LiCl и MgCl_2

Как видно из **рисунка 4.13б**, величина P для CIMS существенно меньше, чем для CSE в растворах как LiCl , так и MgCl_2 . Это означает, что перенос анионов Cl^- в CIMS существенно затруднен по сравнению с CSE. Поскольку селективный слой CIMS, содержащий четвертичные аминогруппы, не является барьером для Cl^- , то таким барьером должны быть более узкие поры моновалентно-селективной мембраны. Стоит отметить, что, хотя стоксовский

радиус ионов Li^+ (2.38 Å) больше, чем ионов Cl^- (1.21 Å), суммарный энергетический барьер для доступа в пору ионов Cl^- должен быть существенно больше, чем ионов Li^+ . Анионы должны преодолеть еще и электростатический барьер отталкивания фиксированных сульфогрупп.

Эффективность разделения ионов магния и лития может быть охарактеризована путем сравнения отношения концентраций этих ионов $c_{\text{Mg}^{2+}}/c_{\text{Li}^+}$ в питающем растворе и в концентрате. На **рисунке 4.14** приведены такие отношения в зависимости от плотности тока, полученные на ЭД модуле запатентованной конструкции [407] при С-ЭД переработке имитата литийсодержащего рассола, в котором присутствовали макрокомпоненты природных вод Ангара-Ленского бассейна (0.55 г/л Li^+ , 2.24 г/л Na^+ , 3.7 г/л K^+ , 100.0 г/л Ca^{2+} , 26.0 г/л Mg^{2+} , 226.0 г/л Cl^-). Как видно из **рисунка 4.14**, если отношение $c_{\text{Mg}^{2+}}/c_{\text{Li}^+}$ в питающем растворе составляет примерно 40, то в концентрате она существенно ниже при $0.25 i_{\text{lim Li}^+}$, однако увеличивается с ростом задаваемой плотности тока.

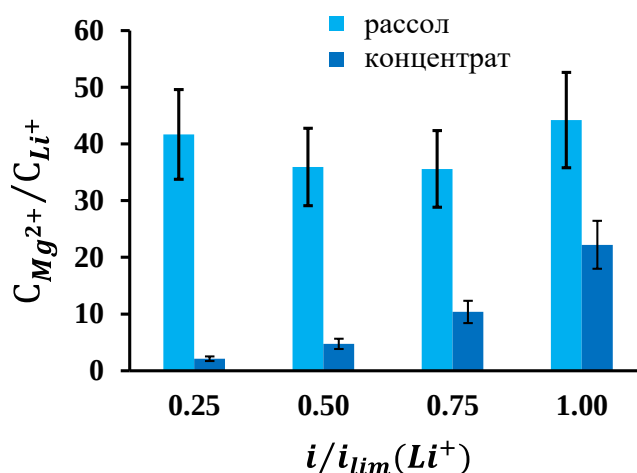


Рисунок 4.14 – Соотношение концентраций ионов Mg^{2+} к концентрации ионов Li^+ в исходном рассоле и концентрате

Вариации отношения $c_{\text{Mg}^{2+}}/c_{\text{Li}^+}$ в питающем растворе при переходе от одного задаваемого тока к другому объясняются высокой относительной погрешностью определения концентраций двухзарядных ионов в данном растворе в условиях их высокого содержания. Таким образом, селективность

разделения ионов магния и лития снижается с ростом тока, что согласуется с известными литературными данными [76–78].

Такой же вывод следует из зависимости $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ от плотности тока (выраженной в долях от $i_{lim Li^+}$) (**рисунок 4.15**). В диапазоне задаваемых плотностей токов от 0.25 до 1.0 предельного тока ионов Li^+ коэффициент селективной проницаемости уменьшается с 12 до 2. Таким образом, с точки зрения селективности разделения процесс С-ЭД следует проводить при низких плотностях тока. Высокая селективность разделения достигается в низкой области токов, когда кинетический контроль осуществляется селективным слоем, который селективно проницаем для однозарядных ионов. Однако с ростом тока концентрация предпочтительно переносимых противоионов в ДС обессоливаемого раствора уменьшается в большей степени, чем концентрация конкурирующих противоионов.

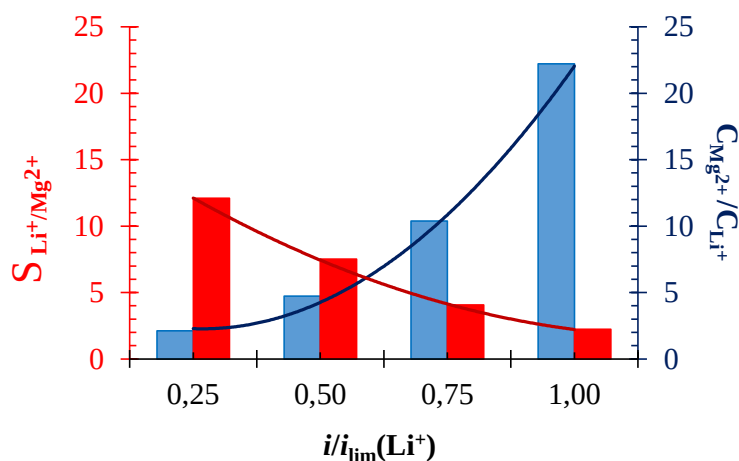


Рисунок 4.15 – Зависимость коэффициента селективности от плотности тока и отношения концентрации ионов в концентрате

В результате концентрационная поляризация, развивающаяся с увеличением тока, ограничивает перенос однозарядных катионов и создает условия для роста переноса конкурирующих двухзарядных ионов. При достижении суммарного предельного тока величина $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ стремится к минимальному значению, которое определяется соотношением коэффициентов диффузии противоионов в обессоливаемом растворе (уравнение 4.1):

$$S_{Li^+/Mg^{2+}}^{lim} = \frac{D_1 \left(1 - \frac{z_1}{z_A} \right)}{D_2 \left(1 - \frac{z_2}{z_A} \right)} \quad (4.1)$$

Расчет по уравнению 4.1 дает величину $S_{Li^+/Mg^{2+}}^{lim} = 0.97$, которая несколько ниже экспериментального значения $S_{Li^+/Mg^{2+}}$, достигаемого при $i=i_{lim Li^+}$. Такой результат ожидаем, так как уравнение (4.1) дает значение $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ при $i=i_{lim}^{tot} \gg i_{lim Li^+}$, то есть приведенная выше оценка $S_{Li^+/Mg^{2+}}^{lim}$ является асимптотической.

Вид зависимости $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ от плотности тока косвенно подтверждает сделанное выше предположение о существенном вкладе дегидратационного механизма в селективный перенос Li^+ . Действительно, при отсутствии такого вклада КОМ в области низких токов проявляют селективность к переносу двухзарядных ионов по сравнению с однозарядными. Причиной является то, что двухзарядные катионы преимущественно поглощаются КОМ из-за более сильного электростатического притяжения между ними и фиксированными отрицательно заряженными ионами. Даже если такая мембрана имеет селективный поверхностный слой, создающий электростатический барьер на пути двухзарядных катионов, при малых токах кинетический контроль остается за толстой подложкой (представляющей собой обычную КОМ), что обеспечивает селективный перенос двухзарядных катионов. Однако с ростом тока контроль переходит к селективному слою, в котором резко снижается концентрация двухзарядных катионов, и двуслойная мембрана начинает селективно пропускать однозарядные катионы. При высокой концентрационной поляризации в растворе контроль переходит к обедненному ДС, величина $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ стремится к определяемой по уравнению (4.1).

В том случае, когда мембрана имеет узкие поры и энергия гидратации двухзарядных катионов при их вхождении в пору высокая, это может изменить константу ионообменного равновесия в пользу предпочтительной сорбции однозарядных катионов. Если при этом мембрана имеет кластерно-канальную структуру и двухзарядный ион должен каждый раз частично

дегидратироваться при переходе из одного кластера в соседний, то это может также снизить и коэффициент диффузии такого иона. В результате мембрана с узкими порами/ионными каналами будет проявлять селективность к переносу двухзарядных ионов даже при малых плотностях тока. Зависимость $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ от плотности тока будет монотонно убывать до минимума, определяемого по уравнению (4.1). Тот факт, что наблюдаемая в эксперименте зависимость $S_{Li^+/Mg^{2+}}$ от $i/i_{lim Li^+}$ как раз и является монотонно убывающей функцией (**рисунок 4.15**), косвенно свидетельствует в пользу того, что мембрана CIMS имеет сравнительно узкие поры, вызывающие необходимость частичной дегидратаций ионов Mg^{2+} .

В **таблице 4.5** приведены оцененные параметры эффективности процесса С-ЭД при извлечении лития из имитата рассола. Степень извлечения лития в рассматриваемом диапазоне плотностей тока по истечении 8-часового эксперимента варьируется от 17% до 94%, энергозатраты – от 0.5 кВт ч/кг LiCl до 1.5 кВт ч/кг LiCl, а выход по току близок к 10%. Полученные результаты согласуются с литературными данными для ЭД переработки подобных многокомпонентных рассолов [90]. Повышение выходов по току возможно при использовании мембран, обладающих большей селективностью в отношении переноса ионов лития. Однако, при этом важно учитывать и тот факт, что с повышением селективных свойств мембраны, как правило, возрастает и её сопротивление к переносу заряда в целом в силу известного компромисса между селективностью и проводимостью мембран.

Таблица 4.5 – Эффективность извлечения лития из рассола методом С-ЭД

$i/i_{lim Li^+}$	0.25	0.50	0.75	1.0	– [90]
Степень извлечения (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

По-видимому, компромисс между селективностью и энергозатратами может быть достигнут в области плотностей токов, близких к 0.5-0.6 $i/i_{lim Li^+}$. В данной области как селективность разделения Li^+ и Mg^{2+} ($S_{Li^+/Mg^{2+}} = 7.5$),

так и отношение $C_{Mg^{2+}}/C_{Li^+}$ (7) в концентрате являются приемлемыми (рисунок 4.15).

На основании полученных результатов может быть предложена схема (рисунок 4.16), предполагающая последовательную обработку литийсодержащего рассола методами С-ЭД, ионного обмена, БПЭД и ЭБМ разделения, которая позволит на выходе получить раствор гидроксида лития высокой степени чистоты.

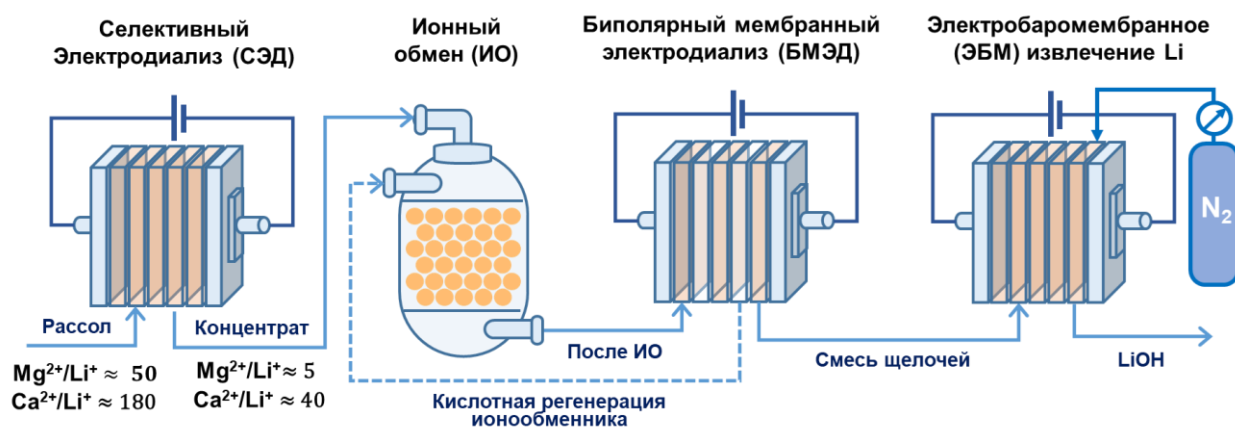


Рисунок 4.16 – Схема сочетания процессов для извлечения лития из природных рассолов

Исходный рассол, прошедший предварительную очистку от грубодисперсных примесей, обрабатывается методом С-ЭД, что позволяет существенно снизить концентрацию ионов кальция и магния. Затем полученный концентрат может быть пропущен через ионообменную колонну для удаления остаточного содержания многозарядных ионов. Далее раствор направляется на модуль БПЭД. Продуктами этой стадии является смесь щелочей и кислота, которая может быть направлена на регенерацию ионообменника. Полученная же смесь гидроксидов щелочных металлов может быть переработана ЭБМ методом для отделения Li^+ от ионов натрия и калия. Таким образом, С-ЭД может быть внедрен в комбинированные системы, включающие и другие мембранные методы разделения и концентрирования для наиболее эффективного извлечения лития из природных вод, характеризующихся высоким общим солесодержанием.

4.3 Селективный электродиализ в составе комбинированной технологии извлечения лития

Результаты, представленные в разделе 4.2, подтверждают принципиальную применимость С-ЭД к переработке многокомпонентных природных рассолов с высоким солесодержанием. Вместе с тем анализ данных наглядно демонстрирует существенные ограничения этого подхода при работе непосредственно с рассолом [408]. Высокое отношение Mg^{2+}/Li^{+} и Ca^{2+}/Li^{+} в исходном растворе вынуждает проводить процесс при низких плотностях тока, снижая производительность, а достигаемая степень чистоты литиевого продукта остаётся недостаточной для получения карбоната лития аккумуляторного качества. Эффективность С-ЭД существенно возрастает, если на его вход подаётся не природный рассол, а предварительно обогащённый по литию раствор, в частности, элюат после литий-селективного сорбента. В таком растворе концентрация Li^{+} на порядок выше, а отношения Mg^{2+}/Li^{+} и Ca^{2+}/Li^{+} значительно ниже по сравнению с исходным рассолом, что создаёт благоприятные условия для достижения высоких выходов по току и требуемой степени чистоты продукта при умеренных энергозатратах. В настоящем подразделе исследована эффективность С-ЭД применительно к переработке элюатов, полученных с использованием литий-селективных сорбентов различных типов.

Исследование производительности и эффективности разделения фракций одно- и многозарядных ионов в растворах, имитирующих состав элюатов, полученных с использованием литий-селективных сорбентов проводилось на лабораторном электродиализаторе запатентованной конструкции [409], включающем пять парных камер с эффективной площадью мембран 300 см^2 , как и в исследованиях с иммитатом рассола. Камеры КК и КО образованы мКОМ CIMS и АОМ ASE (Astom, Япония). Для отделения мембран от электродных камер использовались вспомогательные гетерогенные АОМ МА-41. Рамки электродиализатора снабжены сетками для турбулизации потоков и отличались устройством внешних коллекторов. Мембранный пакет фиксируется прижимными плитами с вмонтированными

катодом и анодом, выполненными из сплавов. В КО циркулировал питающий раствор (250 мл), сходный по составу с элюатом. В КК – раствор LiCl объёмом 250 мл с изначальным содержанием Li^+ 0.26 г/л.

Составы растворов для испытаний были получены непосредственно от представителей фирм, разрабатывающих сорбенты для применения к российским рассолам. Из соображений конфиденциальности названия фирм производителей и отличительные характеристики сорбентов не могут быть раскрыты. Для оценки эффективности сорбентов в **таблице 4.6** представлены составы рассолов и элюатов, полученных с использованием сорбентов на основе двойного гидроксида алюминия лития, ДГАЛ-Cl, и на основе марганца.

Таблица 4.6 – Составы рассолов и растворов, полученных после элюирования компонентов из литий-селективных сорбентов типа ДГАЛ-Cl и сорбентов на основе марганца

Элемент	Состав рассола, г/л	Состав элюата, г/л
Сорбент типа ДГАЛ-Cl		
Li	0.04	0.16
Na	28.9	0.05
K	0.8	–
Ca	6.0	0.02
Mg	0.8	0.01
Cl	55.8	1.0
SO ₄	0.52	–
Сорбент на основе марганца		
Li	0.3	3.2
Na	92.7	0.9
K	7.1	0.3
Ca	0.5	0.3
Mg	3.5	0.6
Cl	162.0	20.0

Следует отметить, что сравнивать образцы между собой можно лишь весьма условно, т.к. составы рассолов существенно различаются. По представленным результатам можно заключить, что в случае сорбентов на основе марганца степень концентрирования лития достигала 10 (против 4 для сорбента типа ДГАЛ-Cl). При этом следует обратить внимание, что соотношения концентраций Mg/Li и Ca/Li существенно уменьшились, что

делает такие растворы более привлекательными для переработки методом С-ЭД, чем исходные природные рассолы. В связи с превосходными свойствами сорбента на основе марганца эксперимент по исследованию производительности и эффективности разделения фракций одно- и многозарядных ионов методом С-ЭД проводился с использованием состава элюата, полученного после его использования.

Несмотря на увеличение концентрации лития и снижение соотношений Mg/Li и Ca/Li , содержание лития в полученном элюате (61%) все еще далеко от уровня, необходимого для получения карбоната лития аккумуляторного качества (99.5%). Именно этим оправдано применение С-ЭД для переработки таких растворов. В таблице 4.7 представлены результаты отделения двухзарядных ионов методом С-ЭД.

Таблица 4.7 – Основные параметры селективного разделения ионов при переработке элюата методом С-ЭД

Элемент	Li	Na	K	Mg	Ca
Удельный поток, моль/ $m^2 \times ч$	5.6	0.4	0.4	0.07	0.05
$S_{Li^+/M^{n+}}$	≈ 1	≈ 1	≈ 1	≈ 3	≈ 2

Установлено, что содержание кальция и магния эффективно снижается в ходе процесса вплоть до 17%. Показано, что концентрации лития и других однозарядных компонентов снижаются незначительно. Селективность по кальцию и магнию составила 2 и 3, соответственно. При этом поток лития через мембрану в условиях экспериментов был значительным. Степень чистоты получаемого литиевого продукта достаточна для получения карбоната лития технического типа. Согласно расчетам, степень его чистоты сможет быть в диапазоне 95-97%.

Результаты исследования подтверждают, что С-ЭД демонстрирует существенно более высокую эффективность при переработке предварительно обогащённых литием элюатов сорбентов по сравнению с прямой обработкой природных рассолов, что обусловлено на порядок более высокой концентрацией Li^+ и значительно сниженными соотношениями Mg^{2+}/Li^+ и Ca^{2+}/Li^+ в исходном растворе. Использование элюата, полученного с

сорбентом на основе марганца, позволило методом С-ЭД снизить содержание кальция и магния до 17% при селективности разделения 2–3 в пользу лития, обеспечив тем самым переход от технического уровня чистоты литиевого продукта в элюате (61%) к карбонату лития с расчётной чистотой 95–97%. Таким образом, комбинация литий-селективной сорбции и последующего С-ЭД представляет собой перспективную двухстадийную технологическую схему, однако для достижения чистоты аккумуляторного качества (99.5%) требуется дальнейшая доочистка получаемого продукта.

4.4 Концентрирование литийсодержащих растворов

Концентрирование является неотъемлемой частью технологического процесса по получению литиевых продуктов. Наиболее широкое распространение в мировой практике получили инструментальные методы выпаривания обогащенных растворов с использованием систем механической рекомпрессии пара и термического испарения [14]. Хотя для стран региона Литиевого треугольника (Чили, Боливия и Аргентина) и некоторых регионов Китая традиционным является концентрирование в открытых прудах выпаривания, протекающее одновременно с обогащением раствора [198]. Для достижения желаемой концентрации на первой стадии переработки рассола с использованием прудов-испарителей требуется от 12 до 24 месяцев [21]. В силу природных и географических условий данная технология не может использоваться в регионах локализации литийсодержащих рассолов в России.

Как сообщалось ранее, ОО является наиболее экономически жизнеспособной технологией для концентрирования и снижения минерализации (в зависимости от задачи) природных и сточных вод в промышленном масштабе [410]. Однако при использовании ОО экономически оправданным является получение ретентатов (концентратов) с концентрацией электролитов не более 30-40 г/л. Метод ЭД является более предпочтительным с экономической точки зрения, чем ОО, при переработке растворов, содержащих менее 7-10 г/л солей [411]. При ЭД обессоливании природных вод следует учитывать, что эффективность процесса может быть не высокой, а

энергопотребление будет существенным образом зависеть не только от концентраций компонентов в питающем растворе, но и от выбранного гидравлического режима его подачи в модуль [90]. Однако с точки зрения концентрирования ЭД может быть весьма подходящей технологией по многим параметрам. Известно применение ЭД в технологических схемах для концентрирования растворов до 150-250 г/л, включая концентрирование ретентатов после ОО [92]. В таком тандеме дополнительное концентрирование ретентатов ОО с помощью ЭД дает возможность утилизировать умеренно концентрированные стоки или получить концентрат с более высоким содержанием ценного компонента.

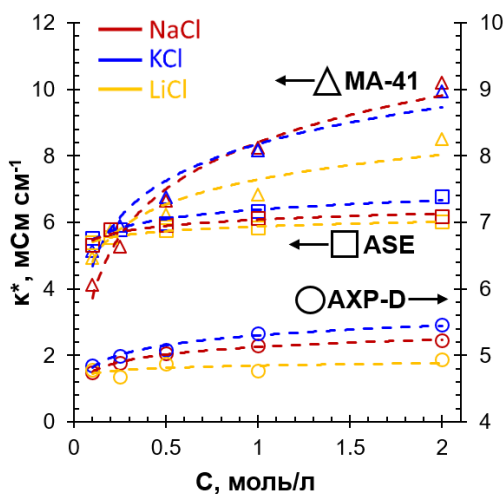
Для исследования ЭД концентрирования использовались три пары мембран: моновалентно-катионселективная мембрана CXP-S (Astom, Япония) и моновалентно-анионселективная мембрана AXP-D; монополярная катионообменная CSE и анионообменная ASE мембрана того же производителя, а также КОМ МК-40 и АОМ МА-41 (ООО «Щёкиноазот», Россия), не обладающие селективностью к однозарядным ионам. Лабораторный электродиализатор был укомплектован пятью парными камерами, образованными рамками с длиной пути обессоливания 10 см и шириной активной поверхности мембран – 3 см, таким образом общая эффективная площадь мембран составляла 300 см².

Применяемые в данном исследовании мембраны отличаются по химическому составу и назначению. Выбор мембран МК-40 и МА-41 обусловлен необходимостью развития отечественной сорбционно-мембранной технологии извлечения лития из рассолов. Стоит отметить, что производители литий-селективных сорбентов в России также активно внедряют свои разработки. В отличие от российских мембран, известных как гетерогенные, мембраны CXP-S и AXP-D; CSE и ASE (Astom, Япония) классифицируются производителем как гомогенные мембраны. Образцы мембран CXP-S и AXP-D, как описывалось ранее, обладают селективностью к однозарядным ионам, что в тандеме с сорбцией может позволить нивелировать влияние незначительного количества двухзарядных ионов,

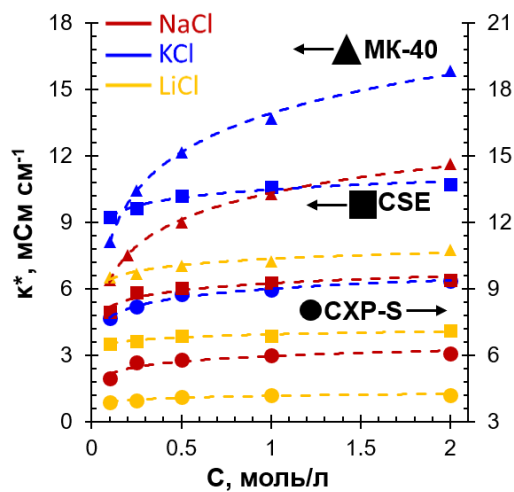
присутствующих в элюате, на качество получаемого литиевого концентрата-продукта.

Концентрационные зависимости удельной электропроводности исследуемых мембран и их диффузионной проницаемости в растворах LiCl, KCl и NaCl представлены на **рисунке 4.17**. Установлено, что удельная электропроводность мембран МК-40 и МА-41 выше удельной электропроводности СХР-С и АХР-Д, ССЕ и АСЕ во всем диапазоне концентраций в исследуемых бинарных электролитах (**рисунк 4.17 а,б**). Существенные различия могут быть обусловлены морфологическим составом образцов. Крупные поры в случае МК-40 и МА-41 приводят к существенному диффузионному переносу электролита (**рисунк 4.17 в,г**), который и определяет высокую проводимость данных мембран [389].

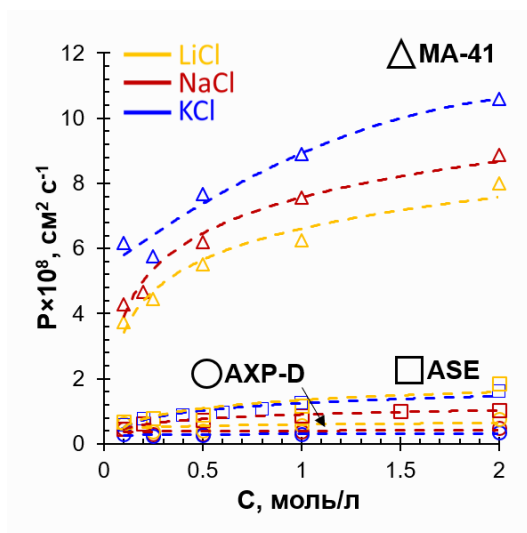
При этом следует понимать, что Cl^- является общим противоионом для АОМ, и общим коионом для КОМ во всех используемых электролитах. Следовательно, свойства катионов Li^+ , Na^+ и K^+ влияют на транспортные характеристики как исследуемых КОМ, так и АОМ. Известно, что в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ снижается энергия гидратации, радиус гидратированного иона и число гидратации. В том же направлении увеличивается подвижность ионов и их предельная эквивалентная электропроводность. Удельная электропроводность как КОМ, так и АОМ принимает наибольшие значения в растворах KCl, а наименьшие – в растворах LiCl.



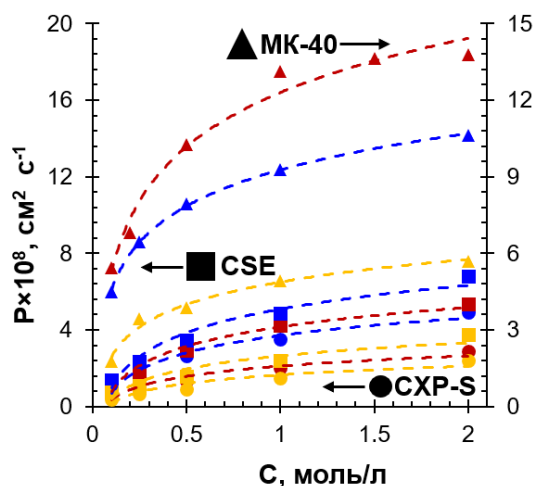
а)



б)



в)



г)

Рисунок 4.17 – Удельная электропроводность (а,б) и коэффициенты диффузионной проницаемости (в,г) мембран АХР-Д, МА-41, АСЕ (а,в) и МК-40, СХР-С, ССЕ (б,г) в зависимости от концентрации NaCl, KCl, LiCl

При изучении концентрационных зависимостей коэффициентов диффузионной проницаемости (**рисунок 4.17 в,г**), получен аналогичный ряд роста P как для КОМ, так и для АОМ: $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$. Влияние коиона на диффузионную проницаемость мембраны АХР-Д практически незаметно, так как коэффициенты диффузии данной мембраны очень низкие и различия между растворами электролитов лежат в пределах погрешности измерений ($\pm 0.4 \times 10^8 \text{ см}^2/\text{с}$). Можно заметить, что величина P для АХР-Д и АСЕ существенно меньше, чем для МА-41 во всех изучаемых электролитах. Также диффузионная проницаемость мембраны СХР-С и ССЕ практически в три раза ниже, чем мембраны МК-40. Это означает, что перенос катионов через АХР-Д и анионов через СХР-С затруднен по сравнению с МА-41 и МК-40 благодаря наличию сильно сшитой матрицы, т.к. заряженный селективный слой не противодействует переносу коионов.

Для практической реализации ЭД концентрирования важно, чтобы как КОМ, так и АОМ, формирующие тракты обессоливания и концентрирования, обладали низкой диффузионной проницаемостью. Соблюдение этого условия гарантирует низкое влияние электроосмоса на характеристики процесса, возможность добиться высокого фактора концентрирования за счет высокой селективности в отношении переноса коионов [412,413].

4.4.1 Концентрирование элюатов после использования сорбентов

Смешанные растворы, аналогичные составам элюатов, получаемых после применения литий-селективных сорбентов были приготовлены из кристаллических солей LiCl, NaCl, KCl (ч.д.а.). Состав рассола и элюата представлен в **таблице 4.6**.

На **рисунке 4.21** представлено схематическое изображение системы, используемой для ЭД. Электродиализатор испытывался в циркуляционном режиме. В тракт дилуата подавался раствор (1.0 л), содержащий 3.2 г/л Li^+ , 0.85 г/л Na^+ и 0.3 г/л K^+ согласно их концентрациям в элюате, а в тракт концентрата – раствор (0.1 л), содержащий 3.2 г/л Li^+ .

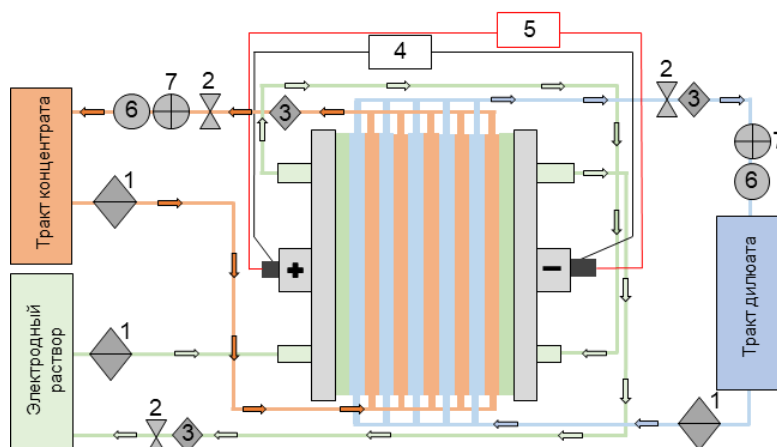


Рисунок 4.18 – Схематическое изображение установки для ЭД: 1 – насос; 2 – ротаметр; 3 – система охлаждения; 4 – мультиметр; 5 – источник постоянного тока; 6 – кондуктометрический датчик; 7 – датчик pH

Скорость циркуляции растворов составляла 12 л/ч. ЭД проводился в гальваностатическом режиме при постоянной силе тока 1.1 А, что составляло половину экспериментальной и теоретической предельной силы тока по литию. В качестве источника тока использовали Keithley 2200-60-2 Programmable Supply (Keithley Instruments, США). Скачок потенциала на электродиализаторе измеряли с помощью мультиметра АКИП Вольтметр В7-78/1 (АКИП, Россия). Для последующего анализа результатов проводилась запись pH и удельной электропроводности

растворов в трактах диллюата и концентрата. Процесс проводился практически до полного обессоливания раствора, циркулирующего в тракте диллюата (от 38.7 ± 0.1 мСм см⁻¹ до 4.5 ± 0.1 мСм см⁻¹).

Выход целевого компонента (LiCl) по току, η , в процессе ЭД определяли следующим образом (уравнение 4.2):

$$\eta = \frac{\Delta n F}{n I t} \times 100\%, \quad (4.2)$$

где

I – сила тока, А;

Δn – количество вещества;

n – число парных камер;

Расчёт энергозатрат (кВт×ч/кг) по целевому компоненту LiCl, производился согласно формуле (уравнение 4.3):

$$W_{ED} = \frac{F \int_0^t U_{cp} dt}{M \eta t}, \quad (4.3)$$

где

U_{cp} – скачок потенциала на парной камере, В;

M – молярная масса LiCl, г/моль;

t – время, ч.

На **рисунке 4.19** показаны кинетические зависимости относительных концентраций лития в КО и КК а также изменения рН (ΔpH) в тех же камерах. При эксплуатации электродиализатора в гальваностатическом режиме (задаваемая сила тока 1.1 А) скорости обессоливания в КО и концентрирования раствора в КК практически совпадают (**рисунок 4.19а**). Однако стоит обратить внимание, что зависимости ΔpH от времени выглядят по-разному (**рисунок 4.19б**).

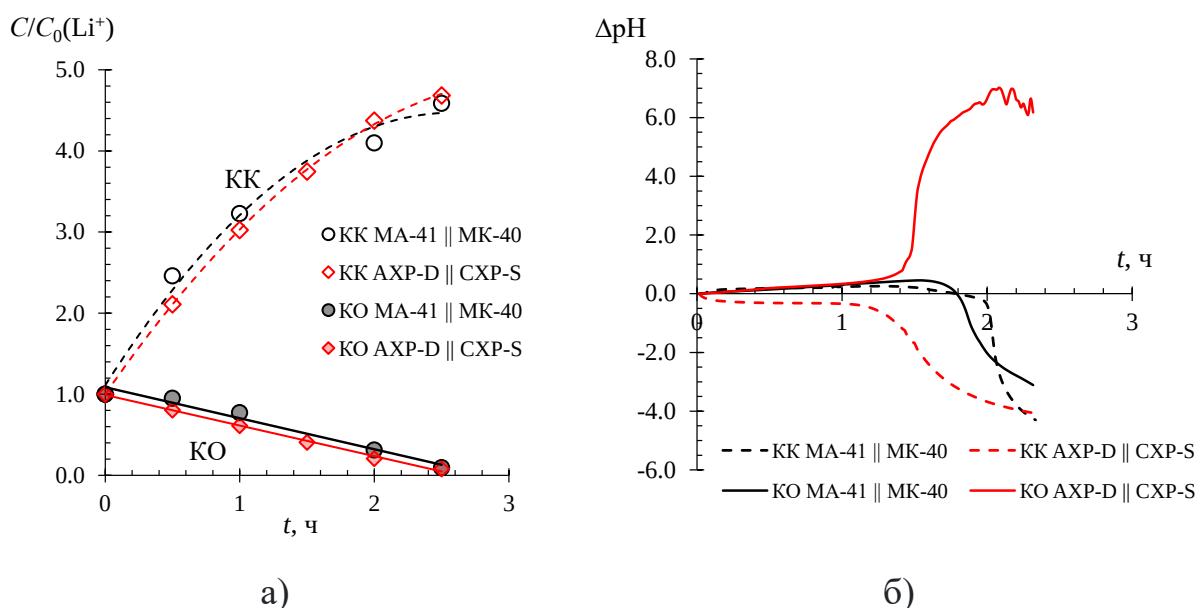


Рисунок 4.19 – Относительные концентрации лития в камерах обессоливания (КО) и камерах концентрирования (КК) (а), а также изменения рН (ΔpH) в тех же камерах (б) в процессе ЭД концентрирования

Спустя 1.5 ч после начала процесса при достижении степени обессоливания примерно 60 % заметно меняется скорость обессоливания. Это связано с критическим снижением концентрации ионов в КО. Система достигает предельного состояния. В этот момент на границах мембрана | раствор начинается каталитическая генерация H^+/OH^- ионов (рисунок 4.19б) [414]. Монополярные ИОМ, формирующие тракты обессоливания и концентрирования, обладают разной способностью генерировать H^+/OH^- ионы в зависимости от каталитической активности функциональных групп. Высокая каталитическая активность слабоосновных аминогрупп АОМ приводит к дисбалансу: раствор в КО подкисляется, в то время как в КК – подщелачивается. Именно такая зависимость наблюдается для КО, сформированной МК-40 || МА-41. Однако КК для этих мембран тоже подкисляется, о чем можно судить по отрицательному тренду временной зависимости $\Delta \text{pH} - t$. Вероятно, H^+ поступают в КК посредством диффузии, что связано с высокой диффузионной проницаемостью как АОМ МА-41, так и КОМ МК-40 (рисунок 4.17).

Следует отметить, что ΔpH в КК остается практически равным нулю вплоть до 2 ч эксперимента. Это связано с тем, что генерируемые КОМ H^+

нейтрализуются OH^- поступающими в КК также от границ АОМ. В пользу версии о диффузионном переносе компонентов говорит еще и тот факт, что OH^- генерируются АОМ с той же скоростью, что и H^+ , и в отсутствие диффузионного переноса тренды $\Delta\text{pH} - t$ различались бы, как описано выше.

При эксплуатации пары мембран СХР-S || АХР-D наблюдается обратная ситуация. В отличие от описанного паттерна зависимости $\Delta\text{pH} - t$ для монополярных мембран, мы наблюдаем подщелачивание раствора в КО и его подкисление в КК. Вероятно, причиной такого поведения являются функциональные группы в селективных слоях на поверхностях моновалентно-ионселективных мембран. В таком случае, например, КОМ СХР-S с положительно заряженным слоем на поверхности, содержащим анионные группы, будет продуцировать OH^- для КО интенсивнее или с той же скоростью, что и мембрана АХР-D, поверхность которой обеспечивает поток H^+ . Вопрос интенсивности генерации H^+/OH^- моновалентно-ионселективными мембранами требует дальнейшего изучения.

Операционные затраты при ЭД переработке в основном определяются энергопотреблением. Установлено, что энергопотребление при использовании СХР-S || АХР-D почти вдвое ниже, чем в случае МК-40 || МА-41, что связано с меньшим сопротивлением гомогенных мембран. Следует обратить внимание на среднее напряжение на парную камеру, которое почти вдвое выше для мембран МК-40 || МА-41 (таблица 4.8). Таким образом при достижении идентичных производственных показателей общие операционные затраты на концентрирование литий-содержащих растворов будут ниже при использовании мембран СХР-S || АХР-D.

Современные испарительные установки при производительности 0.1 – 2 м³/ч обладают энергопотреблением примерно 0.2 кВт×ч/л. Таким образом, чтобы довести аналогичный перерабатываемый раствор с концентрацией хлорида лития 19.6 г/л до полученной концентрации 80.7 г/л потребовалось бы около 150 Вт×ч, что значительно превосходит полученные 27.5 Вт×ч для МК-40|| МА-41 и примерно 12.0 Вт×ч СХР-S || АХР-D. С другой стороны, энергопотребление ЭД сильно возрастет при концентрировании до более высоких концентраций. В этом случае кажется целесообразным проводить

предварительное концентрирование ЭД с последующим термическим выпариванием полученного раствора до достижений концентраций по LiCl, типичных для стадии очистки и осаждения лития карбонатом натрия.

Таблица 4.8 – Сравнение характеристик ЭД концентрирования в гальваностатическом режиме при использовании пар мембран МК-40 || МА-41 и СХР-S || АХР-D для формирования трактов обессоливания и концентрирования

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	
Общая активная площадь анионообменных мембран, см ²	150.0	
Сила тока, А	1.1	
Среднее напряжение на парную камеру (t = 1ч), В	2.0	0.9
Выход по току, %	74.6	73.0
Удельные энергозатраты на парную камеру, кВт×ч/кг LiCl	1.7	0.8
Удельные энергозатраты на парную камеру, кВт×ч/моль LiCl	0.072	0.033
Энергопотребление, Вт×ч	27.5	12.4
Удельный поток через мембрану, моль Li ⁺ /(м ² ×ч)	10.2	10.0

4.4.2 Концентрирование техногенных растворов

По разным оценкам, около 66% мировых ресурсов лития сосредоточено в континентальных рассолах Южной Америки в так называемом Литиевом треугольнике [415]. Это регион Земли, который условно объединяет месторождения в Боливии, Чили и Аргентине. Наиболее ярким примером является Salar de Atacama в Чили площадью почти 3 тыс. км² со средней концентрацией лития 0.14% (максимальная из известных) [416].

Технология получения лития из континентальных рассолов в общем универсальна и строится на реагентном фракционном осаждении, несмотря на то, что состав рассолов конечно различается на разных солончаках по всему миру [192–194]. Обычно в разрабатываемых месторождениях рассолов концентрация лития не превышает нескольких десятков-сотен мг/л. При этом концентрации сосуществующих ионов значительны. Учитывая это, технология получения лития высокой чистоты начинается с концентрирования в открытых прудах, включающего фракционное осаждение сосуществующих компонентов [196,198]. В результате таких операций концентрация лития в рассоле возрастает, а отношение концентраций сосуществующих компонентов к концентрации лития снижается. Подобный процесс используется компанией SQM, Чили (www.sqm.com), которая является одним из мировых лидеров по производству лития.

Состав растворов резко меняется на протяжении всего процесса: от исходного рассола с содержанием лития 0,14% до конечного высококонцентрированного раствора хлорида лития. При этом концентрация лития на финальных этапах может достигать вплоть до 60 г/л (**таблица 4.9**).

Таблица 4.9 – Основные входные и финальные параметры процесса концентрирования лития в открытых прудах выпаривания

Стадия процесса	Ключевые компоненты	Типичная концентрация Li	Другие основные компоненты
Исходный рассол	Смешанный раствор, содержащий смесь солей	~1,400 -1,800 mg/L (0.014-0.18%)	Na, K, Mg, Ca, Cl, SO ₄ , B (высокое общее содержание растворенных твердых веществ >300 г/л)
Концентрированный рассол (промежуточный)	Раствор LiCl, содержащий примеси калия и натрия	Нет точных данных, постепенно увеличивается	Mg и Ca в основном кристаллизуются или выпадают в виде солей
Конечный раствор LiCl (транспортируется на завод)	Высококонцентрированный LiCl	~60,000 мг Li /л (~ 6% Li по массе)	Следовые примеси Na, K, B; минимальное количество двухвалентных ионов (Mg, Ca)

Однако процесс отличается существенной длительностью. В течение 12–24 месяцев солнечное излучение испаряет воду, концентрируя рассол и

последовательно осаждая различные соли [416]. Кроме того, производство сопряжено с перераспределением водных потоков, что существенно влияет на баланс воды в регионе [417,418]. В хлоридных рассолах Salar de Atacama, с умеренно высоким соотношением Mg/Li (немного более 6), в первых прудах происходит осаждение гипса ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) и галита (NaCl). В процессе концентрирования рассола в этих системах образуются и другие простые соли, такие как сильвин (KCl) и бишофит ($\text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), или двойные соли, такие как сильвинит ($\text{KCl} \times \text{NaCl}$) и калиевый карналлит ($\text{KCl MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) [419].

В процессе выпаривания постепенно получается рассол, содержащий более высокую концентрацию наиболее растворимых компонентов, таких как литий и бор (таблица 4.10). Концентрации сосуществующих трудно отделимых ионов калия и натрия существенно снижаются к моменту насыщения раствора литием. Помимо магния, бора, калия и натрия, этот рассол имеет низкое содержание кальция и сульфата, которые в любом случае необходимо удалить перед преобразованием в карбонат лития. С другой стороны, соли, последовательно осаждаемые в прудах, собираются и накапливаются в кучах для их окончательной утилизации, или они могут быть переработаны в другие процессы для получения других продуктов или побочных продуктов, таких как хлорид калия, борная кислота или сульфат калия, среди прочих.

Таблица 4.10 – Химический состав концентрированного и конечного рассола с высоким содержанием бора и лития [419]

Элемент, w, %	Li	Mg	Na	K	Ca	SO ₄	B	Cl
Предварительно обогащенный литием раствор, подаваемый на пруд выпаривания для концентрирования	1.0	0.24	–	–	–	–	–	5.5
Концентрат	6.0	1.4	0.08	0.02	0.033	0.02	0.8	35

Таким образом, хотя технология извлечения лития в открытых прудах-испарителях показала свою надежность, существует много проблем,

связанных с распределением водных ресурсов, а также применением реагентов, которые необходимо решать через разработку менее энерго- и ресурсоемких технологий.

Прямое извлечение лития из рассолов Salar de Atacama с использованием литий селективных сорбентов нацелено решить часть проблем. Как и в случае традиционной технологии, описанной выше, предлагаемая технология предполагает концентрирование литийсодержащего раствора до примерно 6% по литию. Для концентрирования предлагается использовать каскад УФ, НФ, ОО. Однако как отмечалось ранее, ЭД является более предпочтительным с экономической точки зрения, чем ОО, при концентрировании растворов, содержащих менее 7-10 г/л солей [411].

ЭД концентрирование литийсодержащих растворов проводилось с использованием лабораторного электродиализатора, укомплектованного пятью парными камерами, аналогичного по конструкции тому, что представлен в предыдущем подразделе. В тракт дилюата подавался раствор, содержащий 10 г/л Li^+ и 2.4 г/л Mg^{2+} согласно их концентрациям в обогащенном литием растворе, подаваемом на пруд выпаривания для концентрирования (таблица 4.10), а в тракт концентрата – раствор, содержащий 10 г/л Li^+ . Скорость циркуляции растворов составляла 30 л/ч. ЭД проводился в гальваностатическом режиме при постоянной силе тока 1.7 А, что составляло половину экспериментальной и теоретической предельной силы тока по литию. Концентрирование проводилось до достижения в тракте концентрата концентрации по литию 6%, аналогичной финальной концентрации лития, получаемой в прудах выпаривания.

В таблице 4.11 представлены результаты ЭД концентрирования, проведенного с использованием мембран CSE||ASE и CXP-S||AXP-D. Полученные результаты согласуются с полученными в случае концентрирования элюатов (подраздел 4.4.1) и литературными данными [92], что свидетельствует об актуальности внедрения ЭД концентрирования в процессы переработки литийсодержащих рассолов. При ЭД концентрировании литийсодержащего раствора от 7.8 г /л до 87 г/л LiCl операционные затраты по оценке авторов составляли около 0.5 \$США/кг LiCl

[92], что адекватно согласуется с полученными в ходе исследования результатами. Оцененные операционные затраты – 0.4-0.8 \$США/кг LiCl в зависимости от выбранного комплекта мембран и состава раствора.

Таблица 4.11 – Сравнение характеристик ЭД концентрирования при использовании CSE||ASE и CXP-S||AXP-D для формирования трактов обессоливания и концентрирования

Измеряемые параметры	CSE ASE	CXP-S AXP-D
Габариты, Д×Ш×В, см	10×8×14	
Толщина рамки, мм	2.0	
Число парных камер, шт.	5	
Общая активная площадь катионообменных мембран, см ²	150.0	
Общая активная площадь анионообменных мембран, см ²	150.0	
Сила тока, А	1.7	
Среднее напряжение на парную камеру (t = 1ч), В	1.0	1.2
Удельные энергозатраты, кВт×ч/моль LiCl	0.035	0.042
Выход по току, %	76.7	78.3
Производительность по Li ⁺ , моль/(м ² ×ч)	17.5	17.7

Заключение к главе 4

В настоящей главе проведено систематическое исследование коммерческих мКОМ и их применения в процессах С-ЭД для разделения одно- и многозарядных катионов применительно к задаче извлечения лития из природных рассолов. Полученные результаты позволяют сформулировать следующие основные выводы.

Исследование структурных, транспортных и электрохимических характеристик мембран CIMS, CSE, CSO и CXP-S показало, что их селективность к переносу однозарядных катионов определяется совокупностью факторов – наличием заряженного поверхностного слоя, размером пор и энергией гидратации переносимых ионов. Установлено, что мембраны CXP-S и CIMS обладают наиболее благоприятным сочетанием

транспортных и электрохимических характеристик, что и обусловило их выбор для последующих испытаний, тогда как мембрана CSO продемонстрировала признаки нестабильности селективного слоя.

Применение С-ЭД непосредственно к переработке имитата многокомпонентного природного рассола подтвердило принципиальную работоспособность метода, однако выявило существенное ограничение: селективность разделения $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ и $\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}$ закономерно снижается с ростом плотности тока, что связано со сменой лимитирующей стадии переноса от селективного слоя мембраны к ДС раствора. Показано, что компромисс между селективностью и производительностью процесса достигается в диапазоне плотностей тока 0.5-0.6 от предельной по литию, где коэффициент селективности достигает приемлемых значений при умеренных энергозатратах. На основе полученных данных предложена комбинированная схема, объединяющая С-ЭД, ионный обмен, БПЭД и ЭБМ, для получения гидроксида лития высокой чистоты из природных рассолов.

Показано, что эффективность С-ЭД существенно возрастает при переходе от прямой переработки рассола к переработке предварительно обогащённых литием элюатов литий-селективных сорбентов, поскольку в них снижены отношения $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ и $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+$, а концентрация лития на порядок выше. На примере элюата сорбента на основе марганца продемонстрировано, что С-ЭД позволяет снизить содержание кальция и магния до 17% при селективности разделения 2-3, обеспечивая высокий уровень чистоты продукта, достаточный для получения карбоната лития технического, но не аккумуляторного качества. Таким образом, сочетание литий-селективной сорбции и С-ЭД представляет собой перспективную двухстадийную схему, требующую, однако, дополнительной стадии доочистки для достижения аккумуляторного качества продукта.

Исследование ЭД концентрирования литийсодержащих растворов (элюатов сорбентов и техногенных растворов, аналогичных получаемым при выпаривании рассолов) показало, что использование гомогенных МИОМ СХР-S||АХР-D обеспечивает более низкое энергопотребление (примерно в два раза) по сравнению с парой МК-40||МА-41 при сопоставимых выходах по току и

производительности. Показано, что ЭД-концентрирование до умеренных концентраций LiCl (60-90 г/л) требует существенно меньших энергозатрат, чем традиционное термическое выпаривание, а полученные оценки операционных затрат (0.4-0.8 \$США/кг LiCl) согласуются с литературными данными. Это подтверждает целесообразность применения ЭД в качестве стадии предварительного концентрирования перед последующим термическим упариванием, особенно для регионов, где применение прудов-испарителей невозможно по природно-климатическим условиям, включая литиеносные регионы России.

В целом результаты, представленные в главе 4, демонстрируют, что комбинирование С-ЭД с литий-селективной сорбцией и ЭД концентрированием формирует технологически и экономически обоснованную платформу для переработки природных литийсодержащих рассолов различного состава. Установленные взаимосвязи между структурой и транспортными характеристиками МИОМ, а также предложенные подходы к оптимизации режимов С-ЭД создают основу для дальнейшей разработки отечественной мембранно-сорбционной технологии извлечения лития, адаптированной к составу российских рассолов.

5 Осадкообразование при электродиализном концентрировании

Как отмечалось в главе 1, ЭД концентрирование природных и техногенных растворов сопряжено с риском осадкообразования труднорастворимых солей на поверхности и в объеме ИОМ, что приводит к росту их сопротивления, снижению проницаемости, сокращению срока службы и увеличению эксплуатационных затрат. Особую сложность представляет переработка многокомпонентных растворов, содержащих многозарядные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ и др.), поскольку каталитическая генерация H^+ и OH^- ионов на границе АОМ/обессоленный раствор создает в КК локальные условия (высокие значения pH, повышенная концентрация реагирующих ионов), способствующие интенсивному осадкообразованию.

Известно, что интенсивность каталитической генерации H^+ , OH^- ионов определяется химической природой фиксированных групп АОМ: четвертичные аминогруппы обладают практически нулевой каталитической активностью, тогда как вторичные, третичные и первичные аминогруппы, образуемые в том числе в результате деградации четвертичных групп при эксплуатации мембран в интенсивных токовых режимах, значительно ускоряют эту реакцию. Это создает предпосылки для разработки способов модификации коммерческих АОМ, направленных на восстановление и стабилизацию доли четвертичных аминогруппы на их поверхности, что должно способствовать подавлению каталитической генерации ионов и, как следствие, снижению скорости осадкообразования.

В настоящей главе представлены результаты исследования кинетики и механизмов осадкообразования на АОМ в КК электродиализатора, а также разработанных способов модификации коммерческих мембран бифункциональными полиэлектролитами на основе ДАДМАХ. Рассмотрено влияние компонентного состава перерабатываемых растворов на характер и локализацию осадка, предложена методика регистрации кинетики осадкообразования на ранних стадиях процесса, а также исследованы электрохимические характеристики и стабильность свойств мембран,

модифицированных различными способами, включая модификацию непосредственно внутри электродиализатора. Эффективность разработанных подходов оценена при переработке модельных растворов, имитирующих состав природных рассолов, попутно добываемых на газонефтяных месторождениях.

5.1 Причины осадкообразования в электродиализных модулях и способы борьбы с ним

ЭД успешно применяется для извлечения ценных компонентов из шахтных, пластовых и морских вод. В данном случае целесообразно использовать частные виды ЭД – С-ЭД и метатезисный ЭД, которые позволяют избежать осаждения на мембранах труднорастворимых солей, таких как CaCO_3 , CaSO_4 и BaSO_4 , почти всегда присутствующих в солоноватых водах в концентрациях близких к пределу растворимости.

Согласно некоторым оценкам [420], осадкообразование карбоната и сульфата кальция в электро- и баромембранных устройствах является наиболее изученным. Однако в случае использования ЭД есть риск образования и других труднорастворимых солей – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [421]. При переработке растворов с высоким содержанием Ca^{2+} и Mg^{2+} осадкообразование особенно интенсивно протекает в КК, где ионные концентрации компонентов малорастворимых соединений достигают пороговых значений растворимости, а в результате каталитической реакции генерации H^+ и OH^- ионов с участием фиксированных групп АОМ (далее – каталитическая генерация H^+ , OH^- -ионов) значение рН концентрированного раствора становится высоким. Осадок в концентрате образуется как на КОМ [422], поставляющей в эту камеру H^+ ионы, так и на АОМ [414,421], генерирующей ионы OH^- .

Однако в недавних работах [268] было показано, что при ЭД переработке сложных по составу растворов образование осадка происходит не только в КК, но и в КО. При этом ионы H^+ , генерируемые на АОМ, создают «протонный барьер», предотвращающий осаждение минералов на ее

поверхности. Хотя осадкообразование в КО протекает менее интенсивно, чем в КК [422], его влияние на электрохимические характеристики КОМ может быть значительным. Доля проводящей поверхности снижается из-за ее экранирования осадком, что может приводить как к снижению, так и к увеличению предельной плотности тока [423].

В долгосрочной перспективе осадкообразование внутри и на поверхности мембран приводит к снижению их проницаемости, сокращает срок службы, а также увеличивает энергопотребление и стоимость конечного продукта, главным образом за счет операций промывки электродиализатора и необходимости замены мембран. В промышленном ЭД для предотвращения образования осадков перерабатываемые растворы предварительно избавляют от многозарядных ионов [130], вводят комплексообразователи и ингибиторы осадкообразования (антискалянты) непосредственно в процессе переработки или на стадиях подготовки растворов [424,425]. Однако дозируемые химические вещества неизбежно увеличивают эксплуатационные расходы и сорбируются на мембранах, вызывая их отравление.

Известно, что при ЭД переработке разбавленных растворов применение сверхпредельных токовых режимов позволяет увеличить массоперенос ионов соли (глава 2). Причем стимулирование электроконвекции способствует значительному увеличению массопереноса. Интенсивная каталитическая генерация H^+ , OH^- ионов с участием фиксированных групп на поверхности мембран, напротив, снижает выходы по току вследствие (а) переноса протонов и ионов гидроксила через ИОМ, (б) ухудшения условий для развития электроконвекции. Протоны или ионы гидроксила входят в качестве коионов в область пространственного заряда обедненного раствора вблизи, соответственно, АОМ или КОМ и уменьшают плотность пространственного заряда [253], величина которого во многом определяет степень развития электроконвекции Рубинштейна-Зальцмана [226,294]. Таким образом, чтобы увеличить сверхпредельный перенос ионов соли, необходимо подавить каталитическую генерацию H^+ , OH^- -ионов.

Пути решения этой проблемы во многом предопределяются проведенными ранее исследованиями [354,361], которые позволили

установить ряд каталитической активности фиксированных групп по отношению к реакции диссоциации воды, протекающей по механизму их протонирования–депротонирования. Согласно этим исследованиям четвертичные аминогруппы обладают практически нулевой каталитической активностью, в то время как присутствие на поверхности АОМ третичных, вторичных и первичных аминогрупп в значительной мере ускоряет генерацию H^+ , OH^- ионов в сверхпредельных токовых режимах.

Известно, что эксплуатация в интенсивных токовых режимах АОМ, которые изначально содержат только четвертичные аминогруппы, приводит к их обогащению третичными, вторичными и первичными аминогруппами. Причиной изменения химической природы фиксированных групп являются термогидролиз аминогрупп и реакции, протекающие по механизмам Гоффмана и Стивенса, которым способствует разогрев границы АОМ/обедненный раствор и высокие локальные значения рН в слое мембраны, прилегающем к этой границе [426]. В наибольшей мере такой деградации подвержены фиксированные группы типа $-N^+(CH_3)_3$, которые являются наиболее распространенными в АОМ вследствие простоты их ввода в ионообменную матрицу [205,427]. Заметим, что те же реакции (но с меньшей интенсивностью) могут протекать во время длительного хранения и при транспортировке мембран [427]. Поэтому практически все АОМ, которые позиционируются производителями как содержащие только четвертичные аминогруппы, содержат некоторое количество слабоосновных аминогрупп, и эти группы инициируют описанный выше процесс деградации четвертичных аминогрупп.

В последние годы в борьбе с осадкообразованием при ЭД значительное внимание сосредоточено на применении режимов пульсирующего ЭП, что позволяет снизить концентрационную поляризацию [267,428–430] и, как следствие, уменьшить скорость генерации ионов H^+ и OH^- на границе мембрана/обедненный раствор.

Ранее в литературе отмечалось [268,431], что при осадкообразовании в электромембранных системах наблюдается не только закономерное увеличение электрического сопротивления мембран, но и увеличение периода

и амплитуды осцилляций скачка потенциала на конкретной мембране (электроды сравнения подводятся с обеих сторон исследуемой мембраны). Однако подобные осцилляции также могут быть свидетельством развития электроконвекции, вызванной электрической и/или геометрической неоднородностями поверхности мембран [225,226] или влиянием природы электролита (степени гидратации противоиона) [219].

В ряде исследований предприняты попытки модифицировать поверхность коммерческих АОМ полимерами, содержащими четвертичные аминогруппы, которые бидентантно связаны с органическим (зачастую, алкильным) радикалом. Среди них – полимеры на основе пДАДМАХ, которые продемонстрировали высокую эффективность в подавлении каталитической генерации H^+ , OH^- ионов при эксплуатации модифицированных мембран в постоянном ЭП [432–434]. Кроме того, было показано, что такая модификация поверхности АОМ гарантирует устойчивость к обрастанию загрязняющими веществами [435], способствует увеличению селективности мембран к однозарядным ионам при осуществлении модификации методом «layer-by-layer» [436], позволяет восстановить потери обменной емкости при объемной модификации АОМ, эксплуатировавшихся в интенсивных токовых режимах [218]. Кроме того, низкая токсичность некоторых сополимеров на основе пДАДМАХ увеличивает их привлекательность в качестве модификаторов АОМ, используемых в ЭД процессах.

Вместе с тем, вопрос о стабильности свойств АОМ, модифицированных таким образом, пока остается открытым. В этой главе представлены результаты исследования свойств АОМ, модифицированных различными разработанными способами с использованием сополимеров на основе ДАДМАХ. Полученные результаты позволяют выявить пути повышения эффективности ЭД в сверхпредельных токовых режимах путем подавления способности АОМ к генерации H^+/OH^- ионов

5.2 Исследование интенсивности осадкообразования в камере концентрирования

5.2.1 Влияние компонентного состава перерабатываемых растворов

Скорость осадкообразования на поверхности ИОМ сильно зависит от компонентного состава перерабатываемого раствора и его значения pH, которое меняется в процессе ЭД переработки. Основным источником H^+/OH^- ионов в электромембранной системе в сверхпредельных токовых режимах является каталитическая реакция, протекающая с участием фиксированных групп ИОМ на межфазной границе со стороны КО. Скорость образования ионов H^+/OH^- на АОМ, содержащей аминогруппы, выше, чем на сульфокислотной КОМ.

При включение электрического тока положительно заряженные катионы (K^+) мигрируют через КОМ к катоду, а отрицательно заряженные анионы (A^-) – через АОМ к аноду (**рисунок 5.1**).

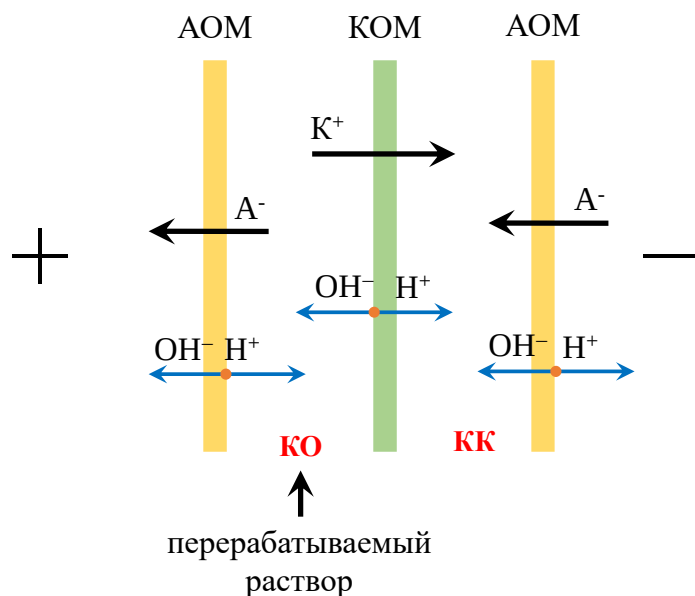


Рисунок 5.1 – Схематическое представление электродиализного разделения и генерации H^+/OH^- ионов в камерах обессоливания и концентрирования

При чередовании монополярных КОМ и АОМ в многосекционных аппаратах раствор в КО подкисляется, а в КК подщелачивается. Концентрация ионов возрастает в КК с течением времени, где раствор подщелачивается, и при переработке многокомпонентных растворов, содержащих многозарядные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , CO_3^{2-} и т.д.), возрастает риск осадкообразования.

В работе [414] в качестве раствора-имитата аналогичного по составу природным рассолам (пластовым водам), попутно добываемым на газонефтяных месторождениях Ангара-Ленского бассейна, нами использовались поочередно две смеси, химический состав которых представлен в **таблице 5.1**.

Таблица 5.1 – Состав перерабатываемых имитатов

Ион	Природный рассол	Имитат 1	Имитат 2
Li^+	0.5 г/л	0.25 г/л	0.25 г/л
Na^+	2.3 г/л	1.2 г/л	1.2 г/л
K^+	5.0 г/л	2.5 г/л	2.5 г/л
Ca^{2+}	150.0 г/л	1.5 г/л	2.0 г/л
Mg^{2+}	30.0 г/л	0.3 г/л	–
HCO_3^-	0.18 г/л	4.3 мг/л	34 мг/л
Cl^-	420.0 г/л	8.9 г/л	8.9 г/л
Общее солесодержание	608.0 г/л	14.6 г/л	14.8 г/л
pH	2 – 4.5	3.9	3.9

Выбор состава перерабатываемых растворов-имитатов обусловлен интересом к извлечению лития. Особенно большим содержанием лития (до 0.5 г/л) характеризуются пластовые рассолы Знаменского газового месторождения, Иркутская область. По результатам анализа проб воды из этого района методом АЭС с ИСП установлен состав рассола, представленный в **таблице 5.1**, что согласуется с литературными данными [437]. Кроме того, известно, что природные воды из этого района могут содержать до 0.18 г/л HCO_3^- и до 420 г/л Cl^- , а общая минерализация может достигать 600 г/л.

Переработка подобных природных вод методом ЭД обычно проводится после их подготовки методами гидрометаллургии и/или баромембранными методами (ОО, НФ и т.д.), которые позволяют снизить концентрацию Ca^{2+} и Mg^{2+} более чем на 98 %. Однако в случае использования баромембранных методов, например, НФ, содержание однозарядных ионов также может снижаться до 40-50 % [130]. В соответствии с этим подобран состав раствора-имитата 1. Имитат 2 отличается отсутствием ионов магния, увеличенной концентрацией ионов кальция, и большой концентрацией гидрокарбонат ионов, в связи с тем, что природные рассолы обладают большим многообразием состава. Причины выбора состава имитата 2 следуют из результатов испытания МА-41П в имитате 1 и обсуждаются далее.

На **рисунке 5.2** представлена ХП мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 в сверхпредельном токовом режиме при $1.25 i_{\text{lim}}$ (где i_{lim} – предельная плотность тока, определенная по ВАХ).

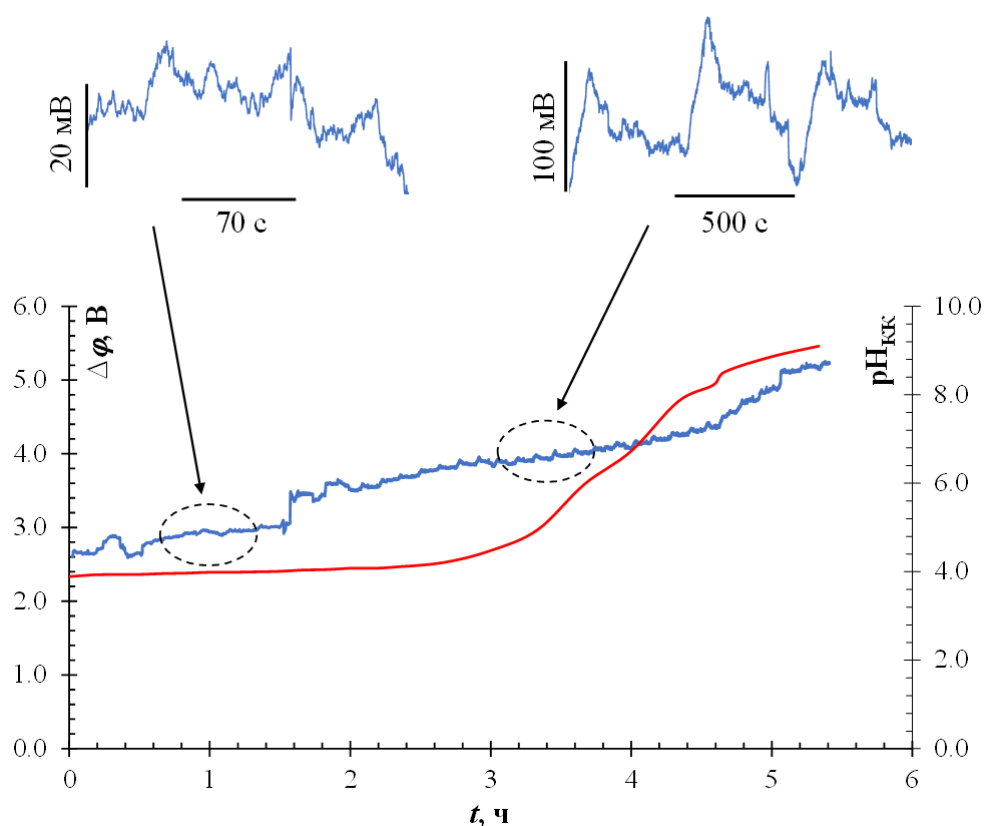
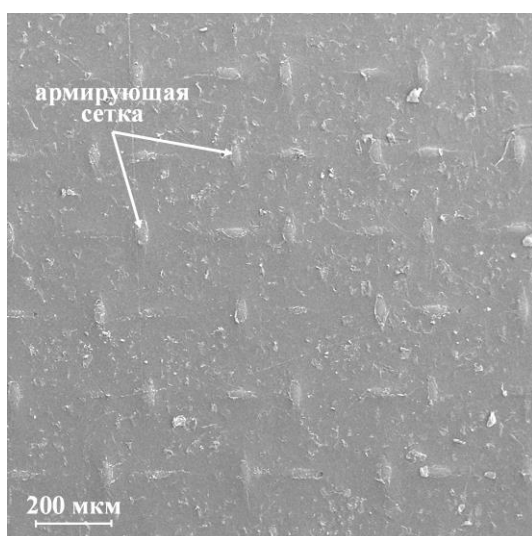
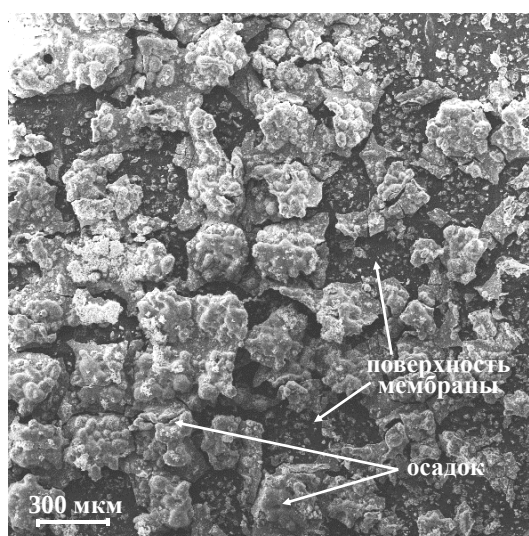


Рисунок 5.2 – Хронопотенциограмма мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 при $1.25 i_{\text{lim}}$ (синяя линия) и изменение pH в камере концентрирования (красная линия)

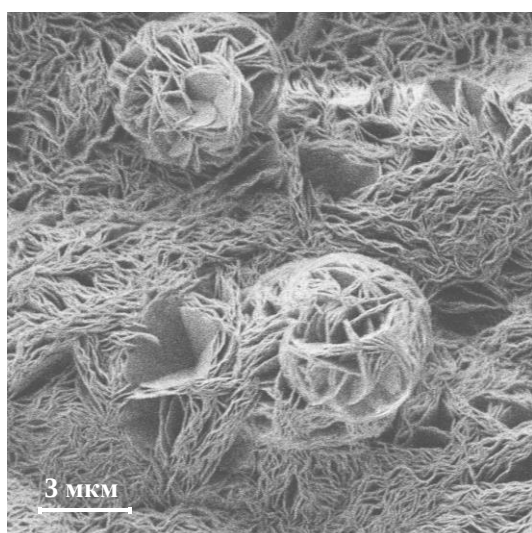
Следует заметить, что в рамках исследования [414] намеренно использовались сверхпредельные токовые режимы при эксплуатации мембран в растворах-имитатах, чтобы ускорить процесс осадкообразования. В промышленности обычно используются более мягкие условия ЭД для снижения энергозатрат и избегания нежелательных процессов. Как было показано ранее, при данной плотности тока на мембране МА-41П уже активно протекает реакция генерации H^+/OH^- ионов. Процесс концентрирования остановлен спустя почти 6 часов, т.к. вся поверхность мембраны МА-41П, обращенная в КК, была покрыта осадком (рисунки 5.3 а,б).



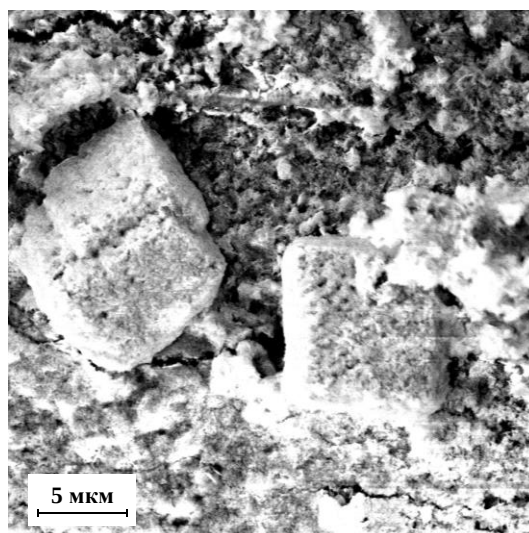
а)



б)



в)



г)

Рисунок 5.3 – РЭМ-изображение поверхности мембраны МА-41П (а) и слоя осадка на поверхности мембраны спустя 5.5 ч электродиализной переработки имитата 1 (б), а также укрупненные изображения морфологии осадка, содержащего Mg (в) и Ca (г)

Сопротивление мембраны МА-41П растет практически сразу после включения тока. На ХП наблюдаются осцилляции скачка потенциала, $\Delta\phi$, период и амплитуда которых меняется после 2 часов эксплуатации мембраны. В первый час амплитуда осцилляций в среднем не превышает 5 мВ. Ранее в литературе отмечалось, что к подобным осцилляциям $\Delta\phi$ приводит развитие равновесной электроконвекции, протекание которой в данном случае обусловлено неоднородностями на поверхности исследуемой мембраны МА-41П [218].

Затем амплитуда осцилляций возрастает до 50 мВ; регистрируется повторяющийся период колебаний $\Delta\phi$, составляющий примерно 430 с. При этом небольшие осцилляции до 5 мВ после 2 часов также присутствуют на ХП, что характеризует совместное протекание электроконвекции и осадкообразования. Это означает, что электроконвективные вихри не исчезают даже после образования отложений на поверхности мембраны, что указывает на то, что область пространственного заряда все еще остается протяженной. Схожие результаты были получены в работе [431] во время осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на гомогенной КОМ Nafion 117. Было установлено, что развитие электроконвекции приводит к подавлению каталитической генерации H^+ и OH^- , что в конечном счете ведет к образованию пористого слоя осадка. Однако из литературы известно, что кинетика осадкообразования на гетерогенных и гомогенных мембранах существенно отличается [438]. К тому же, генерация H^+/OH^- ионов на АОМ МА-41П протекает намного интенсивнее, чем на КОМ Nafion 117.

Установлено, что в случае МА-41П при переработке имитата 1 значение pH раствора в КК не изменяется в первые 3 часа, несмотря на высокую каталитическую активность вторичных и третичных аминогрупп МА-41П [352]. Ионы OH^- , образовавшиеся на межфазной границе МА-41П со стороны КО, проходят через нее в КК (рисунк 5.1), где встречаются с катионами кальция и магния, которые движутся в сторону АОМ к катоду. Большая часть OH^- ионов расходуется в реакциях осадкообразования. При этом, судя по значениям pH концентрированного раствора в первые 3 часа, часть из них

принимает участие в реакции нейтрализации, вступая во взаимодействие с H^+ ионами, поступающими от КОМ.

После эксплуатации в течение 5.5 часов на поверхности мембраны обнаружен слой осадка (**рисунок 5.3**), морфология и элементный состав которого установлены методом РЭМ с энергодисперсионным анализом.

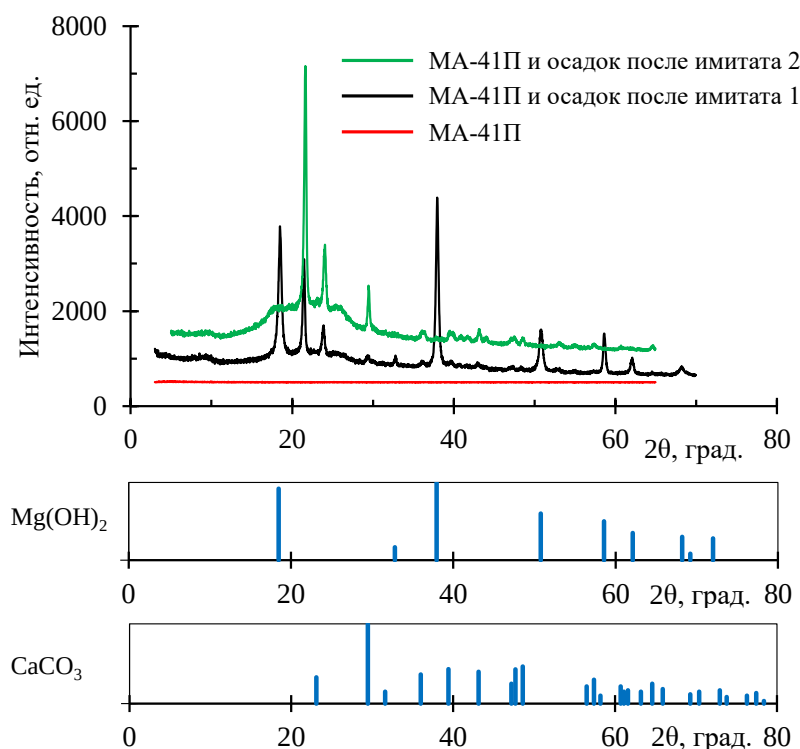
Анализ солеотложений показал, что в их структуре в основном присутствует Mg (**рисунок 5.3в**). Также на поверхности встречаются участки с осадками кубической формы (**рисунок 5.3г**), элементный состав которых представлен совокупностью O, C, Mg и Ca; Cl присутствует в качестве второстепенного элемента, относительное процентное содержание которого не превышает 1.0 % (**таблица 5.2**).

Таблица 5.2 – Результаты элементного анализа (%) кристаллов осадка, образовавшихся на поверхности МА-41П

Элемент	Относительное процентное содержание, %
O	51.1
C	26.4
Mg	12.1
Ca	9.8
Cl	0.7

Результаты элементного анализа, форма образовавшихся отложений, а также результаты рентгенофазового анализа (**рисунок 5.4**) позволяют заключить, что после эксплуатации мембраны МА-41П в имитате 1 на ее поверхности образуется $Mg(OH)_2$ с небольшим содержанием кубических кристаллов $CaCO_3$.

Из анализа ионных равновесий, полученных в виде диаграммы (**рисунок 5.5**) с использованием программного комплекса Medusa/Hydra, можно заключить, что при переработке имитата 1 нерастворимый $CaCO_3(s)$ образуется при $pH > 8.0$, а $Mg(OH)_2(s)$ – при $pH > 9.5$. Для расчетов использовали значения констант равновесия из встроенной базы данных.



Штрих-диаграммы соответствуют $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (брусит) и CaCO_3 (кальцит).
Рисунок 5.4 – Дифрактограммы мембраны МА-41П, а также ее поверхности с осадками после эксплуатации в имитате 1 и в имитате 2

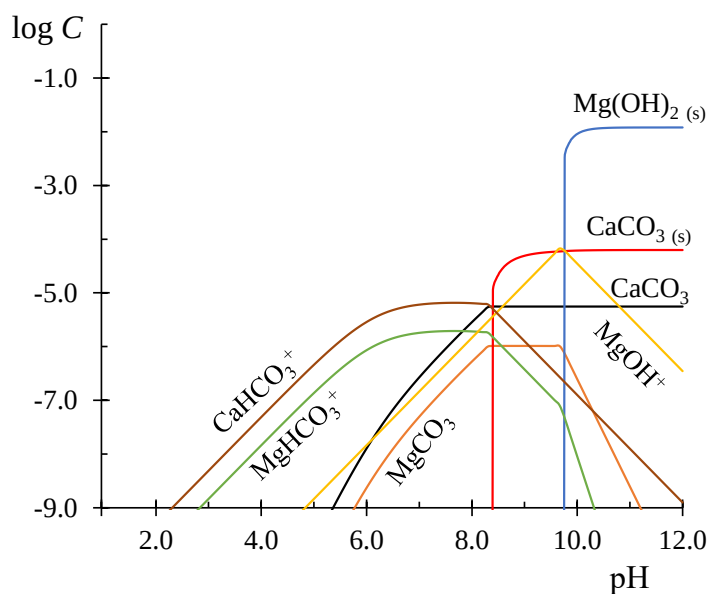


Рисунок 5.5 – Диаграмма равновесий соединений кальция и магния в растворе-имитате 1

Такие высокие значения pH в КК достигаются у поверхности АОМ практически сразу после включения тока в результате реакции генерации H^+/OH^- ионов несмотря на то, что на выходе из КК pH остается равным 3.9. У поверхности мембраны МА-41П в КК формируется реакционный слой

(область у поверхности АОМ, где ионов OH^- больше, чем H^+), в котором концентрация ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} выше, чем у поверхности соседней КОМ. Карбонат-ионы определяют границу этого реакционного слоя. После того как количество карбонат-ионов уменьшается у межфазной границы МА-41П вследствие образования осадка, граница продвигается вглубь КК к поверхности соседней КОМ.

Существенная задержка подщелачивания концентрированного раствора во времени и последующий резкий рост pH (**рисунок 5.2**) также определяются наличием карбонатов в растворе, которые на разном расстоянии от АОМ МА-41П после включения электрического тока образуют слои внутри реакционного слоя, в которых формируются и преобладают бикарбонатная или карбонатная буферные системы в зависимости от расстояния от АОМ. Пока концентрация гидрокарбонат/карбонат ионов не снизится до критического значения в результате осадкообразования эти слои будут компенсировать OH^-/H^+ , поступающие в концентрат вследствие каталитической реакции на КОМ и АОМ, а значение pH будет мало изменяться.

Исходя из расчетов, нерастворимый CaCO_3 должен формироваться раньше других малорастворимых соединений и его количество должно быть достаточно большим внутри и на поверхности мембраны. В работе Э.М. Акберовой и соавт. [421] было установлено, что при ЭД переработке природных вод Аральского региона осадок CaCO_3 образуется преимущественно внутри МА-40, при этом ее поверхность покрывается слоем труднорастворимых солей, в котором преобладает $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Таким образом, как и в исследованном случае, CaCO_3 практически не обнаруживается на поверхности АОМ.

Анализ литературы позволяет заключить, что это связано с ингибированием образования CaCO_3 в присутствии ионов Mg^{2+} в перерабатываемом растворе [422]. Ионы Mg^{2+} сорбируются на поверхности образовавшихся кристаллов CaCO_3 и встраиваются в его кристаллическую решетку, повышая растворимость. Таким образом, чем больше ионов Mg^{2+} в

перерабатываемом растворе, тем больше ионов Mg^{2+} обнаруживается на поверхности мембраны в составе $Mg(OH)_2$.

На **рисунке 5.3г** можно заметить, как аморфный $Mg(OH)_2$ покрывает часть $CaCO_3$ кубической формы. Высокая пористость слоя аморфного осадка $Mg(OH)_2$ на поверхности мембраны МА-41П (**рисунок 5.3в**) делает ее доступной для переноса ионов. Это приводит к плавному увеличению сопротивления мембраны (**рисунок 5.2**) на ранних стадиях осадкообразования вплоть до зарастания всей поверхности мембраны, затрудняя определение момента для начала ее промывки и регенерации.

Для определения влияния ионов Mg^{2+} на кинетику осадкообразования на поверхности АОМ МА-41П в КК были проведены измерения ХП данной мембраны в растворе-имитате 2 (ионы Mg^{2+} отсутствуют) при том же значении задаваемого тока, равного $1.25 i_{lim}$ (**рисунок 5.6**).

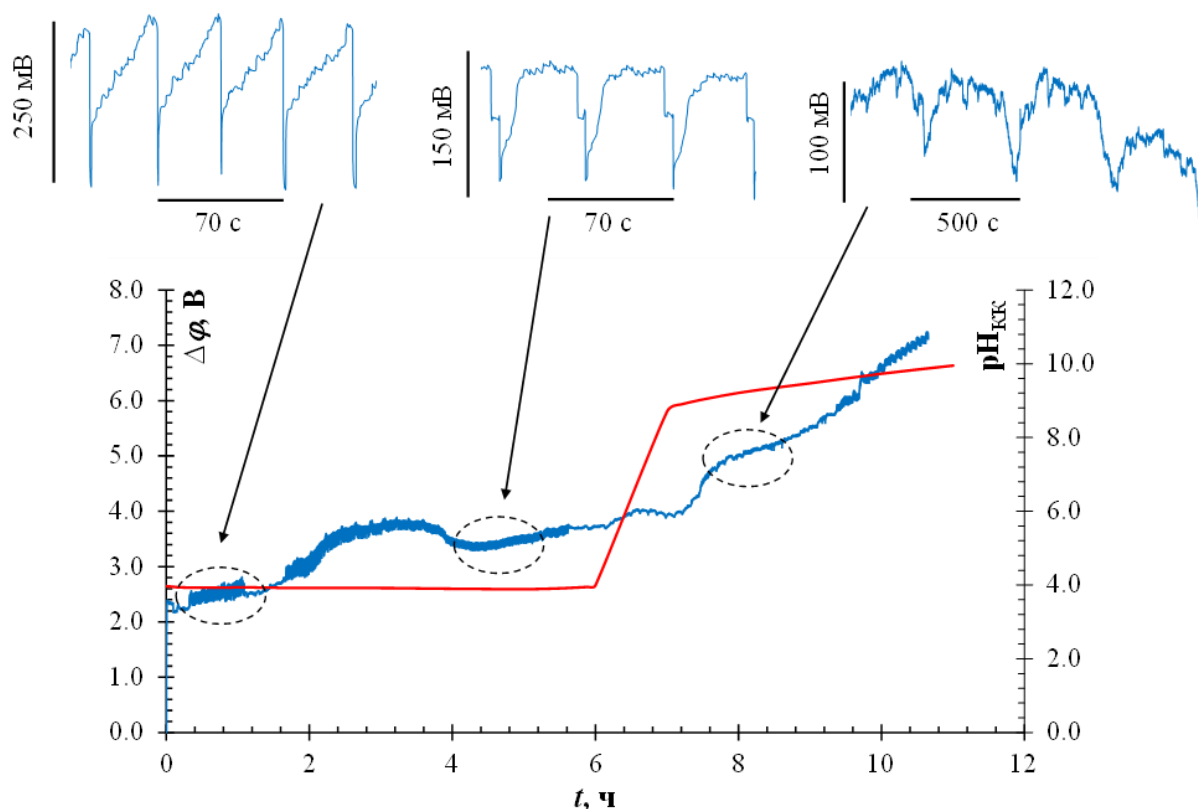
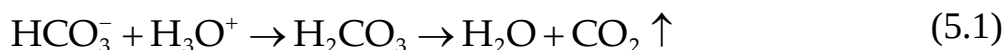


Рисунок 5.6 – Хронопотенциограмма мембраны МА-41П в растворе-имитате 2 при $1.25 i_{lim}$ (синяя линия) и изменение рН в камере концентрирования (красная линия)

В отличие от характеристик мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 (рисунки 5.2), в растворе-имитате 2 (рисунки 5.6) сопротивление мембраны растет более резко в первые 3 часа эксплуатации. На ХП регистрируются участки увеличения периода и амплитуды колебаний $\Delta\varphi$. При этом рН концентрированного раствора остается стабильным (около 3.9, как задавалось в имитате) до 6 часов эксплуатации, хотя в данной камере нарушается углекислотное равновесие (уравнения 5.1 и 5.2), как и в случае переработки имитата 1. Первая реакция (уравнение 5.1) протекает вблизи КОМ, а вторая – вблизи АОМ (уравнение 5.2). Образовавшиеся карбонат-ионы вступают во взаимодействие с кальцием, концентрация которого высока у АОМ (уравнение 5.3), образуя плотный осадок на ее поверхности. Это практически сразу приводит к увеличению периода и амплитуды колебаний $\Delta\varphi$ на ХП (рисунки 5.6). Амплитуда осцилляций превышает 100 мВ, а период составляет 30-35 с.



Пока в растворе достаточное количество карбонат-ионов буферная емкость реакционного слоя контролирует значение рН концентрата. После первого участка осцилляций амплитуда колебаний $\Delta\varphi$ снижается. Вероятно, это связано с уменьшением концентрации карбонат-ионов в реакционном слое у поверхности АОМ. Затем граница реакционного слоя сдвигается, карбонат кальция снова начинает осаждаться на поверхности АОМ. Регистрируется второй участок увеличения периода и амплитуды колебаний $\Delta\varphi$. Амплитуда осцилляций снижается до 50-60 мВ, при этом период осцилляций увеличивается в 1.5 раза по сравнению с первым участком. На ХП также регистрируются небольшие осцилляции с амплитудой до 5-10 мВ, характерные для электроконвекции. Уменьшение амплитуды и увеличение периода осцилляций $\Delta\varphi$ связаны со смыванием части осадка потоком циркулирующего раствора. Часть осадка обнаруживается в гидравлической

системе установки. Наличие этих участков на ХП может быть сигналом для начала процедуры регенерации мембран.

Спустя 6 часов, когда концентрация карбонат ионов достигает минимального значения вследствие протекания реакций (уравнения 5.1-5.3), буферная емкость реакционного слоя снижается и рН концентрированного раствора начинает резко расти. Амплитуда осцилляций снижается еще больше, а период возрастает до 400-450 с. Их значения становятся сопоставимыми со значениями аналогичных параметров в конце эксперимента при переработке имитата 1. Это говорит о стабилизации толщины слоя осадка на поверхности МА-41 в условиях прокачивания раствора.

Осадок на поверхности МА-41П становится заметен через рамку электродиализатора, выполненную из оргстекла, только спустя 11 ч эксплуатации. Анализ морфологии, элементного и химического состава осадка подтвердил, что он состоит из CaCO_3 (рисунок 5.4).

Таким образом присутствие карбонатов в имитатах приводит к тому, что раствор в КК ЭД в сверхпредельном токовом режиме не подщелачивается с первых минут процесса, как это происходит в бинарных электролитах. Карбонаты на разном расстоянии от поверхности АОМ МА-41П после включения электрического тока образуют слои внутри реакционного слоя, в которых формируются и преобладают бикарбонатная или карбонатная буферные системы. Пока концентрация гидрокарбонат/карбонат ионов не снизится до критического значения в результате осадкообразования эти слои будут компенсировать OH^-/H^+ , поступающие в концентрат вследствие каталитической реакции на КОМ и АОМ, а значение рН будет изменяться мало. При уменьшении концентрации карбонат-ионов в растворе граница реакционного слоя смещается вглубь КК в сторону КОМ, что приводит к резкому увеличению значения рН концентрата. Это, как и увеличение периода и амплитуды колебаний скачка потенциала на ХП, может служить сигналом для принятия мер по промывке и регенерации ИОМ.

5.2.2 Исследование кинетики осадкообразования на ранних стадиях

Показано, что на ХП АОМ при переработке имитатов природных растворов наблюдаются осцилляции скачка потенциала, $\Delta\phi$. Как отмечалось выше, они являются следствием ранних стадий роста кристаллов на поверхности мембран, которые спустя какое-то время эксплуатации становятся видимы. Однако, такие же осцилляции $\Delta\phi$ наблюдались в других работах [261,439] в растворах NaCl и индивидуальных растворах CaCl₂ и MgCl₂ в условиях, когда не происходит образования осадка, что связано с развитием равновесной электроконвекции, вызванной электрической и/или геометрической неоднородностями поверхности мембран. Таким образом, сложно разграничить вклад одного или другого явления в наблюдаемые осцилляции $\Delta\phi$.

Для установления корреляции кинетика осадкообразования на ранних стадиях изучена методом микроскопической визуализации поверхности АОМ, обращенной в КК. Для визуализации разработана и изготовлена лабораторная ЭД ячейка [353], которая позволяет проводить измерения электрохимических характеристик с одновременной визуализацией поверхности АОМ.

Ранее подобная методика использовалась в работе Oren et al. [263,266]. Методика, основанная на параллельной регистрации оптических образов и электрохимических параметров (потенциал мембраны, поток ионов), с последующим анализом поперечных срезов методом РЭМ/ЭДС, позволила установить, что локализация осадка определяется структурой мембраны. Гомогенные мембраны накапливают осадок на поверхности: обратимо, легко очищаются. Гетерогенные мембраны накапливают осадок внутри матрицы необратимо, что ведет к снижению потока. Oren et al. [266] продемонстрировали, что оптическая визуализация обнаруживает кристаллические центры осадка раньше, чем наблюдается заметное снижение потока ионов.

На **рисунке 5.7** показана ХП мембраны МА-41П и кадры визуализации кинетики осадкообразования. В отличие от ЭД ячейки, использованной ранее при измерении электрохимических характеристик ИОМ, ячейка для

визуализации подключена к гидравлической системе в проточном режиме, а не в циркуляционном. Для ускорения процесса осадкообразования задавался ток, в 2 раза превышающий предельное значение. Схема ЭД ячейки представлена в верхнем левом углу на **рисунке 5.7**. Через КК и КО прокачивались растворы имитата пластовой воды. Визуализировались процессы в КК. Через КОМ в КК попадали все катионы из КО, а также ионы H^+ , которые генерировались данной мембраной на стороне КО. Через исследуемую АОМ* в КК попадали только хлорид-ионы из буферной камеры и OH^- , генерируемые данной мембраной на обессоливаемой границе.

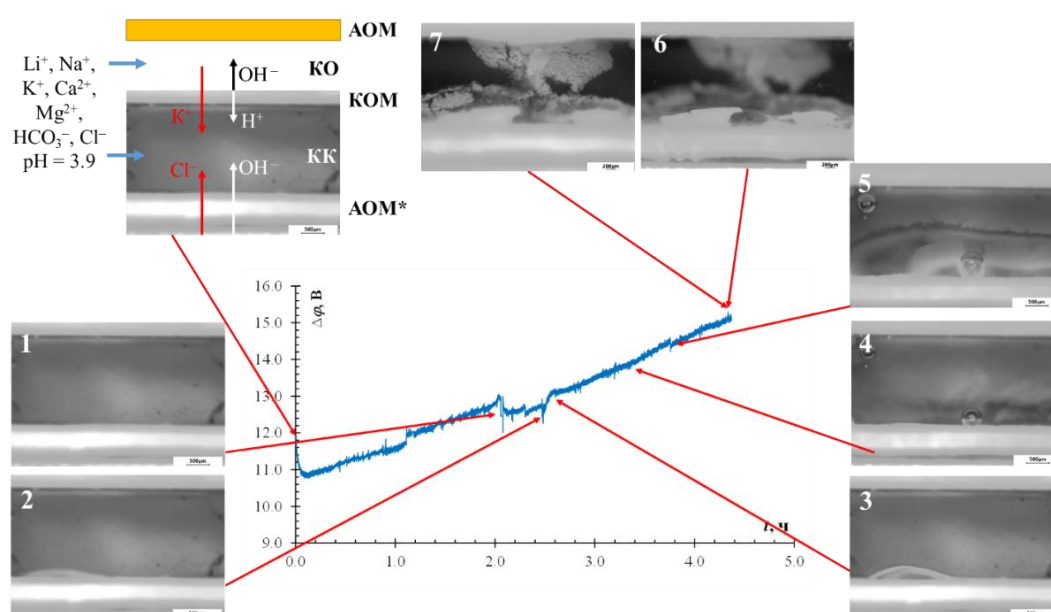


Рисунок 5.7 – ХП мембраны МА-41П в растворе-имитате 1 при $2.0 i_{lim}^{exp}$, схема ячейки и потоков (в левом верхнем углу) и кадры визуализации кинетики осадкообразования

Сопротивление мембраны растет сразу после включения тока. Первые признаки осадка появляются спустя примерно 2.5 часа (картинка 2) и далее за 10-20 минут (картинка 3) осадок достигает максимальных размеров и частично смывается потоком раствора. Часть осадка оседает на дно КК. Далее в период с 3.5 до 4.5 часов (картинки 4-5) осадок засыпает практически все дно камеры, так, что следить за осадкообразованием становится сложнее из-за отраженного света. После остановки процесса осадок визуализировался в середине камеры на поверхности мембраны МА-41П (картинка 6) и на дне КК (картинка 7).

Как видно из полученной ХП (рисунк 5.7) по амплитуде и частоте колебаний сложно выделить фазы начала роста осадка на поверхности мембраны, когда перерабатывается имитат пластовой воды, содержащий достаточно большое количество ионов магния. Образующийся гидроксид магния увеличивает общее сопротивление исследуемой мембраны, но локально остается пористым, что затрудняет разграничение фаз по осцилляциям $\Delta\varphi$. В случае модифицированной мембраны осадок не был обнаружен.

На рисунке 5.8 представлена ХП мембраны МА-41П и кадры визуализации кинетики осадкообразования в растворе с высокой концентрацией карбонат-ионов (имитат 2).

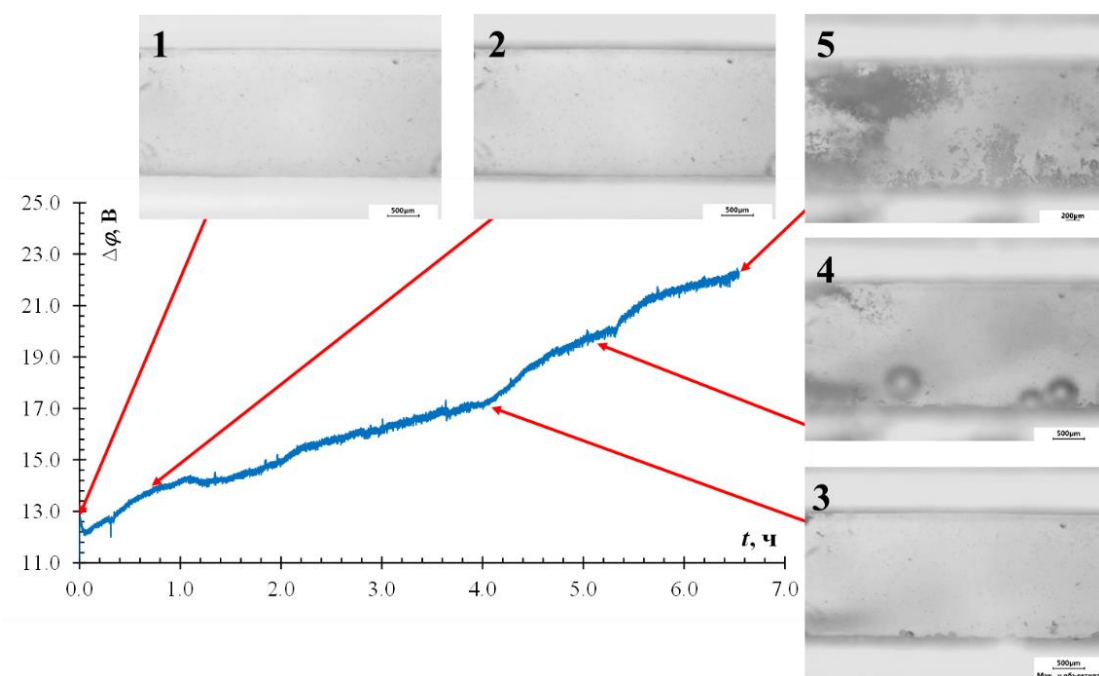


Рисунок 5.8 – ХП мембраны МА-41П в растворе-имитате 2 при $2.0 i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ и кадры визуализации кинетики осадкообразования. Схема ячейки и потоков такая же как на рисунке 5.7

Как и в случае имитата 1 (рисунк 5.7), при концентрировании имитата 2 сопротивление мембранной системы растет сразу после включения тока. Однако в отличие от первого случая на последней ХП (рисунк 5.8) зарегистрировано постепенное увеличение амплитуды осцилляций $\Delta\varphi$ спустя 0.5-1 ч от начала процесса. На картинке 2 (рисунк 5.8) видно, что в этот момент происходит

потемнение поверхности мембраны по сравнению с картинкой 1, что обусловлено началом осадкообразования на поверхности мембраны.

Спустя 4 ч осадок выступает над поверхностью мембраны (картинка 3), а при дальнейшем увеличении времени переработки осадок начинает выпадать на дно КК (картинка 4). Это связано с тем, что к этому времени pH внутри КК достигает высоких значений (10.0-11.0). При попадании раствора в КК происходит депротонирование гидрокарбонатов на входе камеры и образуется карбонат кальция (и в меньшей степени гидроксид магния), при этом большая часть кальция и магния не успевает дойти в ЭП до поверхности АОМ (картинка 5).

Таким образом показано, что в описанных составах растворов на поверхности МА-41П образуется плотный осадок CaCO_3 при ЭД концентрировании. Это приводит к увеличению частоты и амплитуды колебаний $\Delta\varphi$ на ХП. Гидроксид-ионы, образовавшиеся у обессоленной стороны АОМ МА-41П и прошедшие в КК, расходуются на образование осадка в тонком реакционном слое и нейтрализацию H^+ ионов, поступающих от соседней КОМ. Пока в растворе достаточное количество карбонат ионов процесс нейтрализации ионов H^+ ионами OH^- остается стационарным.

5.3 Модифицирование анионообменных мембран для снижения осадкообразования в камерах концентрирования электродиализатора

5.3.1 Влияние времени эксплуатации на электрохимические характеристики исходной и модифицированной мембран

Представленный в разделе 5.1 краткий анализ литературных данных указывает на то, что основной причиной осадкообразования является интенсивная генерация OH^- ионов на поверхности АОМ. Результаты исследования интенсивности осадкообразования свидетельствуют о том, что эта генерация обусловлена наличием слабоосновных аминогрупп, образующихся при деградации исходных четвертичных аминогрупп. Учитывая, что четвертичные аминогруппы обладают нулевой каталитической активностью, логичным решением является модификация поверхности АОМ

путём введения четвертичных аминогрупп с использованием бифункционального полиэлектролита, что позволит стабилизировать поверхность и предотвратить накопление каталитически активных групп [352]. В рамках исследования разработан и запатентован способ модификации АОМ, выполненных из полимера, содержащего аминогруппы различной степени алкилирования, путем их погружения на 8 ч и выдерживания при температуре 50 °С в 5 % водном растворе полимерного полиэлектролита – поликватерниум-22 [440].

На рисунке 5.9а представлены ВАХ исходной АОМ МА-41П и модифицированной мембраны МА-41ПМ до их использования в ЭД обессоливания 0.02М раствора NaCl и после 100 часов эксплуатации АОМ в сверхпредельном режиме.

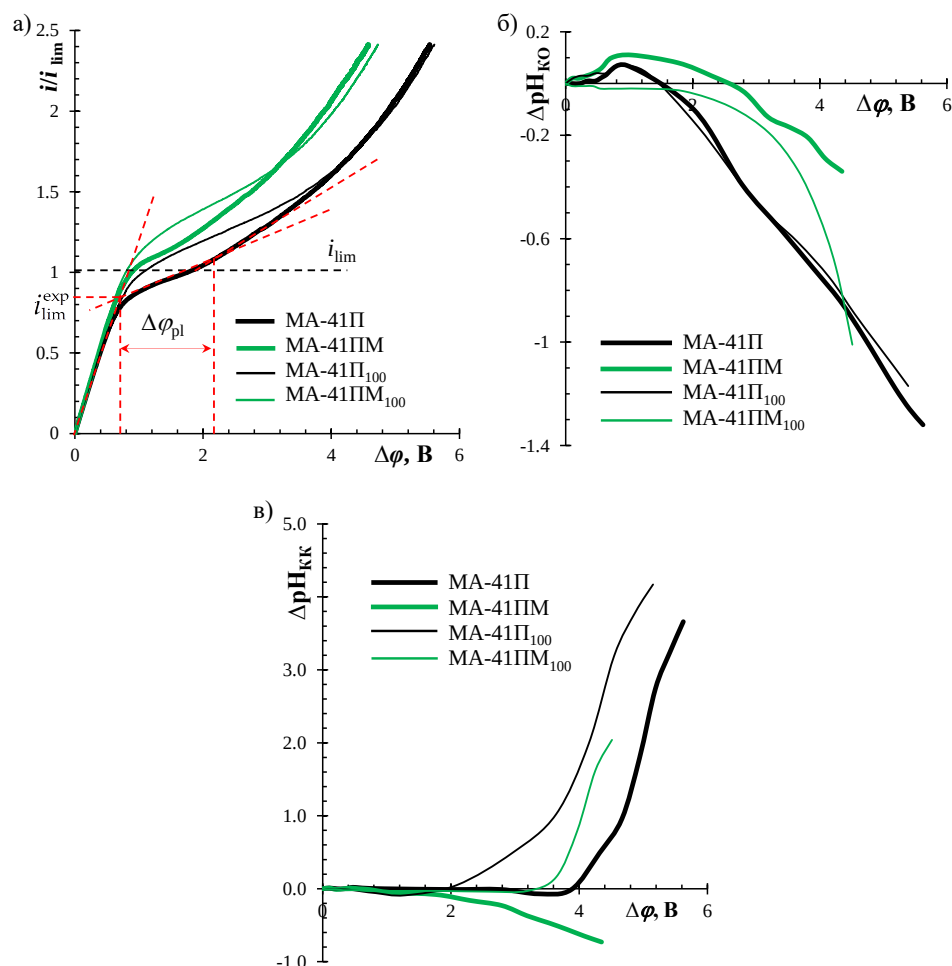


Рисунок 5.9 – ВАХ АОМ, полученные до (МА-41П и МА-41ПМ) и после 100 ч их эксплуатации (МА-41П₁₀₀ и МА-41ПМ₁₀₀) при электродиализном обессоливании 0.02М раствора NaCl (а); а также разности значений pH раствора на выходе и входе камер обессоливания (ΔpH_{KO}) (б) и концентрирования (ΔpH_{KK}) (в), регистрируемые параллельно с ВАХ

Мембрана МА-41ПМ изготовлена путем модифицирования поверхности мембраны МА-41П бифункциональным полиэлектролитом. Модификатор, сополимер ДАДМАХ и акриловой кислоты, содержит четвертичные аммониевые основания, в которых азот бидентантно связан с алкильной матрицей, и карбоксильные группы, благодаря которым осуществляется взаимодействие модификатора с фиксированными группами на поверхности МА-41П. Испытания проводили в проточной ЭД ячейке с площадью рабочей поверхности 4 см² с линейной скоростью прокачивания 0.36 см/с. **Рисунки 5.9 б,в** содержат зависимости разницы рН раствора на выходе и входе КО, $\Delta pH_{КО}$, и КК, $\Delta pH_{КК}$, от скачка потенциала на исследуемой мембране.

В **таблице 5.3** представлены результаты графической обработки экспериментальных ВАХ.

Таблица 5.3 – Результаты графической обработки экспериментальных ВАХ

Мембраны	i_{lim} , мА/см ²	i_{lim}^{exp} , мА/см ²	$\Delta\phi_{pl}$, В
МА-41П	3.0	2.5	1.4
МА-41ПМ		3.2	1.0
МА-41П ₁₀₀		3.0	3.0
МА-41ПМ ₁₀₀		3.5	2.8

Отметим, что значение i_{lim}^{exp} , найденное для мембраны МА-41П, доля проводящей поверхности которой составляет 35 %, оказывается лишь на 17 % ниже предельной плотности тока, i_{lim} , рассчитанной по уравнению Левека, которое получено в предположении, что вся поверхность мембраны проводит электрический ток. Как было показано в работе [218], высокое значение i_{lim}^{exp} , демонстрируемого мембраной МА-41П, обусловлено оптимальными параметрами электрической и геометрической неоднородности ее поверхности, которая стимулирует развитие электроконвекции по механизму электроосмоса первого рода [441]. При токах выше предельного ($\Delta\phi > 1.5$ В) наличие некоторого количества слабоосновных (третичных, вторичных, первичных) аминов в составе фиксированных групп МА-41П приводит к интенсивной генерации H^+ , OH^- ионов. Об этом свидетельствует значительное

подкисление обессоленного раствора (**рисунок 5.9б**) и подщелачивание концентрированного раствора (**рисунок 5.9в**).

Модифицирование исходной мембраны бифункциональным полиэлектролитом (образец МА-41ПМ) приводит к заметному увеличению $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$, сокращению «длины плато» (**таблица 5.3**) и сдвигу рН обессоленного раствора в более щелочную область по сравнению с исходной мембраной МА-41П. В КК раствор подкисляется во всем исследованном диапазоне скачков потенциалов, что создает благоприятные условия для противодействия осадкообразованию при ЭД многокомпонентных осадкообразующих растворов. Причиной наблюдаемых изменений ВАХ и значений рН раствора в КО и КК после модифицирования поверхности исходной мембраны является взаимодействие карбоксильных групп модификатора со слабоосновными аминогруппами МА-41П. Сильноосновные группы модификатора, обладающие низкой каталитической активностью по отношению к реакции генерации H^+/OH^- ионов, оказываются на границе АОМ/раствор. Поскольку на каждую карбоксильную группу модификатора приходится несколько четвертичных аммониевых групп, концентрация последних на поверхности МА-41ПМ растет по сравнению с исходной мембраной. Соответственно, растет и электрический заряд, стимулирующий развитие электроконвекции по механизму электроосмоса первого рода.

Отсутствие заметной генерации H^+ , OH^- ионов вплоть до $\Delta\varphi = 2.6$ В (**рисунок 5.9б**) способствует «более раннему» достижению значения критического скачка потенциала, при котором начинается неравновесная электроконвекция, развивающаяся по механизму Рубинштейна-Зальцмана [294]. Известно, что накопление протонов у границы АОМ/раствор снижает плотность пространственного заряда, наличие которого является необходимым условием для развития этого вида электроконвекции. Развитие электроконвекции способствует сокращению длины наклонного плато ВАХ мембраны МА-41ПМ по сравнению с МА-41П (**таблица 5.3**). Эти результаты находятся в хорошем согласии с представленными в работах [218,433].

Эксплуатация (100 ч) в ЭП и исходной, и модифицированной мембран приводит к росту экспериментально определяемой предельной плотности тока

и удлинению «плато» ВАХ (МА-41П₁₀₀ и МА-41ПМ₁₀₀, **таблица 5.3**). В соответствии с уравнением (5.1) и уравнением Пирса, рост $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ после длительного пребывания исследуемых мембран в ЭП может быть обусловлен снижением их селективности (величины T_i) и/или уменьшением толщины обедненного ДС вследствие укрупнения электроконвективных вихрей, образующихся по механизму электроосмоса первого рода. Еще одной из причин наблюдаемого роста экспериментального предельного тока может являться увеличение доли проводящей поверхности исследуемых мембран благодаря более сильному набуханию частиц ионообменной смолы при их постоянном контакте с обессоленным раствором на границе МА-41П (МА-41ПМ)/обедненный ДС или вследствие химической деструкции тонких пленок инертного связующего – полиэтилена, который частично экранирует выходы смолы на поверхность. Возможность такой деградации полиэтилена обсуждалась в работах [434,442].

В ходе исследования установлено, что и до, и после пребывания в ЭП значения чисел переноса в исследованных мембранах очень близки к единице ($T_i = 1.0 \pm 0.2$). Аналогичные результаты получены в работах [426] для мембран АМХ и АМХ-Sb. В то же время, доля проводящей (не экранированной полиэтиленом) поверхности исходной МА-41П и модифицированной МА-41ПМ мембран увеличивается после их эксплуатации в ЭП в среднем с 23 % (**рисунок 5.10б**) до 28 % (**рисунок 5.10г**). Более того, на поверхности полиэтилена появляется дополнительное количество каверн, способствующих усилению тангенциальной доставки электролита к проводящей поверхности (**рисунок 5.10 а,в**).

Таким образом, более вероятными причинами увеличения $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ после эксплуатации исследуемых мембран в ЭП являются увеличение доли проводящей поверхности и стимулирование электроосмоса первого рода.

Удлинение наклонного плато ВАХ исследуемых мембран после их длительной эксплуатации в ЭП сопровождается подщелачиванием концентрированного раствора при $\Delta\phi \geq 2$ В против $\Delta\phi \geq 4$ В для исходной мембраны (**рисунок 5.9в**) в то время как $\Delta\text{pH}_{\text{КО}}$ для МА-41П и МА-41П₁₀₀

практически совпадают во всем исследованном диапазоне скачков потенциалов. В случае мембраны МА-41ПМ₁₀₀ обессоленный раствор слегка подкисляется, а концентрированный раствор начинает подщелачиваться при $\Delta\varphi \geq 3.5$. Заметим, что подщелачивание раствора ΔpH является более чувствительным индикатором изменения соотношения скоростей генерации H^+ , OH^- ионов на границах КОМ и АОМ, чем его подкисление. Действительно, ΔpH равно +1, если концентрация ионов H^+ в растворе уменьшится с $2.5 \cdot 10^{-6}$ (раствор на входе в канал: рН 5.6) до $2.5 \cdot 10^{-7}$ (раствор на выходе из канала: рН 6.6); ΔpH равно –1, если концентрация ионов H^+ в обессоленном или сконцентрированном растворе увеличится до $2.5 \cdot 10^{-5}$ (рН 4.6).

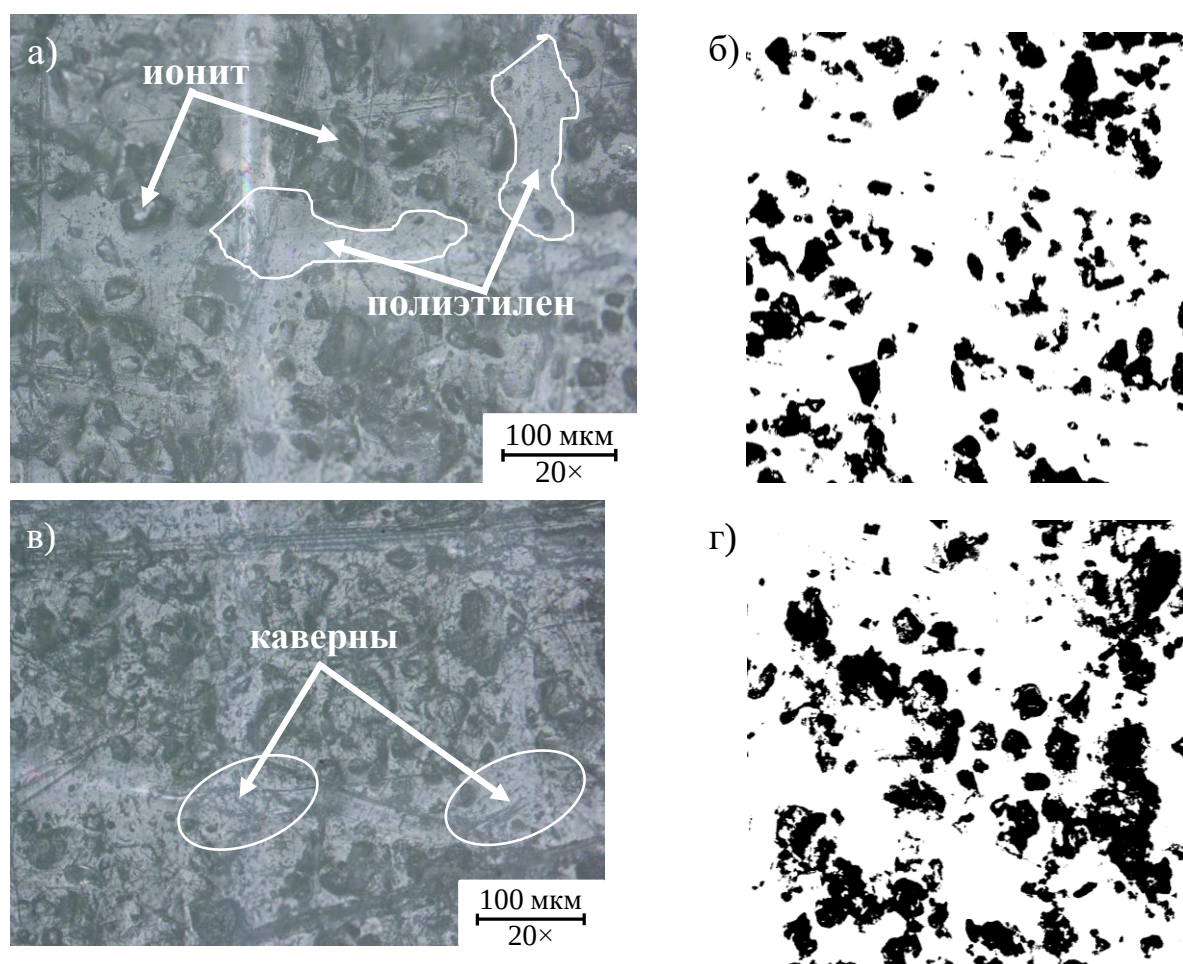


Рисунок 5.10 – Оптические изображения поверхности мембраны МА-41П, полученные до (а) и после (в) ее эксплуатации в сверхпредельных токовых режимах в течение 100 ч и результаты их контрастирования для определения доли проводящей поверхности (б, г): черным показаны участки ионообменного материала на поверхности мембраны, белым – участки полиэтилена

Таким образом, из представленных данных следует, что модифицирование исходной мембраны приводит к снижению скорости генерации H^+/OH^- ионов, а длительное воздействие ЭП приводит к усилению генерации H^+/OH^- ионов на поверхности и исходной и модифицированной мембран.

Более детальную информацию об этом процессе дает применение ЭИС. Метод позволяет оценить интенсивность каталитической генерации H^+/OH^- ионов по параметрам среднечастотной ($10\text{--}10^3$ Гц) арки, называемой импедансом Геришера (см. верхняя вкладка на **рисунке 5.11а**). Эта арка возникает на спектрах ЭИС, когда в мембранной системе АОМ/раствор появляются дополнительные переносчики заряда. Причем, их источником является генерации H^+/OH^- ионов на границе мембрана/раствор [218,443]. Ширина арки Геришера, R^G , равна эффективному сопротивлению реакционного слоя. Отношение этого сопротивления к суммарному активному сопротивлению исследуемой системы, R^G/R_{tot} характеризует вклад каталитической генерации ионов H^+/OH^- во все индуцированные протеканием электрического тока процессы, которые имеют место в исследуемой мембранной системе [218]. Если $R^G/R_{\text{tot}} = 0$, то эта химическая реакция отсутствует. Если $R^G/R_{\text{tot}} \rightarrow 1$, то каталитическая генерация ионов H^+/OH^- является доминирующим процессом.

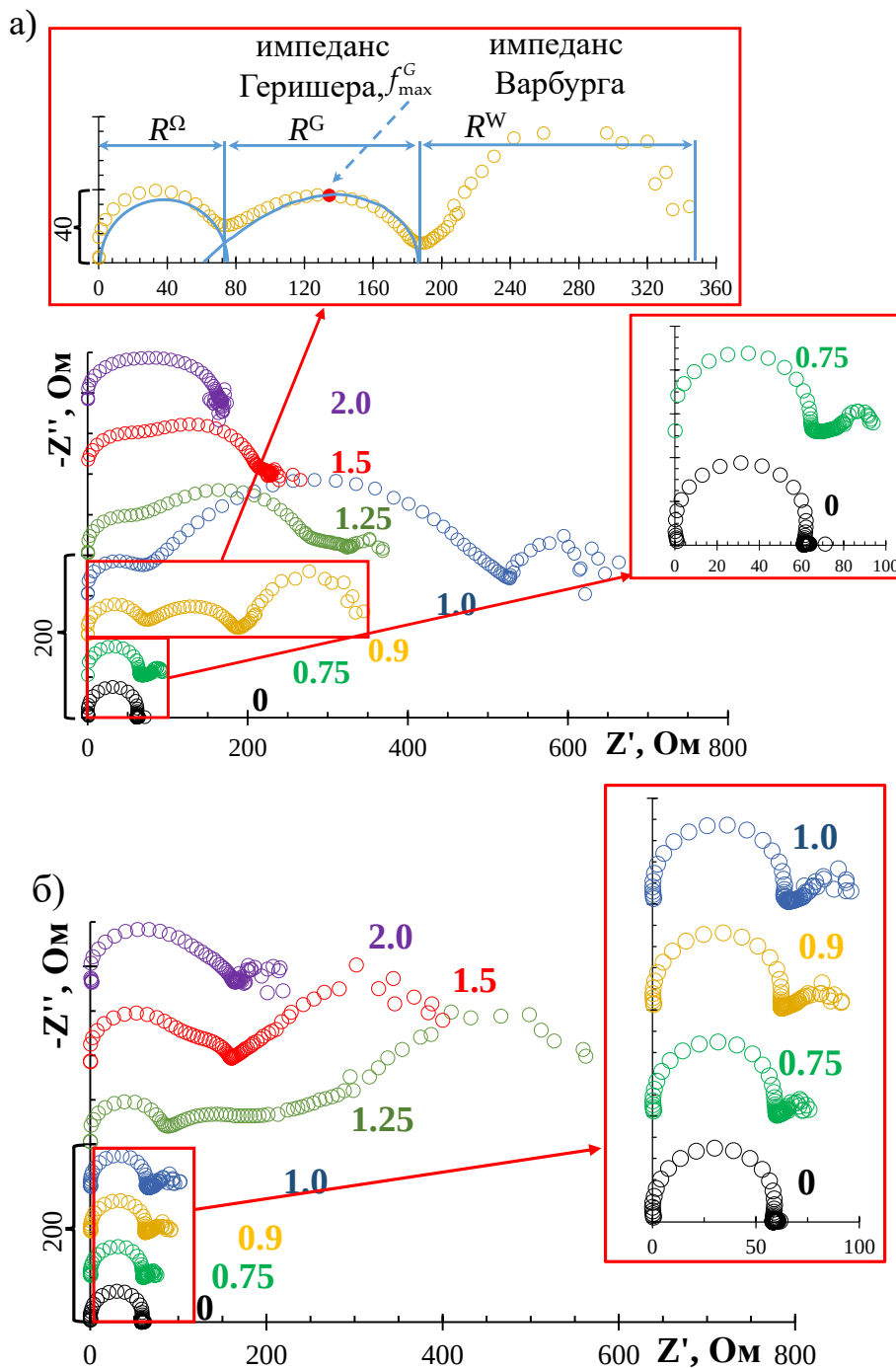
Частота, соответствующая максимальному значению мнимой составляющей арки Геришера, f_{max}^G , может быть использована для оценки эффективной константы скорости реакции каталитической генерации ионов H^+/OH^- , χ , по уравнению 5.4 [443,444]:

$$\chi = \frac{2\pi f_{\text{max}}^G}{\sqrt{3}}. \quad (5.4)$$

Уравнение (5.4) получено в предположении, что функциональные группы стабильны, а границы реакционного слоя являются неизменными.

На **рисунке 5.11** представлены СЭИ исходной и модифицированной мембран. В **таблице 5.4** приведены значения $\Delta p\text{H}_{\text{КО}}$ и $\Delta p\text{H}_{\text{КК}}$,

соответствующие задаваемым плотностям токов. Эти значения измерены на завершающей стадии получения каждого ЭИС (измерение каждого спектра длится 40 – 60 мин).



Цифры возле кривых соответствуют задаваемым значениям постоянного тока, нормированным на предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека, i/i_{lim} .

Рисунок 5.11 – Спектры электрохимического импеданса мембран МА-41П (а) и МА-41ПМ (б)

Таблица 5.4 – Значения $\Delta pH_{КО}$ и $\Delta pH_{КК}$, соответствующие спектрам электрохимического импеданса, представленным на **рисунке 5.11**

	МА-41П		МА-41ПМ	
i/i_{lim}	$\Delta pH_{КО}$	$\Delta pH_{КК}$	$\Delta pH_{КО}$	$\Delta pH_{КК}$
0	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1	0.0 ± 0.1
0.75	0.0 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.0 ± 0.1	-0.2 ± 0.1
0.90	-0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.0 ± 0.1	-0.2 ± 0.1
1.00	-0.8 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.0 ± 0.1	-0.2 ± 0.1
1.25	-0.8 ± 0.1	1.6 ± 0.1	-0.1 ± 0.1	-0.2 ± 0.1
1.50	-1.0 ± 0.1	3.1 ± 0.1	-0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1
2.00	-1.3 ± 0.1	4.3 ± 0.1	-0.8 ± 0.1	4.3 ± 0.1

Проанализируем, как величина задаваемой плотности тока влияет на форму ЭИС исходной мембраны МА-41П (**рисунк 5.11а**). При $i/i_{lim} = 0$ на ЭИС регистрируется только высокочастотная ($1 - 500$ кГц) арка, которая характеризует омическое сопротивление мембраны, прилегающих пограничных ДС, а также омическое сопротивление раствора между измерительными электродами и сопротивление самих электродов. При $i/i_{lim} = 0.75$ на ЭИС появляется низкочастотная ($0.003 - 10$ Гц) арка импеданса Варбурга, характеризующая диффузию и электроконвективный перенос ионов в ДС, прилегающих к АОМ. Между этими арками находится среднечастотный участок, форма которого позволяет предположить наличие химической реакции на границе АОМ/раствор, диффузия продуктов которой в раствор не оказывает заметного влияния на электрическое сопротивление мембранной системы. Подтверждением протекания такой реакции является очень слабое (сопоставимое с ошибкой измерений) подщелачивание раствора в КК (**таблица 5.4**). При плотностях тока $i/i_{lim} \geq 0.90$ арка импеданса Геришера в среднечастотной области ЭИС проявляется в полной мере. С увеличением задаваемого тока хорда этой арки (R^G) растет. Затем эффективное сопротивление реакционного слоя становится больше сопротивления мембраны и прилегающих

пограничных ДС. В результате арка импеданса Геришера поглощает высокочастотную и низкочастотную арки ($1.5 - 2.0 i_{lim}$). В этом же диапазоне плотностей токов подкисление (в КО) и подщелачивание (в КК) раствора существенно превышает ошибку измерений и растет с увеличением i/i_{lim} (таблица 5.4). Заметим, что при высоких плотностях тока генерация ионов H^+ , OH^- идет и на КОМ на стороне, обращенной в КО. Продукты этой реакции рекомбинируют с продуктами, образовавшимися на границе АОМ/раствор. Поэтому прирост концентрации протонов на выходе КО оказывается меньше, чем увеличение концентрации гидроксид-ионов на выходе из КК.

Таким образом, каталитическая генерация ионов H^+/OH^- на исходной мембране МА-41П начинается при значениях токов ниже теоретического i_{lim} . Причина заключается в том, что локальная плотность тока на проводящих участках, которые занимают только 35 % поверхности исследуемой гетерогенной мембраны, оказывается выше, чем расчет по уравнению Пирса для гомогенной мембраны. Анализ ЭИС позволяет обнаружить каталитическую генерацию ионов H^+ , OH^- раньше, чем это удастся сделать по значениям $\Delta pH_{КО}$ и $\Delta pH_{КК}$. В сверхпредельных токовых режимах скорость генерации ионов H^+ , OH^- заметно растет с увеличением плотности тока, что обусловлено ускорением отвода продуктов диссоциации воды из зоны реакции. Эти результаты находятся в хорошем согласии с полученными ранее в различных мембранных системах [443,444].

Отличие в поведении модифицированного образца МА-41ПМ состоит в том, что первые признаки протекания химической реакции на границе АОМ/раствор регистрируются на ЭИС только при $1.25 i_{lim}$ (рисунок 5.11б); вклад импеданса Геришера в суммарное сопротивление мембранной системы, а также значения $\Delta pH_{КО}$, $\Delta pH_{КК}$ (таблица 5.4) оказываются много меньше, чем в случае МА-41П вплоть до $1.5 i_{lim}$. Форма ЭИС, и подкисление /подщелачивание раствора на выходе из КО и КК становятся сопоставимыми с регистрируемыми для мембраны МА-41П только при $2.0 i_{lim}$. Тем не менее, параметры арки Геришера и значения $\Delta pH_{КО}$, $\Delta pH_{КК}$ указывают на то, что генерация ионов H^+ , OH^- на границе МА-41ПМ/раствор идет с меньшей скоростью, чем в случае МА-41П. Этот факт является косвенным свидетельством частичной утраты

мембраной МА-41ПМ при $2.0 i_{\text{lim}}$ модифицирующего полиэлектролита вследствие длительного пребывания в ЭП или в результате воздействия на нее слишком высокой плотности тока. По-видимому, часть бифункционального модификатора взаимодействует с мембраной МК-40, образуя с мембраной МА-41ПМ₁₀₀ КО. В результате на поверхности МК-40 происходит частичная замена сульфогрупп, обладающих низкой каталитической активностью, на карбоксильные группы, которые увеличивают скорость генерации ионов H^+/OH^- на ее границе, обращенной в КО. В результате прирост концентрации ионов H^+ на выходе из КО ($\Delta C_{\text{H}^+} = 1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$) оказывается меньше, чем в случае исходной мембраны МА-41П.

Чтобы оценить степень воздействия на модифицирующий слой длительности эксплуатации МА-41ПМ в постоянном ЭП, ЭИС исходной и модифицированной мембран получали при $1.25 i/i_{\text{lim}}$ каждые 10 часов ЭД обессоливания 0.02 М раствора NaCl при том же значении i/i_{lim} (3.75 mA/cm^2). Результаты обработки полученных ЭИС представлены в **таблице 5.5** и на **рисунке 5.12**.

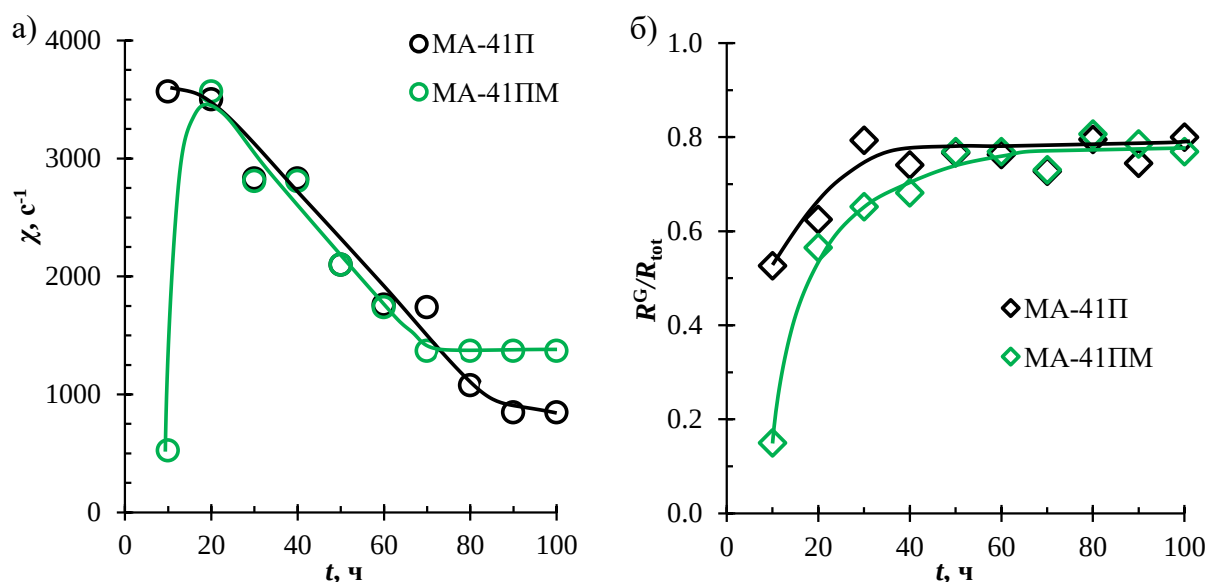


Рисунок 5.12 – Зависимости эффективных констант реакции (а) от времени эксплуатации мембран при плотности тока 3.75 mA/cm^2 ($1.25 i/i_{\text{lim}}$) и доли вкладов каталитической генерации ионов H^+ , OH^- на границах МА-41П и МА-41ПМ в суммарное сопротивление исследуемых мембранных систем (б)

В первые 10 часов вклад каталитической генерации ионов H^+/OH^- в индуцированные протеканием электрического тока явления, который влияет на активное сопротивление мембранной системы, в случае модифицированной мембраны оказывается почти в 5 раз меньше по сравнению с исходной (**рисунок 5.12а**). Однако с увеличением времени эксплуатации обеих мембран в ЭП разница в R^G/R_{tot} постепенно сокращается и через 50 часов достигает одинакового в пределах погрешности измерений значения, равного около $77 \pm 3\%$. Причем, абсолютные значения R^G и R_{tot} в случае МА-41П оказываются примерно в два раза выше по сравнению с полученными для МА-41ПМ (**таблица 5.5**) во всем исследованном диапазоне времен эксплуатации мембран в сверхпределных токовых режимах.

Таблица 5.5 – Влияние времени эксплуатации мембран МА-41П и МА-41ПМ при плотности тока 3.75 мА/см^2 ($i/i_{\text{lim}} = 1.25$) на частоту максимума арки Геришера, сопротивление реакционного слоя, R^G , и суммарное активное сопротивление исследуемой системы, R_{tot} .

Время эксплуатации, ч	Мембрана					
	МА-41П			МА-41ПМ		
	f_{max}^G , Гц	R^G , Ом	R_{tot} , Ом	f_{max}^G , Гц	R^G , Ом	R_{tot} , Ом
10	984.1	200	380	144.7	90	600
20	774.4	250	400	984.1	130	230
30	774.4	230	290	774.4	150	230
40	774.4	200	270	774.4	150	220
50	774.4	230	300	479.5	200	260
60	479.5	290	380	479.5	200	260
70	479.5	240	330	377.4	190	260
80	296.9	350	440	377.4	250	310
90	233.6	350	470	377.4	220	280
100	233.6	400	500	377.4	200	260

Что касается значений χ , рассчитанных по уравнению (5.4) для разных мембран, то в первые 10 часов эксплуатации мембран они различаются в 7 раз: 500 с^{-1} (МА-41ПМ) и 3600 с^{-1} (МА-41П). Однако через 20 часов эффективные константы реакции каталитической генерация ионов H^+/OH^- на границах обеих мембран приобретают сходные значения. Более того, дальнейшее увеличение времени эксплуатации обеих мембран приводит к снижению значений χ . Причем, в случае МА-41ПМ после 70 часов эксплуатации эти значения перестают изменяться, в то время как в случае МА-41П их снижение продолжается.

Сходный циклический характер хода зависимости $\chi - t$ наблюдался при длительной эксплуатации АОМ АМХ в процессе ЭД обессоливания раствора NaCl [445]. Значения эффективных констант реакции каталитической генерация ионов H^+/OH^- оставались постоянными в течение первых нескольких часов эксплуатации АМХ, затем резко увеличивались, снижаясь через несколько часов до меньших значений и вновь возвращались к высоким значениям χ .

Наблюдаемые колебания в значениях χ объясняются постепенной трансформацией четвертичных аминогрупп на поверхности АОМ в каталитически активные вторичные и третичные группы. Протекание этой трансформации по механизму, который называют перегруппировкой Стивенса [446], ведет не только к изменению химической природы фиксированных групп, но и к деструкции полимерной матрицы в интенсивных токовых режимах. Продукты этой деструкции, по-видимому, смываются прокачиваемым обессоливаемым раствором. На поверхности АОМ появляется слой ионообменного материала, который ранее находился в объеме мембраны. Затем этот слой подвергается деструкции по ранее описанному сценарию, что и определяет колебания в значениях χ .

Этой деструкции способствуют высокие напряженности ЭП (10^8 В м^{-1} [447]) на границе АОМ/ обедненной раствор. Соответственно, ионам H^+/OH^- требуется то меньше, то больше времени для диффузии из этого слоя. Поэтому частота максимума импеданса Геришера не увеличивается, как ожидалось согласно теории [444], а уменьшается или остается неизменной в проведенных

экспериментах. К тому же, возможно, что фиксированные группы в объеме мембраны также превращаются во вторичные и третичные аминогруппы основания благодаря интенсивному переносу через нее гидроксид-ионов. В этом случае можно ожидать как роста эффективных констант каталитической генерации ионов H^+/OH^- с увеличением времени эксплуатации мембран, так и их уменьшения: с одной стороны, доля слабоосновных аминогрупп оснований растёт, а с другой – при залегании этих групп в объеме мембраны ионам H^+/OH^- требуется больше времени для диффузии из мембраны.

Таким образом значение предельного тока в случае МА-41ПМ оказывается больше, чем для исходной мембраны за все время эксплуатации. При этом смещение рН в КО и КК, а также значения R^G и R_{tot} при эксплуатации МА-41ПМ оказываются значительно ниже, чем в случае МА-41П. В совокупности это позволяет утверждать, что произведенная модификация все же замедляет реакцию каталитической генерации ионов H^+/OH^- и работает стабильно в течение как минимум 100 ч.

5.3.2 Разработка способов модификации анионообменных мембран

В связи с тем, что способ модификации АОМ [440] путём выдерживания мембран в растворе бифункционального полиэлектролита до их эксплуатации в ЭД модуле показал свою эффективность, разработка новых способов является перспективной. На практике большой интерес представляют модификация мембран *in situ* без разборки ЭД модуля. Нами разработаны и запатентованы способы модификации мембран непосредственно внутри электродиализатора (после 100 ч эксплуатации) путем простого прокачивания модификатора через камеру электродиализатора (МА-41ПМ₁) [448] и путем прокачивания с одновременной ориентацией и движением молекул бифункционального полимера к поверхности АОМ в электрическом поле (МА-41ПМ₂) [449]. В качестве модификатора использовался сополимер ДМДААХ и МК.

Идея предложенных способов модификации *in situ* состоит в том, что мембраны, которые используются в электродиализаторе и теряют свои

свойства в процессе эксплуатации, через определенное время подвергаются модификации без разборки электродиализатора. При этом количество вторичных и третичных аминогрупп на поверхности и внутри изначально «свежей» мембраны растет со временем вследствие трансформации четвертичных аминогрупп под воздействием ЭП (перегруппировка Стивенса [446]). Обратим внимание на то, что это должно благоприятно сказываться на результате последующей модификации, т.к. молекулы полимера взаимодействуют именно со слабоосновными аминогруппами мембраны. Кроме того, при эксплуатации мембран в интенсивных токовых режимах происходит деструкция полимерной матрицы, что приводит к образованию каверн и увеличению доли проводящей поверхности мембраны [352], что также должно приводить к увеличению предельной плотности тока модифицированных мембран, в том числе вследствие развития электроконвекции.

На **рисунке 5.13а** представлены ВАХ исходной АОМ МА-41П, модифицированной МА-41ПМ путем выдерживания в растворе модификатора [440], а также ВАХ мембран, модифицированных непосредственно внутри электродиализатора (после 100 ч эксплуатации) путем простого прокачивания модификатора через камеру электродиализатора (МА-41ПМ₁) [448] и путем прокачивания с одновременной ориентацией и движением молекул бифункционального полимера к поверхности АОМ в ЭП (МА-41ПМ₂) [449].

Установлено, что модифицирование мембран бифункциональным электролитом непосредственно внутри электродиализатора приводит к такому же увеличению предельной плотности тока, $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$, (МА-41ПМ₁) или даже большему (МА-41ПМ₂), чем в случае мембраны МА-41ПМ (**рисунк 5.13а**). Как и в случае мембраны МА-41ПМ, модифицирование мембран двумя новыми способами приводит к сдвигу рН обессоленного раствора в более щелочную область по сравнению с исходной мембраной МА-41П (**рисунк 5.13б**), причем в последних двух случаях этот сдвиг больше, чем в случае МА-41ПМ. Заметное подкисление наблюдается лишь в области сверхпредельных токов ($\Delta\varphi > 3.5-5.0$ В). Стоит отметить, что образец

МА-41ПМ₂ демонстрирует наибольшую степень подавления каталитической реакции генерации Н⁺, ОН⁻ ионов. В КК (рисунк 5.13в) раствор подкисляется во всем исследованном диапазоне скачков потенциалов в случае мембраны МА-41ПМ₂.

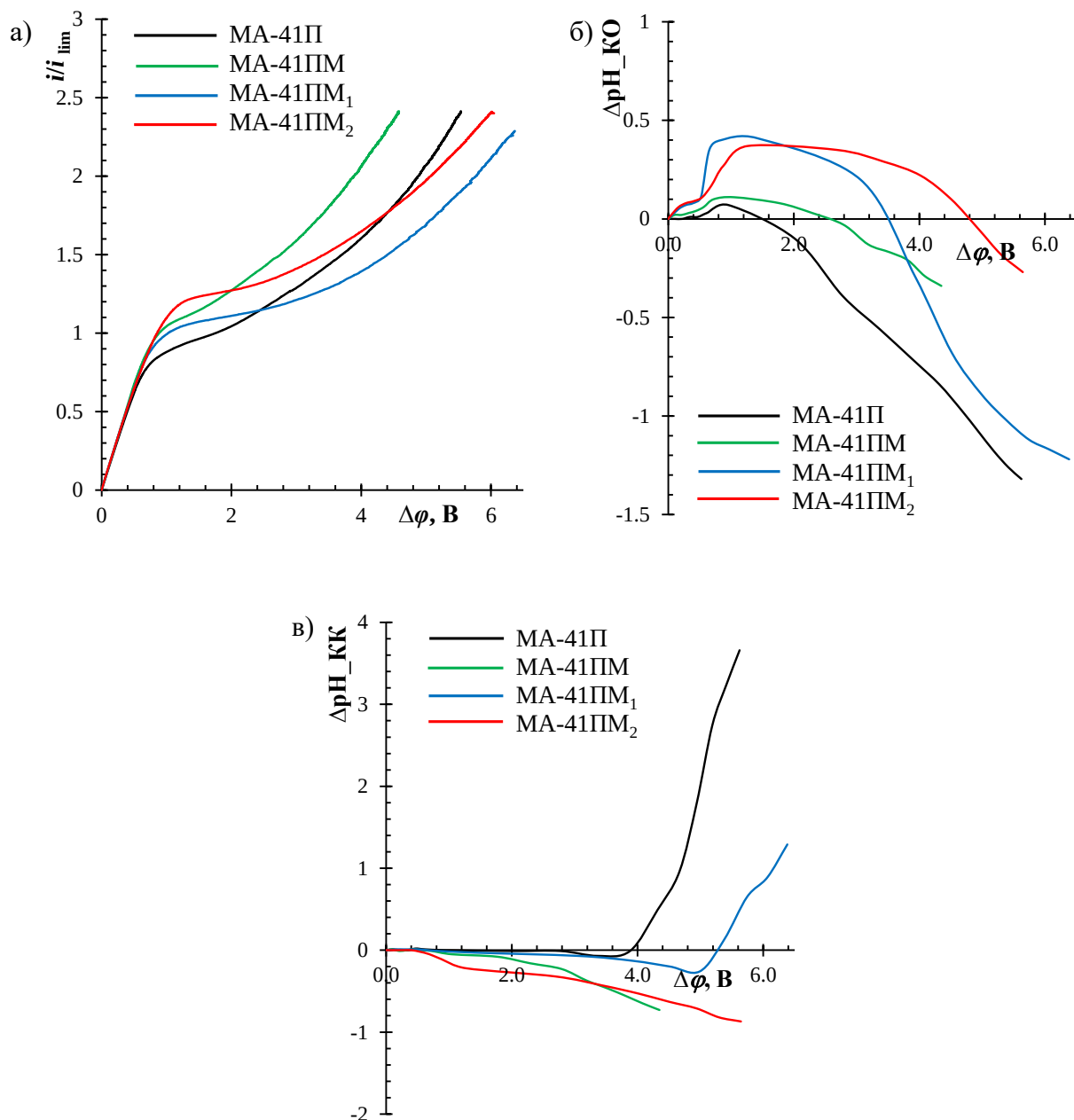
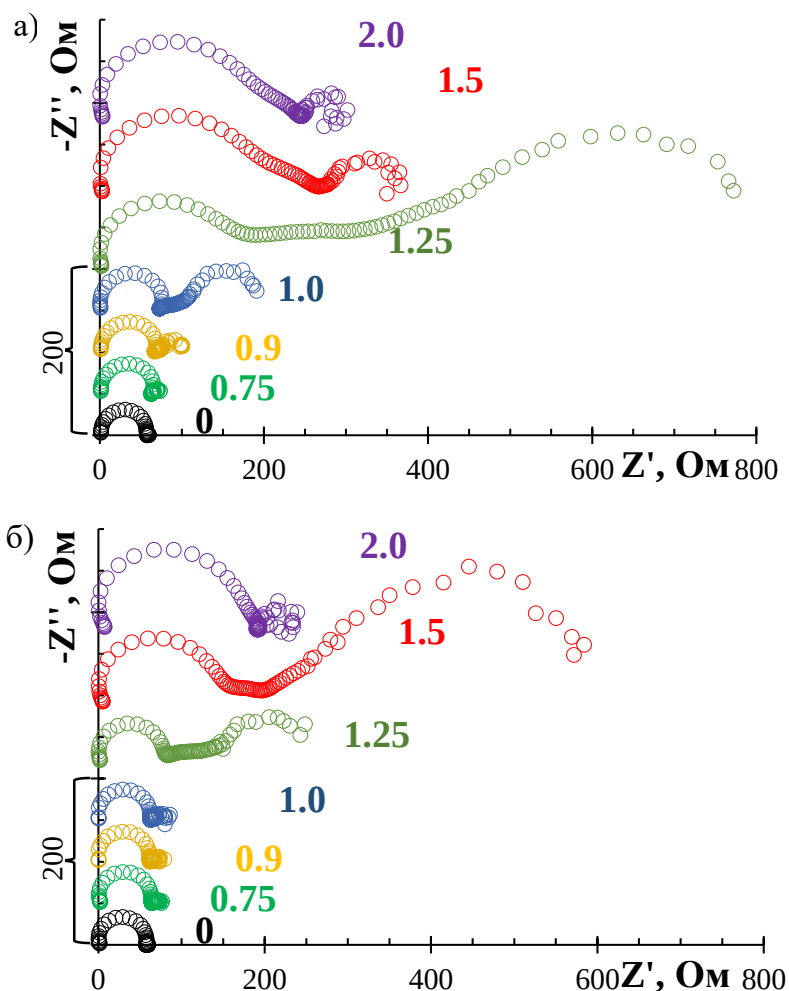


Рисунок 5.13 – ВАХ исходной мембраны МА-41П, а также мембран, модифицированных вне электродиализатора (МА-41П) и непосредственно внутри него (МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂), в том числе с ориентацией молекул полимера в электрическом поле (МА-41ПМ₂) (а); разности значений pH раствора на выходе и входе камер обессоливания (ΔpH_{KO}) (б) и концентрирования (ΔpH_{KK}) (в), регистрируемые параллельно с ВАХ

Интенсивность реакции каталитической генерации ионов H^+ , OH^- в случае мембран, модифицированных в протоке, оказалась ниже, чем при использовании мембраны МА-41ПМ. На **рисунке 5.14** представлены ЭИС мембран МА-41ПМ₁ (**рисунк 5.14а**) и МА-41ПМ₂ (**рисунк 5.14б**) в зависимости от заданного значения постоянного тока.



Цифры возле кривых соответствуют задаваемым значениям постоянного тока, нормированным на предельный ток, рассчитанный по уравнению Левека, i/i_{lim} .

Рисунок 5.14 – Спектры электрохимического импеданса мембран МА-41ПМ₁ (а) и МА-41ПМ₂ (б)

Несмотря на то, что первые признаки протекания химической реакции на границе АОМ/раствор регистрируются на ЭИС при $1.0 i_{lim}$ (**рисунк 5.14а**) и $1.25 i_{lim}$ (**рисунк 5.14б**), вклад импеданса Геришера в суммарное сопротивление мембранной системы оказывается намного меньше, чем в случае мембраны МА-41ПМ (**рисунк 5.15**). Полученная зависимость для исследуемых мембран определяется степенью замены вторичных и третичных

аминогрупп на их поверхности на четвертичные. Из недавних работ [218] известно, что бифункциональные молекулы модификатора взаимодействуют с проводящими частицами ионообменной смолы на поверхности мембраны и не взаимодействуют с инертным полиэтиленом.

Доступность ионообменных частиц на поверхности мембраны для молекул модификатора возрастает в том же порядке, в котором изменяются характеристики исследуемых мембран: $\text{MA-41ПМ} > \text{MA-41ПМ}_1 > \text{MA-41ПМ}_2$. В отличие от модификации *ex situ* (MA-41ПМ), в случае *in situ* модификации (MA-41ПМ₁ и MA-41ПМ₂) состав модифицирующего раствора вблизи поверхности мембраны постоянно обновляется, а в случае мембраны MA-41ПМ₂ дополнительно применяется постоянный ток для ориентации молекул полимера на поверхности мембраны. Вклады скорости каталитической генерации ионов H^+ , OH^- и суммарное активное сопротивление мембраны MA-41ПМ₂ практически во всем диапазоне задаваемых токов оказываются меньше, чем в случае других модифицированных мембран, что также говорит о наилучших свойствах данного образца.

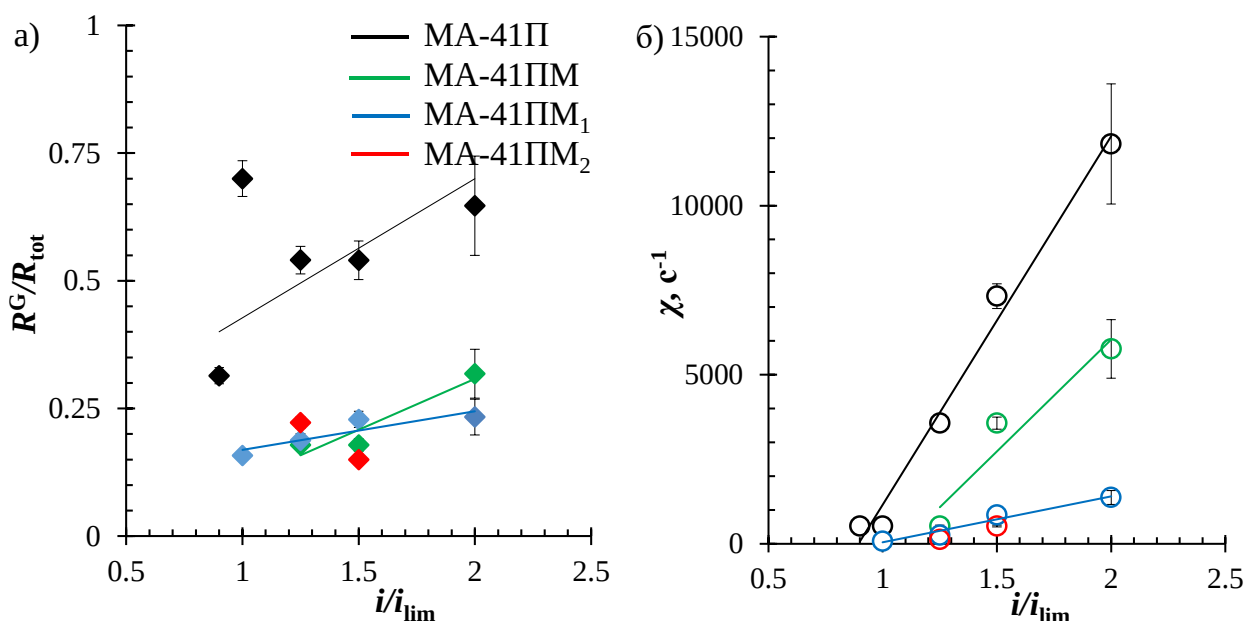


Рисунок 5.15 – Доли вкладов каталитической генерации ионов H^+ , OH^- на границах MA-41П, MA-41ПМ, MA-41ПМ₁ и MA-41ПМ₂ в суммарное сопротивление исследуемых мембранных систем (а) и зависимости эффективных констант реакции от задаваемых значений тока (б)

Для оценки стабильности свойств мембраны МА-41ПМ₂ при ее эксплуатации были проведены измерения ЭИС при $1.25 i/i_{\text{lim}}$ через каждые 100 ч ЭД обессоливания 0.02 М раствора NaCl при том же значении i/i_{lim} (3.75 мА/см²). Установлено, что на исходной мембране генерация H⁺, OH⁻ ионов протекает интенсивно. Это видно по форме спектра (**рисунок 5.16**), 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. Это также согласуется с 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 (неразличима), что говорит об успешном ингибировании генерации H⁺, OH⁻ ионов.

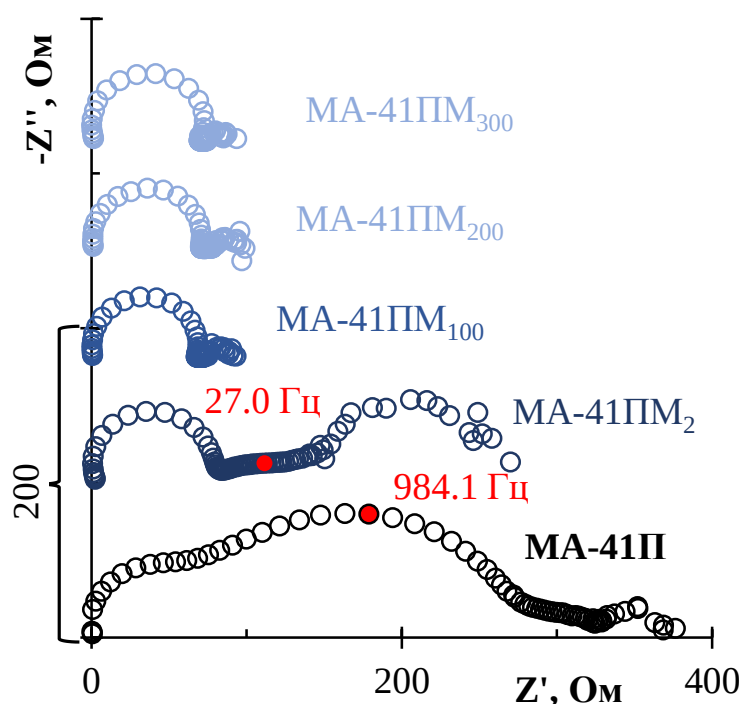


Рисунок 5.16 – Оценка стабильности свойств мембраны МА-41ПМ₂ при электродиализном обессоливании 0.02 М раствора NaCl при 3.75 мА/см²

Частота, соответствующая максимальному значению мнимой составляющей арки Геришера, f_{max}^G , снижается более чем в 30 раз, что также говорит о пропорциональном снижении эффективной константы скорости

реакции каталитической генерации ионов H^+ , OH^- . При дальнейшей эксплуатации модифицированной мембраны арка импеданса Геришера не появляется даже спустя 300 ч (МА-41ПМ₃₀₀).

Полученные результаты позволяют заключить, что модифицирование эксплуатировавшихся АОМ путем прокачивания с одновременной ориентацией и движением молекул бифункционального полимера к поверхности мембраны в ЭП значительно улучшает их свойства. Этому способствует трансформация четвертичных аминогрупп «свежей» мембраны в слабоосновные, которые затем заменяются на четвертичные аминогруппы модификатора. Высокая устойчивость модифицированной мембраны (как минимум 300 ч в случае этого способа модификации) объясняется тем, что азот четвертичной аминогруппы модификатора бидентатно связан с радикалом, в отличие от исходной мембраны.

Испытания МА-41ПМ₂ до полной деградации, проведенные в тех же условиях (ЭИС при $1.25 i/i_{lim}$ через каждые 100 ч обессоливания 0.02 М раствора NaCl), показали, что при длительной эксплуатации (200-1000 ч) арка Геришера проявляется в зависимости от состояния исходного образца. Значение 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 (**рисунок 5.17а**). При этом ее значение (около 900 с⁻¹) стабилизируется спустя 200 ч эксплуатации 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 также говорит о стабильности свойств данного образца (**рисунок 5.17б**). 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 (**рисунок 5.16б**)

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.

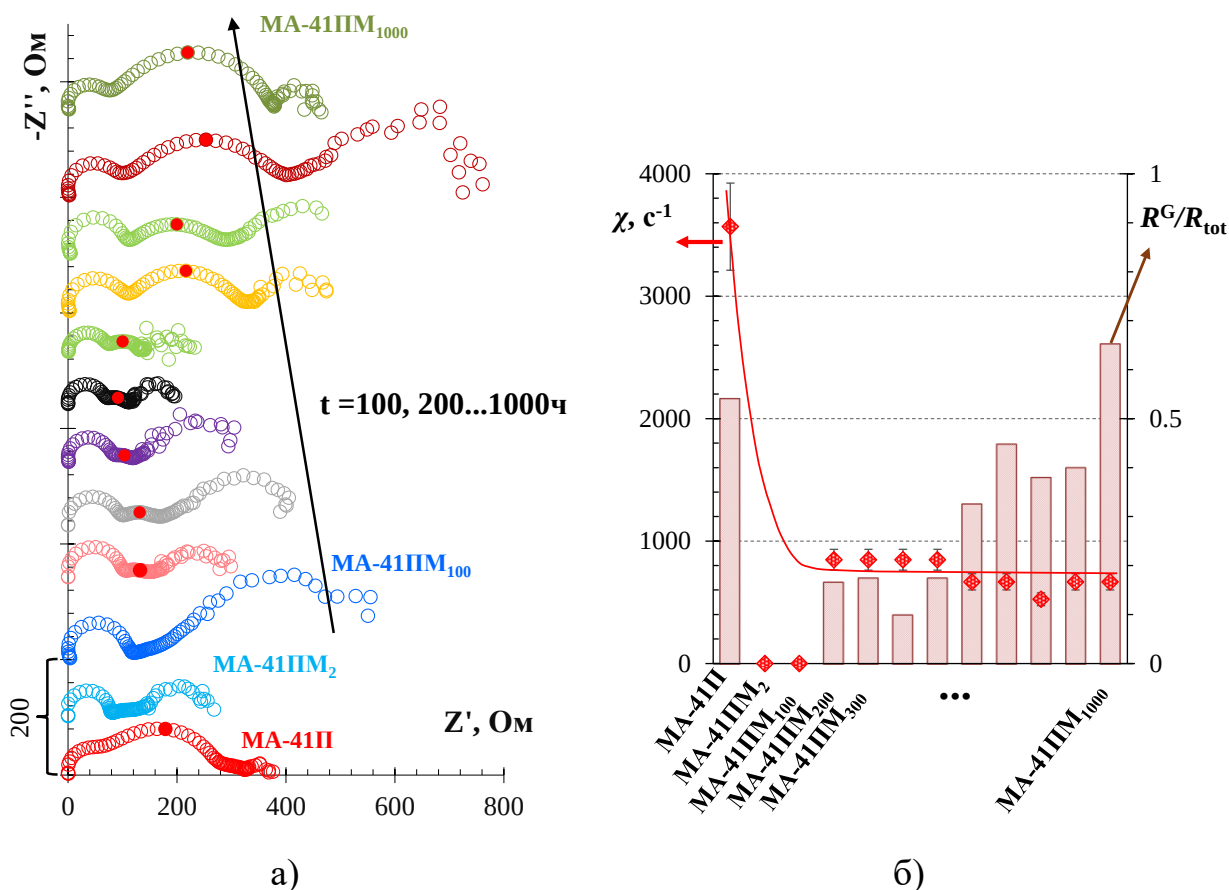


Рисунок 5.17 – Спектры электрохимического импеданса исходной мембраны МА-41П и образца МА-41ПМ₂ при $1.25 i/i_{\text{lim}}$ через каждые 100 ч электродиализного обессоливания 0.02 М раствора NaCl (а), а также кинетические зависимости χ и R^G/R_{tot} (б)

Установлено, что повторная модификация эксплуатировавшейся модифицированной мембраны (МА-41ПМ₂^{remod}) позволяет вернуть электрохимические свойства, сравнимые со свойствами исходной мембраны (рисунок 5.18). После повторной модификации R^G/R_{tot} , как и R_{tot} снижаются в 2-3 раза. При этом значение f_{max}^G не снижается и остается таким же как на спектре мембраны МА-41ПМ_{1000ч}, т.е. остается в 5 раз ниже, чем у исходной мембраны.

Стоит заметить, что в случае модификации мембран *in situ* существует риск взаимодействия молекул модификатора с функциональными группами на поверхности КОМ. При взаимодействии молекул модификатора по тому же механизму электростатической самосборки, что и у поверхности АОМ, сульфогруппы у КОМ могут быть замещены на карбоксильные группы модификатора, обладающие большей каталитической активностью, чем вторичные и третичные аминогруппы в структуре исходной мембраны МА-41П. В результате будет происходить снижение скорости каталитической генерации H^+ , OH^- ионов у поверхности АОМ, но при этом она в разы будет возрастать на соседней КОМ.

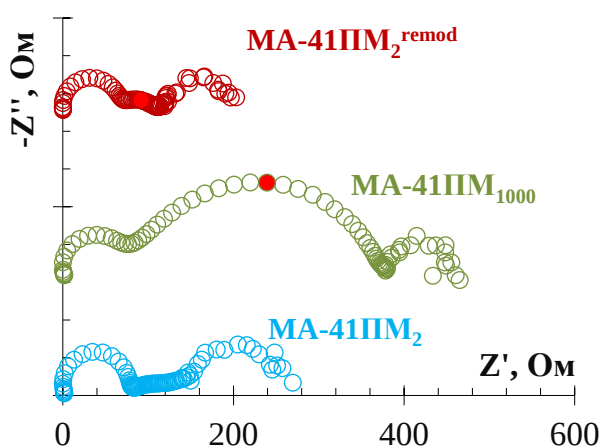


Рисунок 5.18 – Спектры электрохимического импеданса свежееизготовленной модифицированной мембраны МА-41ПМ₂, ее образца после 1000 ч эксплуатации (МА-41ПМ_{1000ч}) и образца, модифицированного повторно после 1000 ч эксплуатации (МА-41ПМ₂^{remod}), полученные при $1.25 i/i_{lim}$

Для проверки гипотезы КОМ модифицировали вне электродиализатора в тех же условиях (концентрация модификатора, температура, время контакта), в которых модифицировали ранее анионообменную мембрану МА-41ПМ, и исследовали ее ЭИС до и после модификации (**рисунок 5.19**).

Установлено, что модифицирование КОМ МК-40 не приводит к интенсификации реакции генерации H^+ , OH^- ионов на границе мембрана/раствор, о чем свидетельствует отсутствие арки Геришера на спектрах мембраны МК-40М. Модификатор хуже закрепляется на проводящих участках поверхности КОМ, чем на поверхности АОМ. Вероятно,

это обусловлено тем, что, несмотря на высокое значение обменной емкости мембраны МК-40 по сравнению с АОМ МА-41П (1.52 и 1.22 ммоль/г набухшей мембраны, соответственно), доля проводящей поверхности гетерогенной мембраны МК-40 достаточно низка (0.15-0.22 для МК-40 и 0.3-0.35 для МА-41).

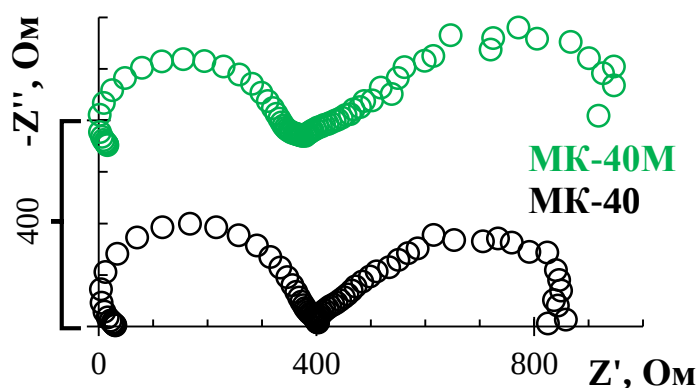


Рисунок 5.19 – Спектры электрохимического импеданса мембраны МК-40 до (а) и после (б) ее модификации раствором бифункционального полимера, полученные при $1.75 i/i_{\text{lim}}$

Полученные результаты позволяют заключить, что модифицирование АОМ путем прокачивания с одновременной ориентацией и движением молекул бифункционального полимера к поверхности мембраны в ЭП (МА-41ПМ₂) значительно улучшает их свойства. Этому способствует замена слабоосновных аминогрупп на четвертичные аммониевые основания. Установлено, что стабильность данного образца выше, чем это предполагалось ранее, и модифицированная мембрана может эксплуатироваться как минимум 500 ч. Повторная модификация мембраны после данного периода ее функционирования позволяет вновь восстановить ее свойства и продолжить ее эксплуатацию. Однако следует заметить, что для испытаний намеренно использовались сверхпредельные токовые режимы при эксплуатации модифицированной мембраны МА-41ПМ₂, чтобы ускорить процесс ее деградации. В промышленности обычно используются более мягкие условия ЭД для снижения энергозатрат и избегания нежелательных процессов.

5.3.3 Испытания устойчивости к осадкообразованию модифицированных мембран при переработке многокомпонентных растворов

Как отмечалось ранее, интерес к разработке мембран, устойчивых к осадкообразованию, определяется перспективой их использования для переработки природных рассолов, шахтных вод и рапы. Данные растворы имеют высокий потенциал как источник редких и редкоземельных металлов. Известно, что природные воды могут содержать, например, большое количество лития, который является одним из «критически важных» химических элементов для развития промышленности и экономики России, а его эффективная добыча должна стать одним из приоритетов для стратегического развития. Большая часть ресурсов лития в виде рассолов сосредоточена в Ангара-Ленском бассейне. Особенно большим содержанием лития (до 0.5 г/л) характеризуются пластовые рассолы Знаменского газового месторождения, Иркутская область [432,437].

На **рисунке 5.20** приведены ВАХ исходной мембраны МА-41П и модифицированной мембраны МА-41ПМ₂, полученные в модельном растворе (имитат 1, **таблица 5.1**).

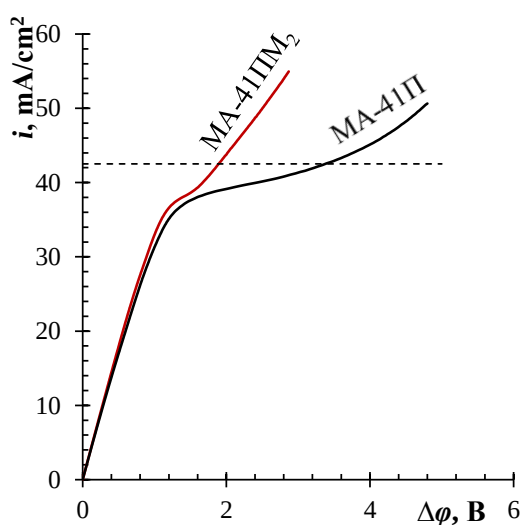


Рисунок 5.20 – Вольтамперные характеристики мембран МА-41П и МА-41ПМ₂ в модельном растворе

Установлено, что экспериментальная предельная плотность тока, $i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$, на обеих мембранах одинакова и составляет примерно 37 мА/см². Плотность тока, соответствующая $1.15 i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ (отмечена пунктирной линией), была выбрана для исследования кинетики осадкообразования в КК электродиализатора методом хронопотенциометрии (рисунок 5.21), т.к. она соответствует сверхпредельному токовому режиму, при котором каталитическая генерация H^+ и OH^- ионов интенсивно протекает на исходной мембране и подавлена на модифицированной.

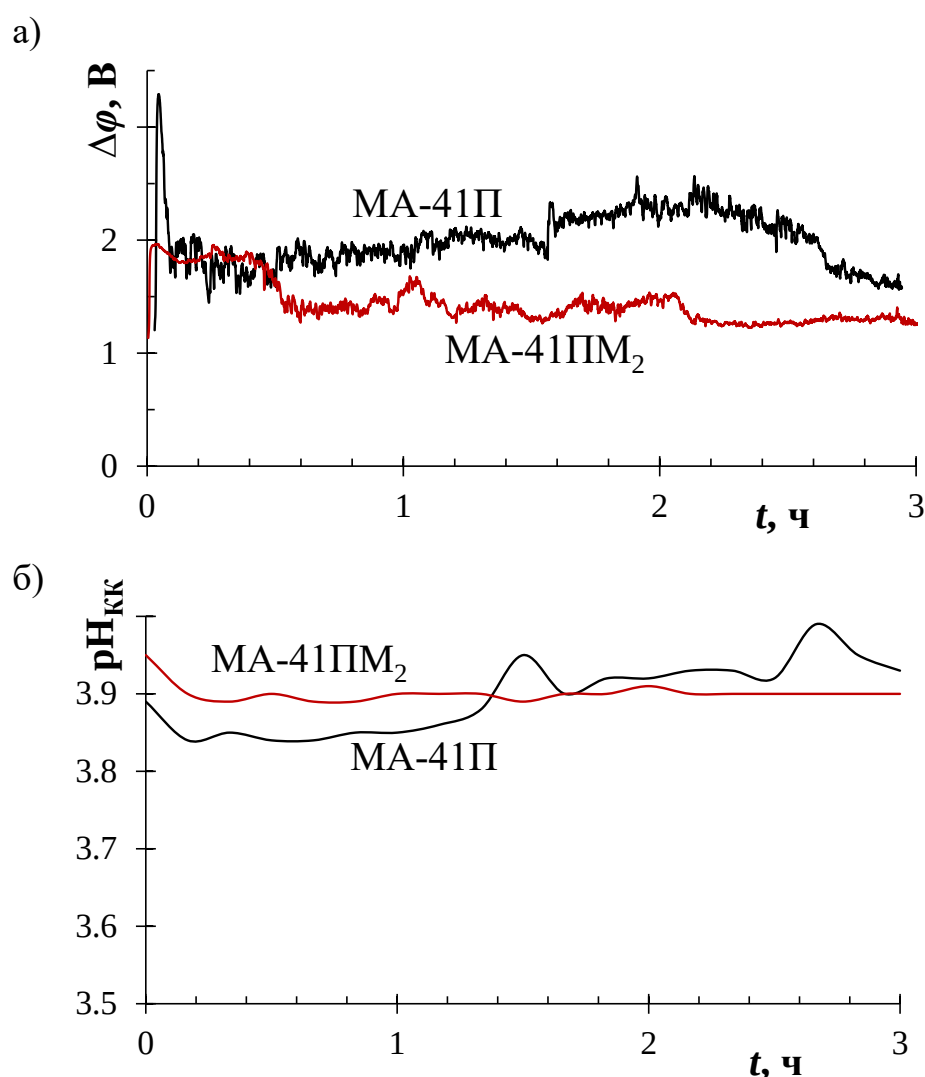
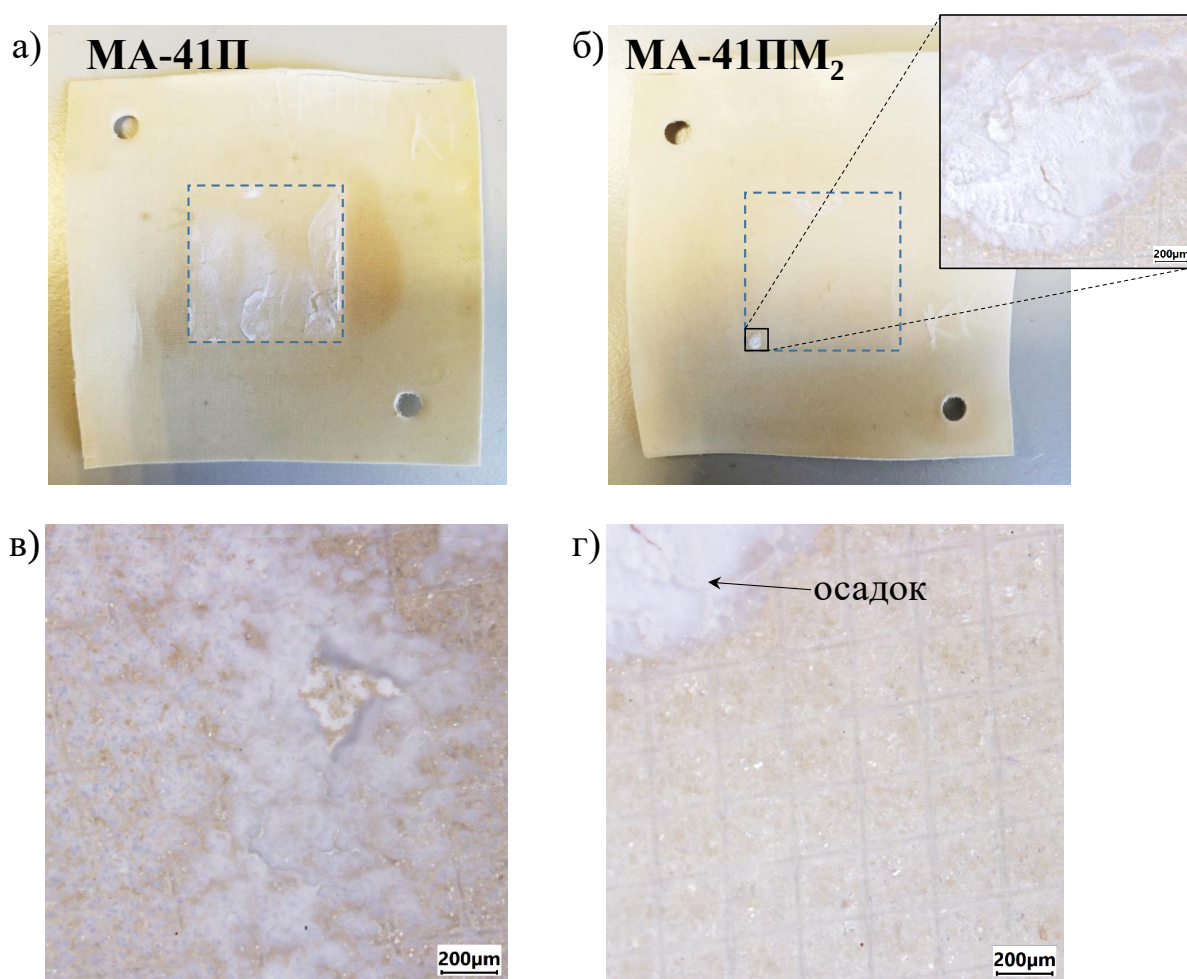


Рисунок 5.21 – Хронопотенциограммы исходной мембраны МА-41П и модифицированной мембраны МА-41ПМ₂ в имитате 1 при $1.15 i_{\text{lim}}^{\text{exp}}$ (42.5 мА/см²)

На ХП обеих исследуемых мембран наблюдаются колебания скачка потенциала: на исходной мембране амплитуда колебаний больше, чем в случае модифицированной (**рисунок 5.21а**). Эти осцилляции, как было показано выше, являются следствием ранних стадий роста кристаллов на поверхности мембран, которые спустя какое-то время эксплуатации становятся видимы. Несмотря на то, что в КК не происходило заметного изменения рН в случае эксплуатации исходной мембраны (**рисунок 5.21б**), после окончания эксперимента регистрировалось наличие осадка на ее поверхности, обращенной в КК (**рисунок 5.22а**).



Пунктирным квадратом отмечена рабочая поверхность мембраны (4 см²).

Рисунок 5.22 – Фото поверхности исходной мембраны МА-41П (а) и модифицированной мембраны МА-41ПМ₂ (б), обращенной в камеру концентрирования, и оптические изображения осадка на поверхности исходной (в) и модифицированной мембран (г) после их эксплуатации в модельном растворе в течение 3ч.

Доля рабочей поверхности (отмечена пунктиром), занятой осадком, в случае исходной мембраны намного больше (**рисунок 5.22а**), чем в случае модифицированной мембраны (**рисунок 5.22б**). В случае модифицированной мембраны осадок наблюдался только на небольшом участке, по-видимому, представляющем собой застойную зону в отношении потока раствора. Вероятно, ионы гидроксида, образовавшиеся у обессоленной стороны мембран МА-41П и МА-41ПМ₂, и прошедшие в КК, расходовались на нейтрализацию Н⁺ ионов, поступающих от КОМ, образующей КК. Но, так как было установлено, что в случае исходной мембраны скорость каталитической генерации ионов Н⁺, ОН⁻ намного выше, часть ионов ОН⁻, генерирующихся на этой мембране, расходуется на образование осадка.

Структура осадка также отличается: в случае эксплуатации исходной мембраны почти на всей ее поверхности образуется осадок разной плотности (**рисунок 5.22в**), при использовании мембраны МА-41ПМ₂ вблизи участка плотного осадка, показанного на выноске **рисунка 5.22б**, методом ОМ не было обнаружено осадка с меньшей плотностью.

Результаты РЭМ согласуются с результатами оптической микроскопии. Осадок занимает поверхность исходной мембраны плотным слоем (**рисунок 5.23а**), а на поверхности модифицированной мембраны образуется в виде островков на отдельных участках (**рисунок 5.23б**). Результаты анализа атомного состава осадка методом ЭДС (**рисунок 5.23 г**) показали, что в структуре преобладает гидроксид магния в случае исходной и модифицированной мембран. В случае исходной мембраны на поверхности встречаются участки, занятые карбонатом кальция (**рисунок 5.23 г**), имеющим характерную кубическую форму (выноска **рисунка 5.23а**), который не был обнаружен на поверхности МА-41ПМ₂ [432].

Аналогичные результаты получены при испытании в тех же условиях (с использованием имитата 1) мембран МА-41П и Ralex AMH PES (Чехия), модифицированных коммерческим сополимером ДАДМАХ и акриловой кислоты – Polyquaternium-22 (CAS No. 53694-17-0, Career Henan Chemical, China) [353]. Показано, что модифицированные образцы МА-41Пмод и Ralex AMH PESмод превосходят исходные мембраны по электрохимическим

характеристикам. Электрохимические свойства особенно сильно изменяются при модификации мембран со слабоосновными аминогруппами МА-41П по сравнению с мембранами Ralex AMH PES.

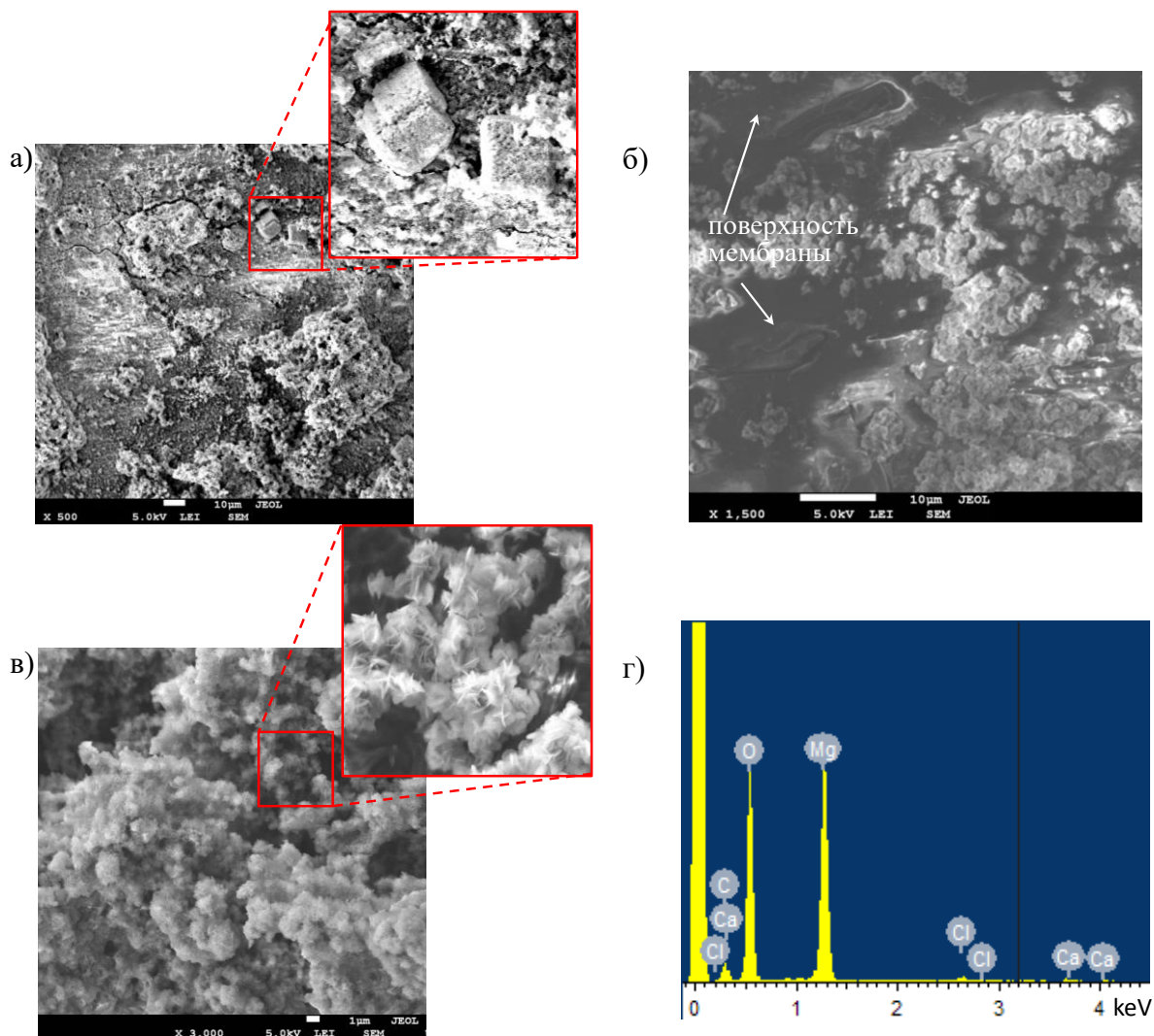


Рисунок 5.23 – РЭМ-изображения осадка на поверхности исходной (а) и модифицированной мембран (б); укрупненное изображение осадка в виде $Mg(OH)_2$ (в) и результаты анализа осадка методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на поверхности исходной мембраны (г)

Показано, что увеличение поверхностного заряда и замена вторичных и третичных аминогрупп на четвертичные приводят к интенсификации массопереноса и снижение каталитической генерации ионов H^+ , OH^- , что, в свою очередь, положительно влияет на устойчивость к осадкообразованию. В то время, как на исходной мембране МА-41П осадок визуализировался уже спустя 5 часов эксплуатации, на мембране МА-41Пмод он появлялся спустя 20 ч, а на Ralex AMH PES – через 39 ч, и через 50 часов на Ralex AMH PESмод.

Заключение к главе 5

В настоящей главе описаны результаты систематического исследования кинетики и механизмов осадкообразования на анионообменных мембранах в камере концентрирования электродиализатора, а также разработаны и охарактеризованы способы модификации коммерческих мембран, направленные на увеличение ее устойчивости к осадкообразованию. Полученные результаты позволяют сформулировать следующие основные выводы.

Исследование влияния компонентного состава перерабатываемых растворов на кинетику осадкообразования показало, что при переработке имитата 1 (содержащего ионы Mg^{2+}) на поверхности мембраны МА-41П образуется преимущественно аморфный пористый осадок $Mg(OH)_2$ с включениями кубических кристаллов $CaCO_3$, тогда как в отсутствие ионов Mg^{2+} (имитат 2) формируется плотный слой $CaCO_3$, что подтверждено методами РЭМ-ЭДС и рентгенофазового анализа. Установлено, что ионы Mg^{2+} ингибируют кристаллизацию $CaCO_3$, повышая его растворимость за счет встраивания в кристаллическую решетку, что определяет более медленное подщелачивание раствора в камере концентрирования и затрудняет определение момента начала промывки мембраны по осцилляциям скачка потенциала на хронопотенциограммах.

Для установления корреляции между формой хронопотенциограммы и кинетикой роста кристаллов на ранних стадиях осадкообразования использована лабораторная электродиализная ячейка, позволяющая проводить одновременную визуализацию поверхности анионообменной мембраны и измерение ее электрохимических характеристик. Показано, что в растворах с высоким содержанием карбонат-ионов (имитат 2) появление осадка на поверхности мембраны отчетливо коррелирует с увеличением амплитуды и периода осцилляций скачка потенциала, тогда как в присутствии значительных концентраций Mg^{2+} (имитат 1) пористая структура образующегося осадка затрудняет однозначную идентификацию начала осадкообразования по электрохимическим параметрам.

Показано, что модифицирование мембраны МА-41П бифункциональным полиэлектролитом на основе ДАДМАХ (образец МА-41ПМ) приводит к существенному снижению скорости каталитической генерации H^+ , OH^- ионов, увеличению экспериментальной предельной плотности тока и сокращению протяженности плато на вольтамперных характеристиках вследствие интенсификации электроконвекции по механизму электроосмоса первого рода. Методом электрохимической импедансной спектроскопии установлено, что вклад каталитической генерации ионов в общее сопротивление мембранной системы для МА-41ПМ в первые 10 часов эксплуатации почти в 5 раз ниже, чем для исходной мембраны, однако при длительной эксплуатации (более 50 часов) эта разница нивелируется вследствие частичной деградации модифицирующего слоя.

Разработаны и исследованы альтернативные способы модификации анионообменных мембран непосредственно внутри электродиализатора (МА-41ПМ₁ и МА-41ПМ₂), не требующие разборки модуля. Установлено, что модификация с одновременной ориентацией молекул полимера в электрическом поле (МА-41ПМ₂) обеспечивает наилучшее сочетание электрохимических характеристик среди всех исследованных образцов и сохраняет стабильность свойств на протяжении как минимум 500 часов эксплуатации в сверхпредельных токовых режимах, а повторная модификация деградировавшей мембраны позволяет восстановить ее характеристики. Показано также, что при модификации катионообменной мембраны МК-40 в аналогичных условиях интенсификации каталитической генерации ионов не происходит, что исключает негативное влияние сопутствующей модификации соседней мембраны на характеристики камеры обессоливания.

Испытания модифицированной мембраны МА-41ПМ₂ в модельном растворе, имитирующем состав пластовой воды газонефтяных месторождений, подтвердили ее устойчивость к осадкообразованию: доля поверхности, покрытой осадком, а также плотность и толщина осадочного слоя оказались значительно ниже, чем в случае исходной мембраны МА-41П, что подтверждено методами оптической и РЭМ/ЭДС. Аналогичные результаты, полученные при испытании других коммерческих мембран,

модифицированных сходными по природе сополимерами, свидетельствуют об универсальности предложенного подхода.

В целом результаты, представленные в главе 5, демонстрируют, что модификация анионообменных мембран бифункциональными полиэлектролитами на основе ДАДМАХ, реализуемая как вне, так и непосредственно внутри электродиализатора, является эффективным и технологически гибким способом подавления каталитической генерации H^+ , OH^- ионов и снижения интенсивности осадкообразования в камере концентрирования. Разработанная методика одновременной визуализации поверхности мембраны и регистрации ее электрохимических характеристик открывает возможности для более точной диагностики ранних стадий осадкообразования и может быть использована для оптимизации режимов эксплуатации и регенерации электродиализных модулей при переработке многокомпонентных природных и техногенных растворов.

6 Извлечение лития из природных и техногенных растворов

Литий – один из стратегически важных химических элементов для мировой экономики. Это связано прежде всего со стремительным развитием производства перезаряжаемых ЛИА, которые широко используются в смартфонах, ноутбуках, фото- и видеотехнике, а также в электромобилях. Особенно велика его роль в развитии инфраструктуры возобновляемой энергетики: ЛИА нередко применяются для накопления энергии, вырабатываемой топливными элементами или ветрогенераторами. Многие исследователи отмечают [450], что в связи с этим в настоящее время происходит постепенная трансформация существующей структуры энергопотребления – глобальный переход от традиционных источников энергии к возобновляемым. В ближайшем будущем ожидается снижение выбросов CO₂ от сжигания ископаемого топлива, что и определит временные рамки четвёртого энергетического перехода в истории человечества.

Растущий спрос на литиевую продукцию на мировом рынке, а также значительная доля труднодоступных запасов побуждают исследователей совершенствовать технологии извлечения лития. При этом на фоне роста спроса и тенденции к созданию безотходных технологий усиливается интерес к рециклингу лития, прежде всего из отработанных ЛИА. Объём отходов ЛИА ежегодно увеличивается, однако их повторное использование по-прежнему составляет лишь незначительную часть мирового производства литиевых солей [200]. В последние годы был опубликован ряд обзорных работ [370,451,452], в которых значительное внимание уделяется мембранным методам, обладающим коммерческим потенциалом и способным дополнить и усовершенствовать существующие технологии производства литиевых солей. В этой главе систематизирована современная информация о мембранных технологиях извлечения и рециклинга лития: представлены как литературные, так и собственные оценки эффективности баромембранных и электромембранных процессов.

Вместе с тем для оценки эффективности разделения ионов различными мембранными методами обычно используются разные параметры. В

электромембранных процессах чаще применяют оценки потоков ионов и чисел переноса через мембрану, выход по току, коэффициент селективного разделения ионов и др., тогда как в баромембранных процессах используются такие показатели, как водопроницаемость, солепроницаемость, коэффициент задерживания солей и т.д. Различие в терминологии и смысле параметров существенно затрудняет сопоставление эффективности извлечения лития разными мембранными методами. В связи с этим, в отличие от ранее опубликованных литературных данных, в рамках диссертационного исследования все результаты, полученные с использованием различных мембранных методов (баромембранные, электромембранные или их сочетания), оцениваются по единым параметрам. Представлен анализ удельных потоков лития и конкурирующих ионов через мембраны, а также коэффициентов селективного разделения ионов. Большая часть полученных результатов определения потоков разделяемых ионов через мембраны рассчитана нами на основе опубликованных данных и не всегда представлена в явном виде в оригинальных статьях.

6.1 Анализ достижений процессов селективного извлечения лития с использованием мембранных методов

Мембранные технологии могут быть встроены в традиционные гидрометаллургические процессы, как отмечалось в **главе 1**. В **таблице 6.1** сопоставлена эффективность извлечения лития из различных смешанных растворов – как из искусственных рассолов, имитирующих природные рассолы, так и непосредственно из природных рассолов (морской воды, геотермального рассола, рассола солёных озёр и др.) различных регионов.

Таблица 6.1 – Сравнение эффективности извлечения лития из модельных многокомпонентных растворов или природных рассолов с использованием мембранных методов

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
С-ЭД	Selecion CSO и ASA (Asahi Glass, Япония) [11]	имитат природного рассола из Восточного Китая: 0.15 г/л Li ⁺ , 22.5 г/л Mg ²⁺	20 парных камер, 5.9 А/м ² , 0.051 м ²	0.17	Mg ²⁺	0.22	33
	Selecion CSO (Asahi Glass, Япония) и ASV (AGC Engineering Co., Япония) [89]	природный рассол из Llullaillaco Salt Lake, Анды: 8.0 г/л Li ⁺ , 78.7 г/л Mg ²⁺ , 5.2 г/л Na ⁺ , 5.1 г/л K ⁺ , 0.05 г/л Ca ²⁺ , 283.3 г/л Cl ⁻ , 24.1 г/л SO ₄ ²⁻ , 4.1 г/л В	10 парных камер, 143 А/м ² , 0.021 м ²	3.5	Mg ²⁺	0.4	25
	Neosepta CIMS и ACS (Astom, Япония) [98]	имитат рассола: 0.14 г/л Li ⁺ , 8.4 г/л Mg ²⁺ , 3.04 г/л Na ⁺	10 парных камер, 5 В, 0.0141 м ²	0.16	Mg ²⁺	0.32	8.6
					Na ⁺	1.2	0.9
	NC-4 [104]	0.5 г/л Li ⁺ , 0.5 г/л Mg ²⁺ , 0.5 г/л Na ⁺ , 0.5 г/л K ⁺ ,	2 парных камер, 2 В на камеру, 0.0066 м ²	4.3	Mg ²⁺	0.25	4.8
					K ⁺	0.25	3
					Na ⁺	0.6	2.2

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
С-ЭД	Neosepta CIMS и ACS (Astom, Япония) [90]	имитат рассола из Jinair Salt Lake в Xitai, Китай:	10 парных камер, 10 В, 0.0141 м ²	0.108	Mg ²⁺	0.16	11.5
		0.26 г/л Li ⁺ , 15.7 г/л Mg ²⁺ , 25.5 г/л Na ⁺ , 8.4 г/л K ⁺ , 68.4 г/л Cl ⁻ , 35.3 г/л SO ₄ ²⁻					
	Neosepta CMS и ACS (Astom, Япония) [453]	разбавленный имитат рассола из Salar de Atacama, Чили:	10 парных камер, 150 А/м ² , 0.043 м ²	0.08	Na ⁺	1.7	0.8
		0.3 г/л Li ⁺ , 19.2 г/л Na ⁺ , 5 г/л K ⁺ , 2 г/л Mg ²⁺ , < 0.01 г/л Ca ²⁺ , 40.1 г/л Cl ⁻ , 3.4 г/л SO ₄ ²⁻ pH = 7			K ⁺	0.3	0.75
					Mg ²⁺	0.02	7.5
	СЕМ-5.5 [101]	0.35 г/л Li ⁺ , 1.2 г/л Mg ²⁺ , 2 г/л Ca ²⁺ , 2 г/л K ⁺	100 А/м ² , 2×10 ⁻³ м ²	1.09	Mg ²⁺	0.12	15
					Ca ²⁺	0.28	8
					K ⁺	1.22	0.9

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
С-ЭД	Neosepta CMS и ACS (Astom, Япония) [453]	разбавленный имитат рассола из Qaidam Lake, Китай: 0.1 г/л Li ⁺ , 15.8 г/л Na ⁺ , 1.2 г/л K ⁺ , 5.7 г/л Mg ²⁺ , < 0.01 г/л Ca ²⁺ , 37.6 г/л Cl ⁻ , 9.6 г/л SO ₄ ²⁻ pH = 7	10 парных камер, 150 А/м ² , 0.043 м ²	0.02	Na ⁺	1.2	1
					K ⁺	0.06	1
					Mg ²⁺	0.08	4.9
	M-co-0.50 [105]	0.35 г/л Li ⁺ , 2 г/л K ⁺ , 1.2 г/л Mg ²⁺	50 А/м ² , 2×10 ⁻³ м ²	0.3	K ⁺	1.1	0.3
					Mg ²⁺	0.15	2.2
ЭЛ	AMI-7001CR (Membrane International, США) [454]	природный рассол: 1.5 г/л Li ⁺ , 103.2 г/л Na ⁺ , 14.2 г/л K ⁺ , 3.3 г/л Mg ²⁺ , 0.6 г/л Ca ²⁺ , 1.6 г/л B ⁺ , 183 г/л Cl ⁻ , 11.1 г/л SO ₄ ²⁻ pH = 6.8	223 А/м ² , 0.01 м ²	0.3	Mg ²⁺	2.3	0.09
					Ca ²⁺	0.2	0.09

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
НФ	DL (DOW-Filmtech, США) [455]		12 бар, 175 л/(м ² ×ч), перерабатываемый раствор разбавлен в 40 раз	0.1	Mg ²⁺	0.23	13.5
					Ca ²⁺	3×10 ⁻⁴	50
	DK (DOW-Filmtech, США) [455]	разбавленный имитат рассола из Yiliping Salt Lake, Китай: 0.2 г/л Li ⁺ , 25.8 г/л Na ⁺ , 9.1 г/л K ⁺ , 12.8 г/л Mg ²⁺ , 0.16 г/л Ca ²⁺ , 65.4 г/л Cl ⁻ , 28.8 г/л SO ₄ ²⁻ pH = 7-9	10 бар, 140 л/(м ² ×ч), перерабатываемый раствор разбавлен в 35 раз	0.1	Mg ²⁺	0.6	3
					Ca ²⁺	3×10 ⁻⁴	43
	NF-270 (DOW-Filmtech, США) [455]		7.5 бар, 130 л/(м ² ×ч), перерабатываемый раствор разбавлен в 40 раз	0.05	Mg ²⁺	0.07	14
					Ca ²⁺	0.9×10 ⁻⁴	82
	NF-90 (DOW-Filmtech, США) [455]		14 бар, 40 л/(м ² ×ч) перерабатываемый раствор разбавлен в 40 раз	0.01	Mg ²⁺	0.02	8
					Ca ²⁺	0.3×10 ⁻⁴	63

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$		
НФ	FilmTec NF270–2540, (DuPont, США) [456]	разбавленный имитат рассола из Salar de Atacama, Чили: 0.05 г/л Li ⁺ , 2.75 г/л Na ⁺ , 0.7 г/л K ⁺ , 0.3 г/л Mg ²⁺ , 5.7 г/л Cl [–] , 0.5 г/л SO ₄ ^{2–} pH = 2	8 бар, 2.6 м ² , 30.9 л/(м ² ×ч), 32.6 л/(м ² ×ч)	0.2	Na ⁺	3.2	1		
		K ⁺			0.5	1			
		Mg ²⁺			0.01	27			
		разбавленный имитат рассола из Qaidam Lake, Китай: 0.01 г/л Li ⁺ , 2.3 г/л Na ⁺ , 0.2 г/л K ⁺ , 0.8 г/л Mg ²⁺ , 5.4 г/л Cl [–] , 1.4 г/л SO ₄ ^{2–} pH = 2		0.04	Na ⁺	2.7	1		
		K ⁺			0.12	1			
		Mg ²⁺			0.025	36			
		NF-270 (DOW-Filmtech, США)		0.4 г/л Li ⁺ , 11.6 г/л Mg ²⁺	6 бар, 60 л/(м ² ×ч) 0.45×10 ^{–3} м ²	–	Mg ²⁺	–	3
		PDA-PEI NF270 [129]			6 бар, 40 л/(м ² ×ч) 0.45×10 ^{–3} м ²	–	Mg ²⁺	–	7

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
НФ	FilmTec NF270–2540, (DuPont, США) [456]	разбавленный имитат рассола из Salton Sea, США:	8 бар, 2.6 м ² , 59.7 л/(м ² ×ч)	0.06	Na ⁺	4	1
		0.01 г/л Li ⁺ , 2.2 г/л Na ⁺ , 0.7 г/л K ⁺ , 1 г/л Ca ²⁺ , 6.1 г/л Cl [–] , <0.01 г/л SO ₄ ^{2–} pH = 2			K ⁺	0.77	1
					Ca ²⁺	0.09	12
	NF2 (RisingSun Membrane Technology, Китай) [457]	концентрат после ЕДИ переработки рассола из West Taijnar Salt Lake, Китай:	20 бар 52 л/(м ² ×ч) 2.2 м ²	14.8	Na ⁺	3.5	1
		2.1 г/л Li ⁺ , 1.9 г/л Na ⁺ , 0.04 г/л K ⁺ , 1.95 г/л Mg ²⁺ , 0.004 г/л Ca ²⁺ , 19.1 г/л Cl [–] , 0.26 г/л SO ₄ ^{2–}			K ⁺	0.036	1.5
					Mg ²⁺	0.4	10
					Ca ²⁺	3.6×10 ^{–4}	13.5

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
БПЭД	Astom CMB, АНА и ВР-1 (Astom, Япония), FBM (FuMA-Tech, Германия) [99]	5.5 г/л Li ⁺ , 30.8 г/л K ⁺ , 18.1 г/л Na ⁺	690 А/м ² , 0.0055 м ²	1.25	K ⁺	2.35	0.5
					Na ⁺	1.7	0.7
ЕДИ	LICGC AG-01 (OHARA corporation, Япония) и FAV-PK-130, graphite electrodes (Fumatech, Германия) [458]	имитат геотермального рассола: 0.016 г/л Li ⁺ , 10.3 г/л Na ⁺ , 0.1 г/л K ⁺ , 0.05 г/л Mg ²⁺ , 16.2 г/л Cl ⁻ , pH = 7.5	1.2 В 1.1×10 ⁻³ м ²	0.5×10 ⁻³	Na ⁺	0.7×10 ⁻³	141
					K ⁺	1.2×10 ⁻⁵	46
					Mg ²⁺	1.5×10 ⁻⁴	3
ЕДИ	ЛМО электрод [108]	разбавленный имитат рассола из Atacama, Чили: 6.9×10 ⁻³ г/л Li ⁺ , 23 г/л Na ⁺	4.5 А/м ² 1.1×10 ⁻⁴ м ²	~0.9	Na ⁺	~0.044	20680
	Пористый электрод и Neosepta CIMS (Astom, Япония) [459]	0.1 г/л Li ⁺ , 1.9 г/л Mg ²⁺	1.0 В 0.01 м ²	~0.02	Mg ²⁺	~0.025	8

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
	LiMn ₂ O ₄ электрод и Neosepta AMX (Astom, Япония) [17]	имитат рассола из Atacama, Чили: 1.5 г/л Li ⁺ , 76 г/л Na ⁺ , 18 г/л K ⁺ , 9.7 г/л Mg ²⁺ , 0.3 г/л Ca ²⁺ , 160.4 г/л Cl ⁻ , 16.5 г/л SO ₄ ²⁻ pH = 7.5	1 В 0.01 м ²	~0.05	Na ⁺	6×10 ⁻³	130
					K ⁺	1.5×10 ⁻³	73
					Mg ²⁺	7.5×10 ⁻³	12
					Ca ²⁺	0.3×10 ⁻³	6
	LiO-FeO-Mn ₂ O ₃ электрод [460]	имитат геотермального рассола: 0.026 г/л Li ⁺ , 5.9 г/л Na ⁺ , 0.03 г/л K ⁺ , 0.024 г/л Mg ²⁺ , 0.016 г/л Ca ²⁺ , 0.8 г/л Cl ⁻ , 1.5 г/л HCO ₃ ⁻	0.5 А/м ² 0.0036 м ²	~0.96	Na ⁺	~0.8	79

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
ЕДИ	LiFePO ₄ электрод и МА-3475 (Beijing Anke Membrane Separation Technology Engineering, Китай) [457]	рассол из West Taijnar Salt Lake, Китай: 2.0 г/л Li ⁺ , 0.8 г/л Na ⁺ , 0.48 г/л K ⁺ , 120.6 г/л Mg ²⁺ , 0.04 г/л Ca ²⁺ , 360.9 г/л Cl ⁻ , 31.0 г/л SO ₄ ²⁻	17.6 А/м ² 0.034 м ²	0.55	Na ⁺	0.15	1.5
					K ⁺	1.9×10 ⁻³	12
					Mg ²⁺	0.15	60
					Ca ²⁺	1.8×10 ⁻⁴	10
	MnO ₂ электрод и Nafion 115 (DuPont, США) [461]	имитат морской воды: 7×10 ⁻³ г/л Li ⁺ , 11 г/л Na ⁺ , 0.4 г/л K ⁺ , 0.4 г/л Ca ²⁺ , 1.3 г/л Mg ²⁺ , 0.2 г/л CO ₃ ²⁻ , 20 г/л Cl ⁻ , 2.7 г/л SO ₄ ²⁻	1.25 А/м ² 0.4×10 ⁻³ м ²	0.05	Na ⁺ , K ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	—	—
ЭБМ	Millipore SC [322]	0.35 г/л Li ⁺ , 0.2 г/л K ⁺ , 0.115 г/л Na ⁺	221 л/(м ² ×ч) 193 А/м ² 2×10 ⁻⁵ м ²	0.06	K ⁺	0.41	0.15
					Na ⁺	0.12	0.44

Продолжение таблицы 6.1

Метод	Мембраны	Состав раствора	Детали эксперимента	j_{Li^+} , моль/(м ² ×ч)	Конкурирующий катион, С ⁺	$j_{M^{n+}}$, моль/(м ² ×ч)	$S_{Li^+/M^{n+}}$
ЭБМ	ТМ-35, ОИЯИ, Россия [332]	имитат рассола из Восточной Сибири, Россия: 0.5 г/л Li ⁺ , 2.9 г/л K ⁺ , 1.3 г/л Na ⁺	0.2 бар 117 А/м ² 3×10 ⁻³ м ²	– 0.07	K ⁺	0.24	–∞
					Na ⁺	0.08	–∞
	GZ-PIM3 [110]	0.7 г/л Li ⁺ , 2.3 г/л Na ⁺ , 3.9 г/л K ⁺ , 4 г/л Ca ²⁺ , 2.4 г/л Mg ²⁺	3.8×10 ⁻³ м ²	0.63	Na ⁺	0.048	13.2
					K ⁺	0.031	20.3
					Ca ²⁺	3.2×10 ⁻³	196
					Mg ²⁺	2.4×10 ⁻³	260
ДД	PIM с СТА/LIX-54-100/Суанех 923 [462]	природная морская вода из Мексиканского залива и Карибского моря: 1.8×10 ⁻⁴ г/л Li ⁺ , 10.8 г/л Na ⁺ , 0.39 г/л K ⁺ , 0.42 г/л Ca ²⁺ , 1.3 г/л Mg ²⁺ , 19.5 г/л Cl ⁻ , 2.7 г/л SO ₄ ²⁻	2×10 ⁻³ м ²	1.1×10 ⁻⁴	Na ⁺	0.4	4.9
					K ⁺	0.012	3.4

Следует отметить, что большинство приведённых здесь и далее значений потоков разделяемых ионов через мембраны и коэффициентов разделения было рассчитано на основе данных, доступных в оригинальных статьях и не всегда представлено в явном виде в самих источниках. В случае ЕДИ и ЭЛ расчеты потоков и коэффициентов селективности являются примерными и отражают эффективность метода, выраженную в количестве извлеченного вещества, нормированном по времени эксперимента и площади электрода/мембраны. Аналогичные анализы результатов, полученных с использованием мембранных методов при разделении многокомпонентных смесей (имитатов или реальных растворов), характерных для растворов выщелачивания горных пород, глин, отработанных ЛИА и др. представлены в обзорных работах [14,20,21,463].

Как обсуждалось в **главе 1**, использование процессов с высоким уровнем готовности, таких как НФ и С-ЭД может обеспечить высокоселективное отделение однозарядных ионов лития, натрия и калия от многозарядных ионов кальция и магния, которые часто присутствуют в природных рассолах в избыточных количествах по сравнению с целевым ионом лития. По оценкам некоторых исследователей [90,457] многозарядные ионы могут быть отделены уже на первом этапе (**рисунок 6.1**). Следует заключить, что С-ЭД не позволяет разделять различные ионы одного и того же знака заряда [91]. Этот метод может только концентрировать их [92], для дальнейшего применения осаждения или других технологий селективного извлечения соединений лития из растворов в присутствии ионов Na^+ и K^+ . Однако, несмотря на трудности, использование С-ЭД может значительно упростить традиционную технологическую схему и имеет хорошие перспективы для промышленного применения.

Метод ЕДИ, в частности МЕДИ, также имеет потенциал тиражирования. Селективные электроды могут изготавливаться практически любого размера и обладают удовлетворительной стабильностью [16]. Существенным преимуществом (М)ЕДИ является механизм селективного разделения, позволяющий эффективно выделять литий даже из растворов с преобладающим содержанием однозарядных ионов K^+ и Na^+ , концентрации

которых в природных растворах зачастую превышают концентрацию Li^+ . Анализ показателей производительности (М)ЕДИ свидетельствует о потенциальной применимости этого метода в промышленном масштабе при извлечении лития из рассолов: поток извлекаемых ионов лития может достигать $1 \text{ моль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$ [108,460].

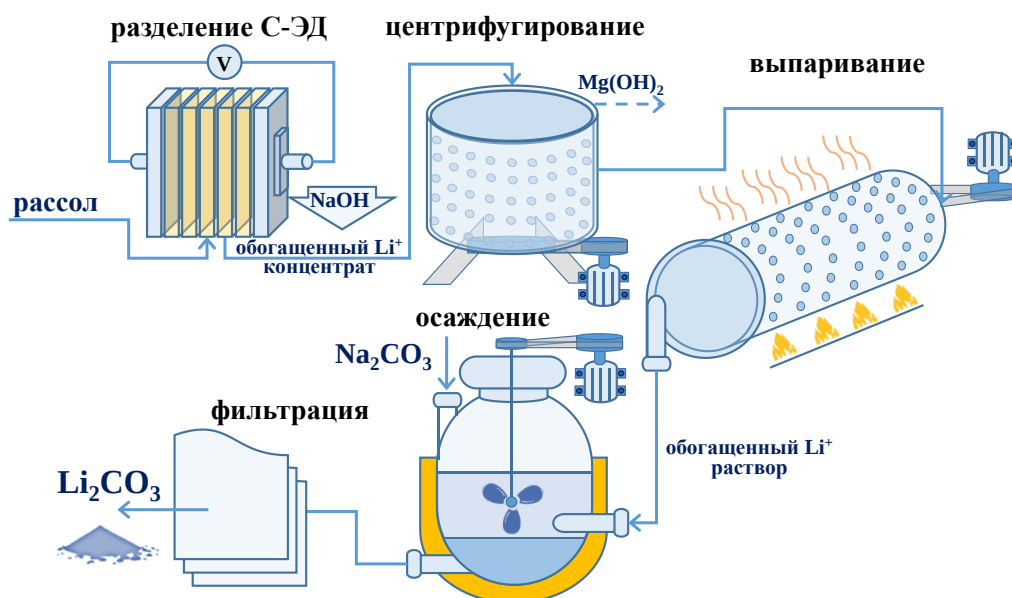


Рисунок 6.1 – Упрощённая схема получения Li_2CO_3 из рассола с использованием С-ЭД и реагентного осаждения [90]

W. Xu et al. [457] предложили мембранную технологию получения карбоната лития из рассола, сочетающую МЕДИ, НФ, ОО, выпаривание и осаждение (**рисунок 6.2**). На первой стадии литий извлекается из вод озера Western Taijinar (Китай) с использованием селективных электродов LiFePO_4 и FePO_4 , попеременно работающих в качестве анода и катода, и разделённых АОМ. Производительность по литию на этапе МЕДИ составила $0.55 \text{ моль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, а селективность разделения по отношению к Na^+ и K^+ , по нашим оценкам [14], – приблизительно 1.5 и 12 соответственно.

Далее для выделения фракции однозарядных ионов из концентрата, полученного после МЕДИ, применялась НФ. Благодаря высокому содержанию лития в поступающем на эту стадию растворе, его поток через коммерческую мембрану NF2 (RisingSun Membrane Technology, Китай), по нашим оценкам, составил около $15 \text{ моль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$. Для повышения чистоты

конечного продукта необходимы последующие стадии концентрирования методом ОО и реагентного осаждения (рисунок 6.2).

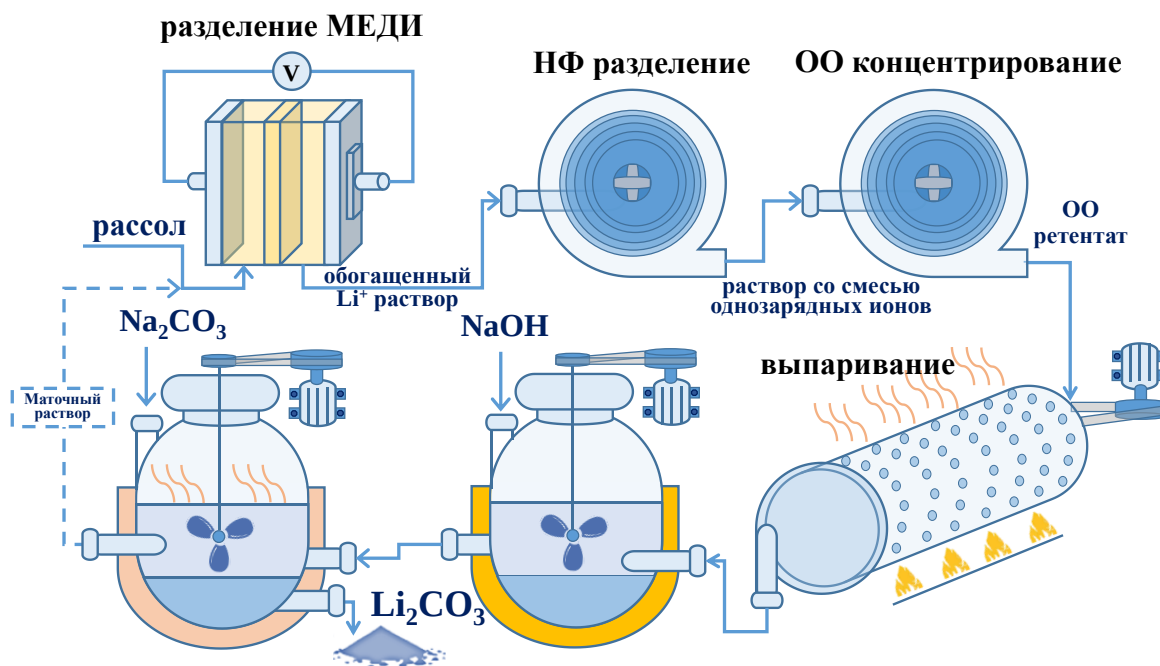


Рисунок 6.2 – Схема комбинированной мембранной технологии получения карбоната лития с использованием МЕДИ [457]

Процесс добычи лития из минерального сырья сложнее, чем из рассолов, т.к. сопряжен с высокими энергетическими и финансовыми затратами на измельчение твердой руды, ее высокотемпературный обжиг (кальцинацию) и последующее выщелачивание с использованием концентрированных кислот [464]. После выщелачивания литий присутствует в растворе в виде иона. Для его извлечения могут применяться те же гидрометаллургические и мембранные технологии, что и при переработке рассолов. Как и в рассмотренном ранее случае, активными конкурентами лития при использовании мембранных технологий выступают однозарядные ионы (Na^+ и K^+), и многозарядные ионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} и Al^{3+}).

В работе Martin et al. [94] предлагается схема извлечения лития из минерала циннвальдит (рисунок 6.3). Элюат с содержанием лития около 0.3 г/л получали в результате углекислотно-водного выщелачивания руды. Далее, после реагентного удаления Al^{3+} , Fe^{3+} и K^+ , раствор концентрировали с использованием мКОМ Neosepta CMS (Astom Corp., Япония). Концентрат

обогащался ионами Li^+ , K^+ и Rb^+ , после чего подвергался обработке Na_2CO_3 . По нашим оценкам [14], поток лития через мембрану Neosepta CMS в экспериментах [94] составил $0.6 \text{ моль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, а коэффициент селективного разделения по отношению к Ca^{2+} и Mg^{2+} – около 10 и 17, соответственно. Предлагаемый процесс обеспечивает чистоту получаемого Li_2CO_3 более 99%.

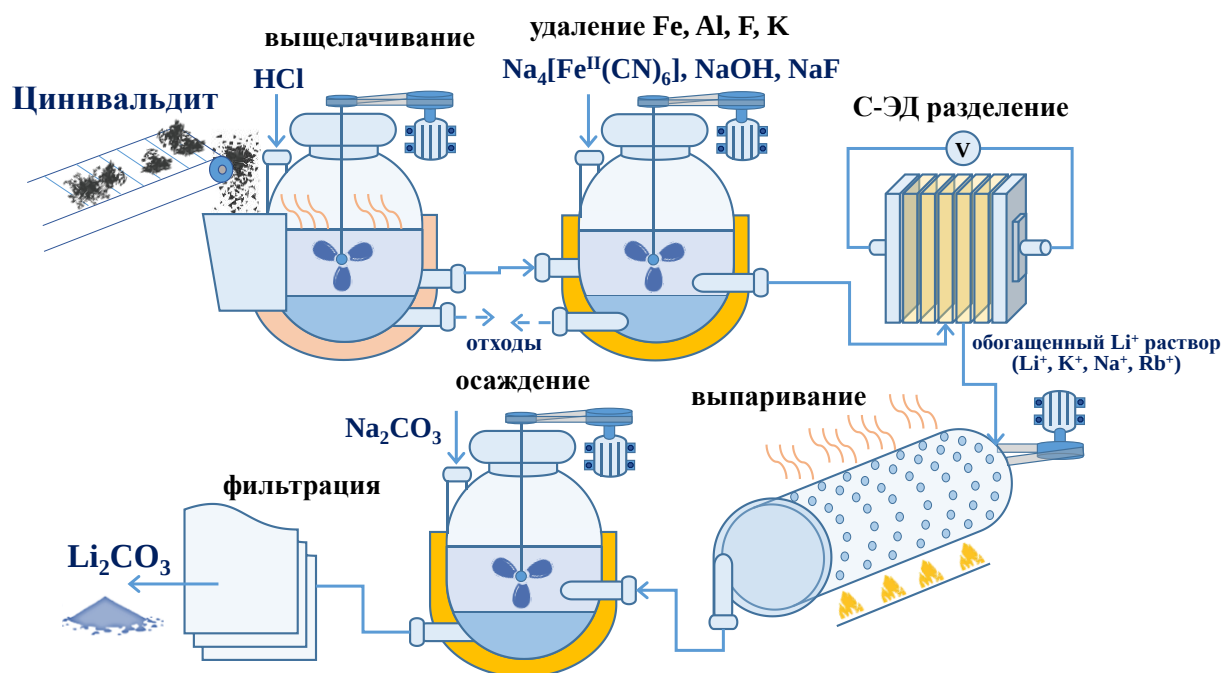


Рисунок 6.3 – Схема процесса добычи лития из минерала с применением С-ЭД для обогащения концентрата ионами Li^+ , K^+ и Rb^+ [94]

В ряде работ предприняты попытки ухода от использования дорогих мКОМ в разделении ионов. Одним из таких процессов может стать совместная реализация обычного ЭД и комплексообразования с ЭДТА [95,465]. Комплексные ионы движутся через обычную АОМ к аноду, тогда как несвязанные в комплекс ионы Li^+ и остаточный поток двухзарядных ионов направляются через КОМ к катоду (**рисунок 6.4**). Коэффициент селективного разделения ионов не может быть рассчитан в данном случае, поскольку литий и сосуществующие ионы переносятся через разные мембраны. Лишь незначительная часть ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} переносится совместно с Li^+ , и коэффициент селективного разделения достигает очень высоких значений. При оптимальных условиях при добавлении избытка ЭДТА энергозатраты составляют $9.7 \text{ кВт} \times \text{ч}/\text{моль } \text{Ni}^{2+}$ и $15.3 \text{ кВт} \times \text{ч}/\text{моль } \text{Co}^{2+}$ на I и II стадиях

соответственно. На III стадии разделения Li^+ и Mn^{2+} энергозатраты будут на порядок ниже за счёт использования более низкого скачка потенциала для разделения – 3 В против 18 В на I и II стадиях. Таким образом реализация трехстадийного ЭД процесса позволяет отделить литий от ионов никеля на первой стадии, от кобальта – на второй и от марганца – на третьей. По оценке авторов [95], ионы Li^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} извлекаются с высокой степенью чистоты (более 99 масс. %). Однако в процессе разделения в исходный раствор добавляется небольшое количество NaOH для смещения ионного равновесия, вследствие чего получаемый литиевый продукт оказывается загрязнён солями натрия. На следующем этапе необходимо отделить ионы Li^+ от Na^+ .

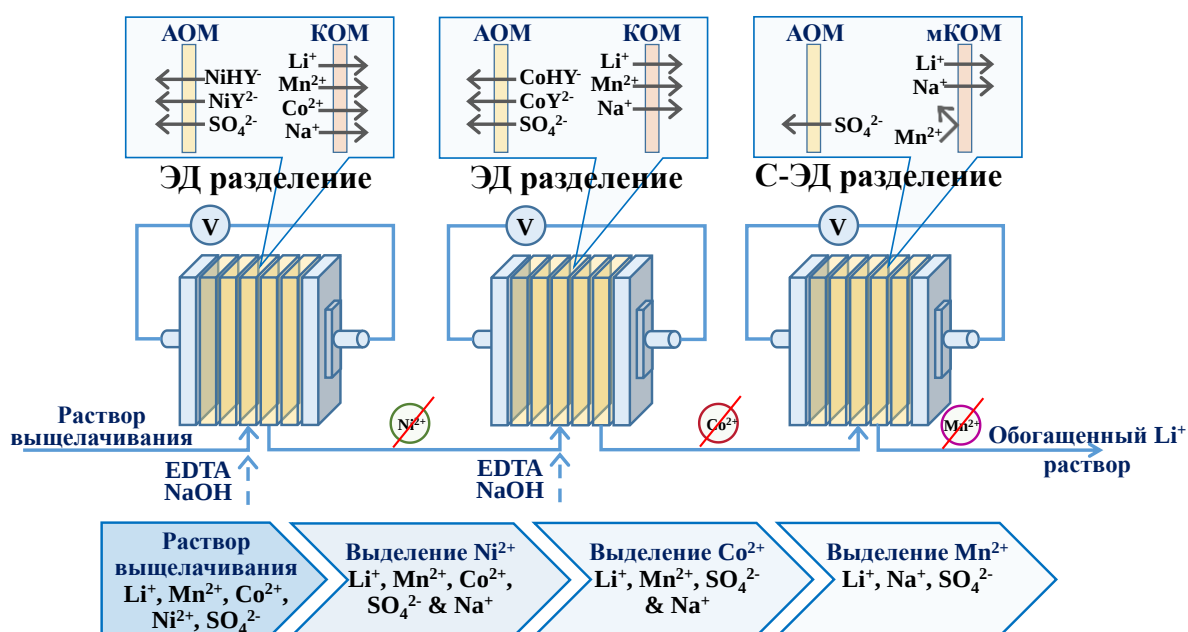
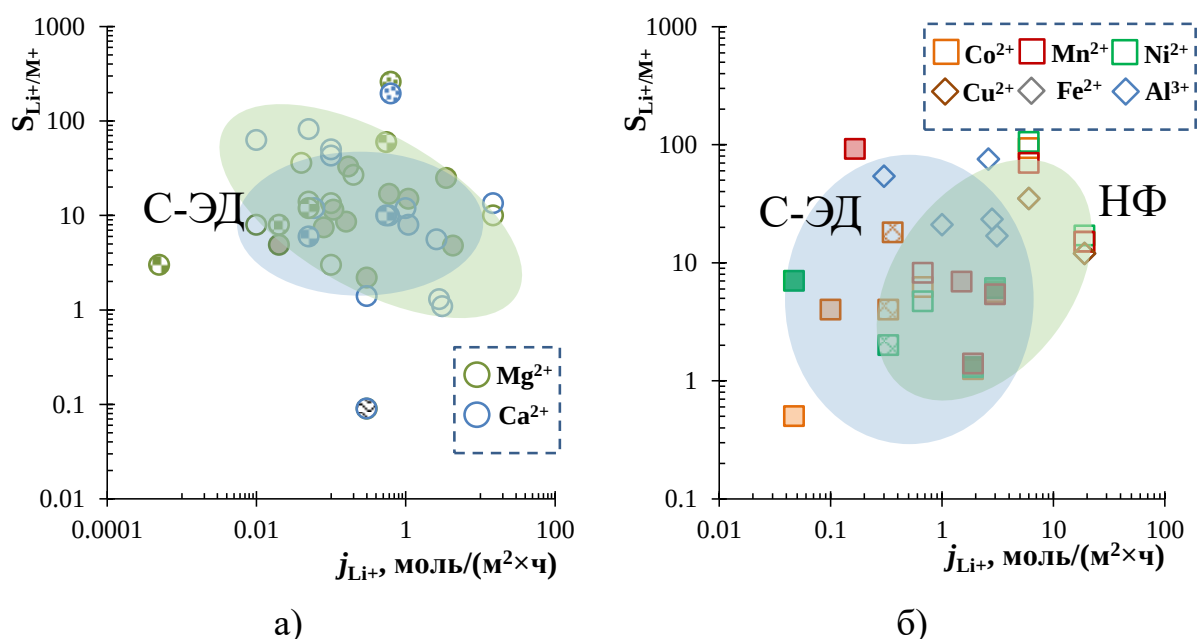


Рисунок 6.4 – Схема трехстадийного ЭД процесса для отделения лития от никеля (стадия I), кобальта (стадия II) и марганца (стадия III) [95]

Что касается эффективности С-ЭД и других мембранных методов, то сделать однозначный вывод сложно. Например, ранее нами было установлено, что поток лития через лабораторные НФ мембраны, отличающиеся высокой селективностью, варьируется в диапазоне 10^{-4} – 10^{-3} моль/($\text{м}^2 \times \text{ч}$) [21]. Однако приведенный здесь анализ (таблица 6.1) и аналогичные результаты испытаний коммерческих и лабораторных мембран в многокомпонентных

растворах выщелачивания [14], показывают, что потоки ионов лития через НФ мембраны вполне сопоставимы с потоками через мКОМ (рисунок 6.5).



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.

Рисунок 6.5 – Диаграммы «компромисса» между потоком через мембрану 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

Эти выводы на основе анализа экспериментальных результатов качественно и количественно согласуются с теоретическими оценками (рисунок 6.6). В работе Wang и соавт. [466] представлен анализ эффективности разделения Li^+/Mg^{2+} методом С-ЭД с использованием математической модели ионного переноса, основанной на теории Максвелла–Стефана. В отличие от большинства предшествующих исследований, где сопоставление различных типов мембран затруднено из-за несогласованности экспериментальных условий и составов растворов, авторы [466] предложили унифицированный расчётный подход, позволяющий корректно сравнить композитные мКОМ с различным типом поверхностного слоя и НФ мембраны в рамках одной модели. Каждый слой композитной мембраны характеризуется

радиусом пор, плотностью заряда и эффективной толщиной, а перенос ионов через мембрану описывается с учётом вкладов адвекции, диффузии и электромиграции, а также доннановского и прочих эффектов разделения на межфазных границах.

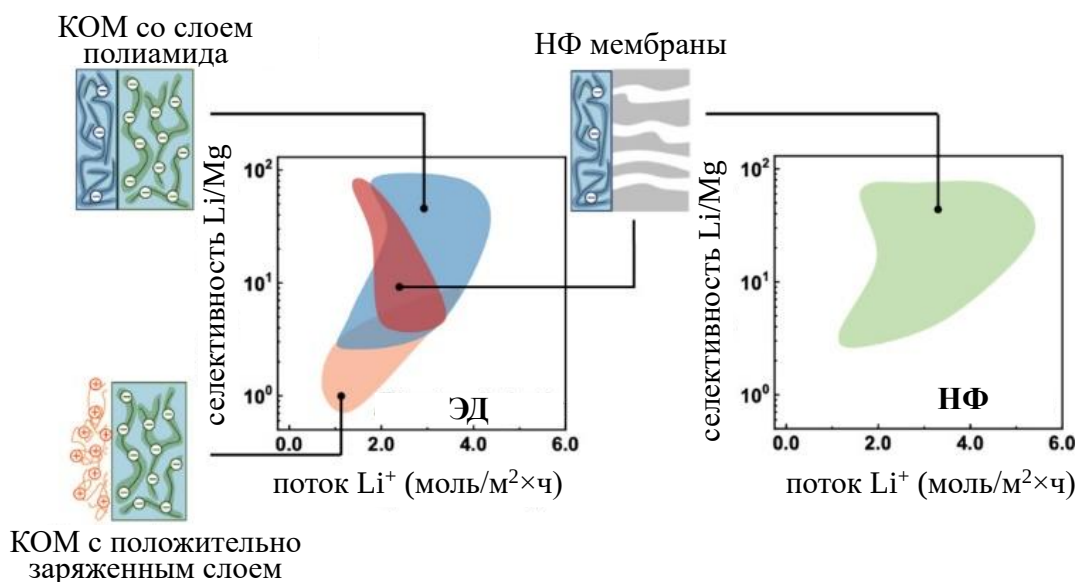


Рисунок 6.6 – Теоретические области «компромисса» для разных типов мембран при использовании С-ЭД (0-100 А/м²) и НФ (10-25 бар) [466]

Результаты моделирования [466] показали, что мКОМ с плотным поверхностным полиамидным слоем обеспечивают в несколько раз (а в отдельных случаях на порядок) более высокую селективность разделения $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ по сравнению с мембранами, содержащими рыхлый слой с положительно заряженными группами. Это объясняется тем, что плотная полиамидная плёнка эффективнее подавляет проникновение Mg^{2+} за счёт стерического и гидродинамического исключения, тогда как в случае мембран с поликатионным слоем доминирует лишь электростатическое отталкивание одноимённо заряженных ионов, которое менее эффективно ограничивает перенос двухзарядных катионов. При этом было установлено, что мКОМ с полиамидным слоем, применяемые в электродиализе, демонстрируют производительность, сопоставимую с полиамидными НФ мембранами, работающими в условия НФ разделения, что указывает на принципиальную взаимозаменяемость этих подходов при определённых условиях. По мнению авторов [466], НФ обладает преимуществом перед С-ЭД с точки зрения низкой

стоимости мембранного модуля. Для его использования на практике НФ мембрана должна обладать тонкой высокопористой подложкой с низкой извилистостью пор. При увеличении толщины подложки резко возрастает внутренняя концентрационная поляризация, что приводит к существенному снижению как селективности разделения, так и удельного потока лития через мембрану.

В недавних работах Foo и др. [453,456] представлено сравнение результатов испытаний 10-парного ЭД модуля с мКОМ Neosepta CMS (Astom, Япония [453] и экспериментальной установки для НФ разделения с коммерческой мембраной FilmTec NF270–2540 (DuPont, США) [456] при обработке растворов одинакового состава, соответствующих рассолам из озер Salar de Atacama, Чили, и озера Qaidam Lake, Китай. При оптимальных условиях испытаний было установлено [453], что НФ демонстрирует высокую селективность разделения $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ в разбавленных растворах, которая снижается с увеличением концентрации исходного раствора. В то же время ЭД сохраняет селективность разделения даже в гиперсоленых условиях, что может быть использовано для применения при переработке подобных растворов. Причиной отличий является более слабое исключение Доннана в случае НФ мембран по сравнению с мКОМ. Помимо ограничений относительно концентрации перерабатываемых растворов, это также приводит к другим особенностям. Из-за различного механизма разделения ионы лития переносятся вместе с молекулами воды в пермеат в случае НФ. Это не позволяет значительно концентрировать ионы лития в пермеате, в отличие от концентрата при экстракции лития методом ЭД [467].

Разделение смеси однозарядных ионов является одним из самых серьезных препятствий для мембранных методов, что уже упоминалось выше. Согласно проведенному анализу (**рисунок 6.7**), для достижения высокой эффективности селективного разделения ионов Li^+ по отношению к ионам K^+ и Na^+ можно использовать метод ЕДИ или МЕДИ. Селективность достигается за счет повышения сродства катионов к электроду [14]. С другой стороны, это также накладывает ограничения. Производительность ЕДИ и МЕДИ не превышает поток лития через мембраны в С-ЭД и НФ.

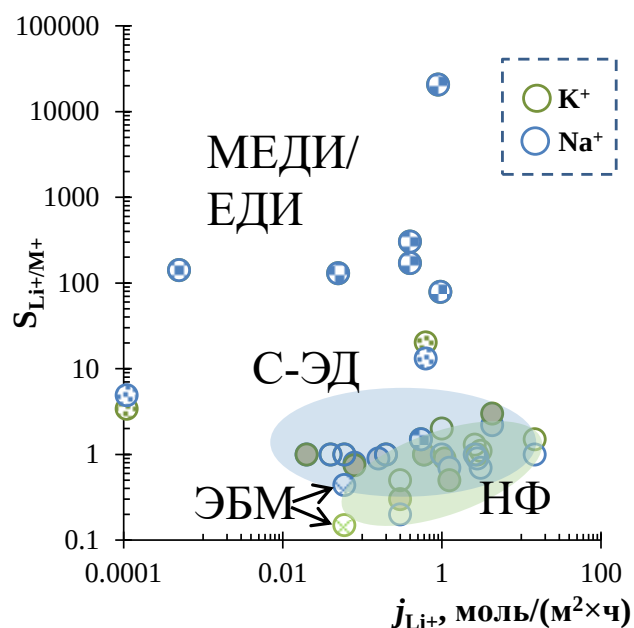


Рисунок 6.7 – Диаграмма компромисса между потоком через мембрану и селективностью при разделении однозарядных ионов Li^+ , K^+ и Na^+

К сожалению, не все результаты могут быть корректно представлены на диаграммах компромисса (**рисунок 6.7**). Метод ЭБМ недавно был протестирован в укрупненном масштабе (эффективная площадь мембраны составила 0.003 м^2) [332] и показал свою эффективность. Метод можно комбинировать с С-ЭД и обычным ЭД [43] для извлечения однозарядных ионов и их концентрирования. Согласно представленным оценкам [332], энергопотребление мембранного блока при ЭБМ разделении не превышает $0.18 \text{ кВт} \times \text{ч/моль LiCl}$. В то же время использование мембран с более широкими порами, диаметр которых составляет 400 нм [326] против 35 нм [332], в аналогичном процессе приводит к естественному увеличению энергопотребления в 30 раз. Это вызвано необходимостью приложения высокого напряжения (13 В против 0.5 В) для достижения сопоставимых результирующих потоков лития.

Метод уникален благодаря механизму разделения ионов. Потоки ионов Li^+ , а также конкурирующих ионов K^+ и Na^+ могут быть противонаправлены в мембране [332]. В этом случае селективность разделения ионов лития и сосуществующих однозарядных ионов стремится к бесконечности. Однако теоретическое исследование [332] показало, что чистый поток представляет

собой разницу между компонентами миграции, диффузии и конвекции, причем одна из них значительно больше по абсолютной величине, чем чистый поток. Главный недостаток ЭБМ метода заключается в том, что небольшое изменение плотности тока или разности давлений приводит к большому изменению потоков ионов, когда их чистые потоки близки к нулю.

Таким образом при выборе метода селективного разделения ионов необходимо учитывать не только преимущества данного метода, но и его недостатки, а также области применения. На **рисунке 6.8** представлена диаграмма, которая отражает их для наиболее часто предлагаемых методов.

Метод		Концентрация лития в растворе	Общее солесодержание	Эффективность (j vs. S)	Долговечность	Потребление энергии	Потенциал масштабирования	Экологичность	УГТ
Концентрирование	ОО								Коммерческий
	ЭД								Коммерческий
	МЭД/МСД								Пилотный
Разделение	НФ								Коммерческий
	С-ЭД								Пилотный
	(М)ЕДИ								Лабораторный
	ЭБМ метод								Лабораторный
	ЛСМ (ИСМ, ЖМ, ИИМ)								Лабораторный
Конверсия	ЕЛ/БПЭД								Коммерческий
	ДД/ПИД								Лабораторный
Хорошо  Плохо									

Рисунок 6.8 – Оценка эффективности, производительности и коммерческой доступности различных мембранных методов извлечения и концентрирования лития из рассолов

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. Выводы об эффективности проанализированных мембранных методов, согласно **рисунку 6.8**, могут быть связаны только с пригодностью к переработке литийсодержащих растворов.

Из представленных данных (**рисунки 6.8**) можно сделать вывод, что баромембранные и термический процессы (ОО, НФ, МЭД/МСД) уже имеют коммерческое (ОО, НФ) либо опытно-промышленное (МЭД/МСД) воплощение и получают высокие оценки по простоте масштабирования и энергопотреблению. Однако эти процессы уступают электромембранным методам по эффективности собственно разделения ионов лития (НФ), о чем сообщалось выше, и подходит для концентрирования (ОО, МЭД/МСД). Селективность мембран для баромембранных процессов (ОО и НФ) определяется преимущественно размерным и зарядовым исключением, а не специфическим сродством к иону лития. Электромембранные методы (С-ЭД/БПЭД, МЕДИ), напротив, показывают наивысшую эффективность разделения при умеренном энергопотреблении. Однако демонстрируют весьма ограниченную пригодность для переработки высокоминерализованных растворов. Это согласуется с приведёнными выше в тексте данными о снижении селективности С-ЭД и падении ёмкости МЕДИ при высокой ионной силе раствора. При этом уровень готовности этих технологий также ниже: С-ЭД/БПЭД находится на опытной (пилотной) стадии, а МЕДИ – на лабораторном уровне готовности (УГТ).

Таким образом, диаграмма подтверждает отсутствие универсального мембранного метода, одновременно удовлетворяющего требованиям высокой селективности, низкого энергопотребления и готовности к промышленному масштабированию: методы с высокой специфичностью к литию остаются наименее зрелыми технологически, тогда как промышленно освоенные баромембранные процессы (ОО, НФ) обладают ограниченной собственной

селективностью по отношению к литию. Это обосновывает целесообразность комбинированных схем, в которых баромембранные или сорбционные методы выполняют функцию предварительного концентрирования и снижения общего солесодержания, а электромембранные или ионоселективные методы – функцию финальной селективной доочистки.

6.2 Техничко-экономические аспекты извлечения лития с использованием мембранных методов

Проблема функционирования мембранных процессов в условиях высокой минерализации может быть решена путем применения сорбционных методов селективного извлечения лития на первом этапе. Как упоминалось в предыдущих главах, сорбенты позволяют снизить общее солесодержание и повысить отношение концентрации лития к конкурирующим ионам, которые обычно присутствуют в избытке в природных рассолах. Согласно актуальным оценкам [141] сорбционные методы обладают наивысшим УГТ и активно тестируются по всему миру.

В обзорной работе Sun и соавт. [152] выделены три основных класса сорбентов для извлечения лития из рассолов с высоким отношением Mg/Li: алюминиевые сорбенты ($\text{LiCl} \times 2\text{Al}(\text{OH})_3 \times n\text{H}_2\text{O}$, слоистые двойные гидроксиды Li/Al-LDH), марганцевые ионные сита (на основе шпинели LiMn_2O_4 и её производных $\lambda\text{-MnO}_2$, $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$) и титановые ионные сита (слоистый $\text{Li}_2\text{TiO}_3/\text{H}_2\text{TiO}_3$ и шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$).

Алюминиевые сорбенты – единственные из этой группы, уже нашедшие промышленное применение: они селективны за счёт стерического исключения Mg^{2+} из решётки $\text{Al}(\text{OH})_3$ и не требуют реагентной десорбции, однако обладают низкой сорбционной ёмкостью (обычно 3-8 мг/г) и требуют грануляции порошка перед промышленным использованием, что снижает эффективность. Сорбенты на основе ДГАЛ-Cl были разработаны в ИХТТМ научной группой под руководством Н.П. Коцупало [468].

Вне зависимости от типов сорбентов способ их применения имеет ряд ограничений. Сорбенты накапливают кальций и магний (суммарно до 20 %), а

также натрий и калий (суммарно до 40 %), которые тоже попадают в элюаты. При этом в раствор переходит лишь часть лития (до 30 %), захваченного сорбентом в одном цикле сорбции-десорбции. На следующем этапе в полученный раствор элюата требуется добавлять реагенты для осаждения многозарядных ионов в составе малорастворимых соединений и удаления однозарядных ионов натрия и калия. В связи с этим мембранные технологии, и в частности электродиализ, могут стать альтернативным путем для разделения фракций одно- и многозарядных ионов из растворов элюатов и растворов выщелачивания, что позволит существенно повысить качество литиевого продукта.

Технико-экономическая оценка методов сорбционного извлечения лития требует сопоставления не только показателей удельных капитальных и операционных затрат, но и качественных характеристик процесса (скорости, степени извлечения и требований к площади и водопотреблению и др.). Именно совокупность этих параметров определяет конкурентоспособность технологии по отношению к традиционному испарительному способу получения литиевых солей. В то же время литиевые регионы России не подходят для концентрирования в открытых прудах и речь идет о сравнении характеристик сорбционно-реагентного процесса извлечения лития и сорбционно-мембранного.

Обобщённые данные по действующим и пилотным проектам показывают, что капитальные затраты сорбционных методов (26 – 34 тыс. долл. США на тонну годовой мощности в эквиваленте карбоната лития, ЛКЭ) сопоставимы с капитальными затратами испарительных прудов (23 – 34 тыс. долл. США / т. ЛКЭ) и, таким образом, не является определяющим фактором экономической привлекательности [469]. Ключевое преимущество сорбционного извлечения заключается в существенно более низких операционных затратах (2.8 – 3.6 против 3.3 – 4.9 тыс. долл. США / т. ЛКЭ) и на порядок более высокой скорости процесса – часы-сутки против месяцев-лет при сопоставимой или более высокой степени извлечения лития. Такое соотношение объясняется отказом от протяжённых по времени и занимаемой площади испарительных прудов и возможностью непрерывной, не зависящей

от погодных условий эксплуатации установок, что особенно значимо для регионов с ограниченными водными и земельными ресурсами.

Принципиальное ограничение чисто сорбционных процессов состоит в неполноте разделения ионов, о чем сообщалось ранее. Это обусловлено природой самого механизма сорбции: селективность ионных сит и ионообменных смол по отношению к литию реализуется преимущественно за счёт различий в энергии гидратации и стерических параметров катионов, что не обеспечивает полного исключения конкурирующих ионов, особенно при их значительном избытке в исходном рассоле. Следствием является необходимость дополнительной ступени очистки, что и определяет функциональную роль мембранного этапа в комбинированных схемах – не как альтернативы сорбции, а как её технологического дополнения.

Экономическая целесообразность такого дополнения подтверждается сопоставительным анализом реализованных промышленных схем. Интеграция сорбционного концентрирования с последующей мембранной ступенью (фильтрация, электродиализ) в проектах, перерабатывающих рассолы с отношением $Mg^{2+}/Li^{+} \approx 6$, позволяет достигать операционных затрат на уровне около 5 тыс. долл. США /т. ЛКЭ при капитальных затратах 26 тыс. долл. США /т. ЛКЭ [469]. Иными словами, оцененные значения получаются более низкими, чем в проектах с исключительно сорбционным циклом, несмотря на дополнительную капиталоёмкость мембранного оборудования. Это согласуется с выводом отраслевых обзоров о том, что интеграция методов извлечения, использующих взаимно дополняющие механизмы селективности (сорбция по энергии гидратации/размеру пор сорбента и мембранное разделение по доннановскому исключению и стерическому просеиванию), представляет собой устойчивую тенденцию развития литиевых технологий, а не частный технологический приём.

Для количественной оценки энергетической составляющей мембранного этапа необходимо опираться на данные анализа жизненного цикла, поскольку удельное энергопотребление существенно зависит от минерализации перерабатываемого раствора и концентрации лития, о чем сообщалось в **главе 4**. Согласно обобщённым данным [24], удельное

энергопотребление электродиализа варьируется в диапазоне 0.2–7 кВт×ч/м³ для маломинерализованных растворов и 2–17 кВт×ч/м³ для растворов с минерализацией на уровне морской воды. Применительно непосредственно к извлечению лития диапазон составляет 0.01–3.8 кВт×ч/кг Li⁺ [14,21]. Столь широкий разброс отражает как различия в конструкции ячеек и плотности тока, так и неоднородность методик расчёта в первоисточниках, на что отдельно указывают авторы обзоров [14,24]. Баромембранные методы ОО и НФ демонстрируют сопоставимые удельные показатели (0.5–3 и 2–7 кВт×ч/м³, соответственно), тогда как МЕДИ характеризуется на два-три порядка более низким энергопотреблением в пересчёте на извлекаемый ион (0.0018 – 0.0023 кВт×ч/моль Li⁺ [24]). Это, однако, компенсируется существенно меньшей абсолютной производительностью метода МЕДИ и, как следствие, ограниченной применимостью для растворов с высокой концентрацией целевого компонента. Удельная стоимость обработки 1 м³ раствора для сопоставимых по масштабу процессов составляет порядка 0.75 долл. США /м³ для ОО и 0.85 долл./м³ для ЭД, а для гибридных конфигураций с МИОМ – 0.6–0.63 долл. США /м³ [24], что свидетельствует не о принципиальном экономическом превосходстве какого-либо одного метода, а о необходимости подбора конкретной технологической цепочки под состав и минерализацию перерабатываемого раствора.

Стоит отметить, что реализация сорбционно-реагентного процесса извлечения лития по оценкам некоторых экспертов и испытательных центров является более состоятельной в связи с кажущимися высокими капитальными затратами на реализацию сорбционно-мембранного процесса. Однако проведенный анализ указывает на крайне близкие значения затрат для сорбционного и сорбционно-мембранного процессов. Высокое энергопотребление мембранных процессов восполняется возможностью их применения в литиевых регионах со сложными климатическими и географическими условиями, где их ценность будет определяться безреагентностью и минимизацией количества отходов. Предварительные оценки показывают, что для извлечения лития реагентным путем из элюатов, полученных методом сорбции из природных рассолов, попутно добываемых

на газонефтяных месторождениях Ангаро-Ленского бассейна, потребуется суммарно от 2 т реагентов на 1 т произведенного Li_2CO_3 (карбонат натрия, кислоты, щелочи и др.). При этом в результате реализации такого процесса образуется не менее 8 т отходов суммарно в пересчете на сухие вещества. Таким образом операционные и капитальные затраты на реализацию мембранных процессов имеют второстепенное значение, а коэффициент селективного разделения и удельный поток ионов (производительность) являются основополагающими функциональными параметрами для сравнительного анализа и обоснования выбора.

6.3 Сорбционно-мембранный процесс извлечения лития

В связи с тем, что задача извлечения лития из природных рассолов является сложной и не может быть решена путем применения одного метода, на практике потребуется сочетать достоинства сорбции и нескольких мембранных методов селективного разделения и концентрирования. При этом энергозатраты отдельных сочетаемых процессов имеют не самое критическое значение, т.к. ценность извлекаемого лития, а в перспективе и комплексного освоения минерального сырья, перевешивает затраченные ресурсы. На основании проведенного анализа эффективности процессов и решаемых задач селективного разделения предложена схема малореагентного сорбционно-мембранного процесса извлечения лития (**рисунок 6.9**).

В процессе сочетаются этапы предварительной водоподготовки, сорбционного концентрирования, УФ удаления 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 сосуществующих компонентов мембранными методами.

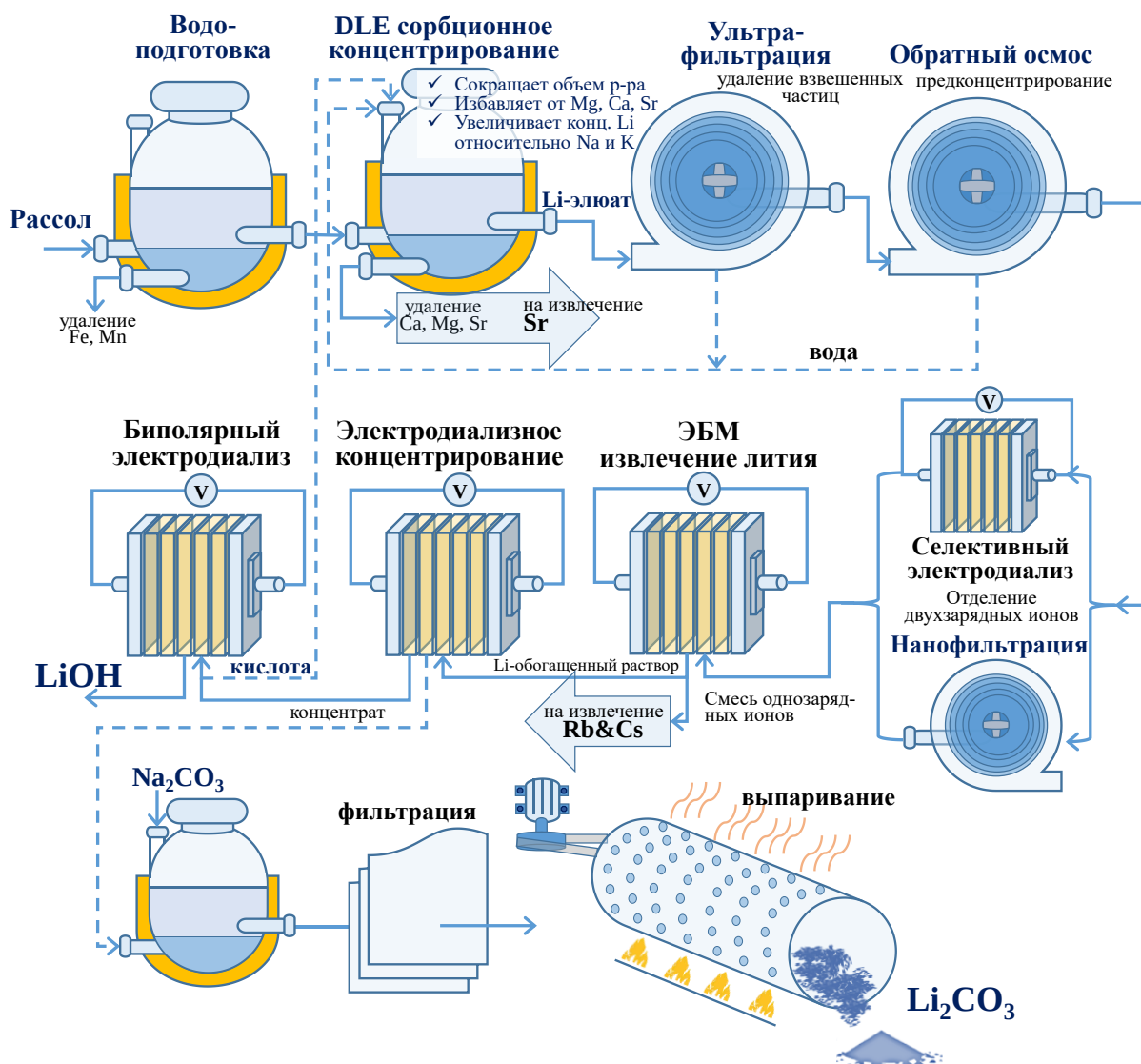


Рисунок 6.9 – Схема предлагаемого малореагентного сорбционно-мембранного процесса извлечения лития

Первый мембранный этап комбинированного процесса, включающий ОО и С-ЭД, является перспективным для промышленности в связи с высоким уровнем внедрения ОО и потенциалом С-ЭД. НФ указан в схеме в качестве альтернативы, т.к. метод позволяет достигать сопоставимых удельных потоков. Согласно оценкам Q_{iu} и соавт. [92] относительно экономической обоснованности применения ОО совместно с С-ЭД, их энергопотребление сопоставимо. Так, стадия предварительного концентрирования с использованием ОО требует около $0.2 \text{ кВт} \times \text{ч/моль } \text{Li}^+$, последующее селективное разделение методом С-ЭД на мембранах CIMS и ACS – ещё около $0.12 \text{ кВт} \times \text{ч/моль } \text{Li}^+$, а разделение однозарядных ионов методом ЭБМ на ТМ,

по данным **раздела 6.2**, потребляет еще 0.18 кВт×ч/моль Li^+ . С учётом этих трёх стадий, а также концентрирования электродиализом [470] и финального выпаривания (**рисунок 6.9**), суммарные энергозатраты полной сорбционно-мембранной схемы получения твёрдого Li_2CO_3 составляют по меньшей мере 0.7 кВт×ч/моль Li^+ , что в пересчёте соответствует 19 кВт×ч/кг Li_2CO_3 , или, при среднем промышленном тарифе на электроэнергию 4-6 руб./ кВт×ч, порядка 80–110 руб./кг Li_2CO_3 , без учёта капитальных затрат, стоимости мембран, регенерации сорбента и прочих косвенных расходов.

Необходимо отметить, что данная величина представляет собой нижнюю оценку, поскольку для ряда стадий предложенной схемы прямые данные об удельном энергопотреблении недоступны без исследований с использованием конкретного состава. В частности, стадии предварительной водоподготовки и УФ удаление взвешенных частиц являются насосными процессами с относительно невысокой энергоёмкостью по сравнению с электромембранными стадиями, вследствие чего их вкладом в первом приближении можно пренебречь, однако для строгого технико-экономического обоснования эта энергия также должна быть учтена по мере получения экспериментальных данных на реальных многокомпонентных рассолах. Таким образом, представленная оценка около 19 кВт×ч/кг Li_2CO_3 должна рассматриваться как консервативная нижняя граница энергозатрат для его получения и подлежит уточнению. Аналогичный уровень энергозатрат достигается при задействовании стадии БПЭД-конверсии (около 0.65 кВт×ч/моль Li^+) для альтернативного пути реализации процесса с получением LiOH на выходе.

С позиции реализуемости предложенная схема процесса включает стадии, каждая из которых по отдельности уже достигла как минимум опытно-промышленного уровня готовности. Сорбционное концентрирование, ОО и НФ, ЭД и БПЭД в общем являются коммерчески освоенными процессами, тогда как ЭБМ разделение однозарядных ионов остаётся на опытной стадии. В связи с этим совокупный уровень готовности предложенной схемы как единого технологического решения следует оценивать более консервативно, чем уровень готовности составляющих её отдельных узлов, поскольку

зрелость каждой стадии в отдельности не гарантирует бесшовной совместимости при их последовательном сопряжении. В частности, требует отдельной проверки устойчивость селективности электромембранных стадий (ЭД, ЭБМ, БПЭД) к колебаниям солевого состава и pH раствора, поступающего с предшествующей ступени, а также накопление эффектов частичного проскока сопутствующих ионов на каждой стадии, что в совокупности может отличаться от результатов, полученных для отдельных методов на модельных бинарных или тройных растворах, как это уже отмечалось выше применительно к лабораторным мембранам (**рисунок 6.7**).

Тем не менее совокупная капиталоемкость такой многостадийной схемы, обусловленная числом единиц оборудования, частично компенсируется принципиальным отказом от реагентного осаждения многозарядных ионов и связанных с этим затрат на реагенты и последующее обращение с отходами. Как показано выше, классическая переработка элюатов требует большого количества реагентов (2 т реагентов / 1 т Li_2CO_3) и образует отходы, что для удалённых месторождений со сложной логистикой формирует существенные косвенные издержки. Транспортировка реагентов, утилизация и захоронение отходов, а также связанные с этим экологические риски и разрешительные процедуры не отражаются напрямую в удельной стоимости, но в значительной степени определяют совокупную стоимость владения технологией в конкретных географических условиях.

Соответственно, относительно более высокое энергопотребление сорбционно-мембранной схемы по сравнению с отдельными её составляющими не должно рассматриваться как самостоятельный недостаток, если оно сопоставляется с реагентной альтернативой не только по стоимости электроэнергии, но и по совокупности логистических, экологических и капитальных факторов, специфичных для труднодоступных литиевых объектов. Именно поэтому, как отмечалось ранее, коэффициент селективного разделения и удельный поток ионов через мембрану (производительность) представляются более значимыми критериями сравнительного анализа мембранных методов применительно к задаче настоящего исследования, чем абсолютные величины энергопотребления и операционных затрат, которые

для рассмотренных сорбционного и сорбционно-мембранного процессов оказываются величинами одного порядка.

Заключение к главе 6

В настоящей главе систематизированы и проанализированы современные достижения мембранных, электрохимических и комбинированных сорбционно-мембранных методов извлечения, концентрирования и разделения ионов лития из природных рассолов, попутно добываемых вод и растворов выщелачивания минерального и техногенного сырья. Впервые для широкого круга мембранных и электрохимических методов извлечения лития (ЭД, С-ЭД, БПЭД, НФ, ЭЛ, ЕДИ и МЕДИ), а также ЭБМ метода выполнена оценка их эффективности с единых позиций: сопоставление коэффициентов селективного разделения и потоков сосуществующих ионов. Показано, что именно эти параметры являются основополагающими функциональными характеристиками при сравнительном анализе методов.

Установлено, что ни один из рассмотренных методов не удовлетворяет одновременно требованиям высокой селективности по литию, низкого энергопотребления и промышленной готовности: баромембранные процессы (ОО, НФ) коммерчески освоены, но обладают ограниченной селективностью к литию, тогда как электромембранные методы с высокой специфичностью (С-ЭД, БПЭД, МЕДИ) показывают наивысшую эффективность разделения, но остаются на опытно-промышленном уровне готовности в технологиях извлечения лития. Многие из проанализированных методов ограничены при переработке высокоминерализованных растворов. Это обосновывает целесообразность комбинирования сорбционного концентрирования на первом этапе с последующей мембранной доочисткой, реализующей взаимодополняющие механизмы селективного извлечения.

Предложена схема комбинированной сорбционно-мембранной технологии извлечения лития из природных вод. Показано, что относительно высокое энергопотребление предлагаемого сорбционно-мембранного

процесса компенсируется возможностью его применения в литиевых регионах со сложными климатическими и географическими условиями. Схема может быть применима для извлечения лития из попутно добываемых вод нефтегазовых месторождений Ангаро-Ленского бассейна, где традиционные испарительные и сорбционно-реагентные технологии затруднены либо экономически нецелесообразны из-за необходимости использования значительных количеств реагентов и образования трудноутилизируемых отходов. В этих условиях ценность предлагаемой сорбционно-мембранной технологии определяется не столько абсолютной величиной энергозатрат, сколько её безреагентным характером и минимизацией количества образующихся отходов, что делает энергопотребление и капитальные затраты второстепенными критериями по сравнению с достигаемыми коэффициентами селективного разделения и удельной производительностью применяемых методов.

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^+ , $\text{Li}^+/\text{Na}^+/\text{K}^+$ и $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$, 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 функциональных. Испытания в сверхпределных токовых режимах показали, что модифицированные АОМ могут проявлять стабильность свойств как минимум до 500 ч 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment / M. Elimelech, W.A. Phillip // *Science*. – 2011. – Vol. 333. – P. 712–717.
2. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications / H. Strathmann // *Desalination*. – 2010. – Vol. 264. – P. 268–288.
3. Перспективы развития мембранной науки / П.Ю. Апель, О.В. Бобрешова, А.В. Волков [и др.] // *Мембр. и Мембр. Технол.* – 2019. – Т. 9. – С. 59–80.
4. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity / H.B. Park, J. Kamcev et al. // *Science*. – 2017. – Vol. 356. – eaab0530.
5. Мембранные технологии для декарбонизации / А.Ю. Алентьев, А.В. Волков [и др.] // *Мембр. и Мембр. Технол.* – 2021. – Т. 11. – С. 283–303.
6. The role of nanotechnology in tackling global water challenges / M.S. Mauter, I. Zucker, F. Perreault et al. // *Nat. Sustain.* – 2018. – Vol. 1. – P. 166–175.
7. Strathmann, H. Membrane Separation Processes, 1. Principles / H. Strathmann // *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley, Weinheim, Germany. – 2011.
8. Sata, T. Studies on ion exchange membranes with permselectivity for specific ions in electrodialysis / T. Sata // *J. Memb. Sci.* – 1994. – Vol. 93. – P. 117–135.
9. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions / A. Razmjou, M. Asadnia, E. Hosseini et al. // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – P. 5793.
10. Sholl, D.S. Seven chemical separations to change the world / D.S. Sholl, R.P. Lively // *Nature*. – 2016. – Vol. 532. – P. 435–437.
11. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes / X.-Y. Nie, S.-Y. Sun, Z. Sun et al. // *Desalination*. – 2017. – Vol. 403. – P. 128–135.
12. Integration of selectrodialysis and selectrodialysis with bipolar membrane to salt lake treatment for the production of lithium hydroxide / Y. Qiu, L. Yao, C. Tang et al. // *Desalination*. – 2019. – Vol. 465. – P. 1–12.
13. The state of desalination and brine production: A global outlook / E. Jones, M. Qadir, M.T.H. Vliet et al. // *Sci. Total Environ.* – 2019. – Vol. 657. – P. 1343–1356.
14. Review of recent progress on lithium recovery and recycling from primary and secondary sources with membrane-based technologies / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, N.V. Smirnova et al. // *Desalination*. – 2024. – Vol. 586. – 117826.

15. Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization / A. Siekierka, B. Tomaszewska, M. Bryjak // *Desalination*. – 2018. – Vol. 436. – P. 8–14.
16. Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review / A. Battistel, M.S. Palagonia, D. Brogioli et al. // *Adv. Mater.* – 2020. – Vol. 32.
17. Selective lithium recovery from aqueous solution using a modified membrane capacitive deionization system / D.-H. Lee, T. Ryu, J. Shin et al. // *Hydrometallurgy*. – 2017. – Vol. 173. – P. 283–288.
18. Ecofriendly lithium-sodium separation by diffusion processes using lithium composite membrane / T. Ounissi, L. Dammak, J.-F. Fauvarque et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – Vol. 275. – 119134.
19. Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane / G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi et al. // *J. Fluor. Chem.* – 2020. – Vol. 236. – 109593.
20. Advanced strategies for designing the structure of lithium-selective membranes and its performance: a mini-review / V. Troitskiy, M. Ponomar, V. Ruleva et al. // *Front. Membr. Sci. Technol.* – 2026. – Vol. 5.
21. Selective recovery and re-utilization of lithium: prospects for the use of membrane methods / D.Y. Butylskii, L. Dammak, C. Larchet et al. // *Russ. Chem. Rev.* – 2023. – Vol. 92. – RCR5074.
22. The Donnan potential revealed / P. Aydogan Gokturk, R. Sujanani, J. Qian et al. // *Nat. Commun.* – 2022. – Vol. 13. – 5880.
23. Mafé, S. Activity coefficients and Donnan coion exclusion in charged membranes with weak-acid fixed charge groups / S. Mafé, P. Ramírez, J. Pellicer // *J. Memb. Sci.* – 1998. – Vol. 138. – P. 269–277.
24. Monovalent selective ion exchange membranes: A review on preparation processes, applications, performance criteria and sustainability aspects / H. Rosentreter, C. Scope, T. Oddoy et al. // *Desalination*. – 2025. – Vol. 599. – 118412.
25. Role of Ion Dehydration in Ion–Ion Selectivity of Dense Membranes / A. Ershov, H. Xu, Y. Li et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2025. – Vol. 59. – P. 17997–18009.
26. Electrostatic-driven dehydration of ions in nanoporous membranes / K. Liu, R. Epsztein, S. Lin et al. // *Sci. Adv.* – 2025. – Vol. 11.
27. Ultrathin crown ether-based polyamide membrane for ion-ion separations / L.F. Villalobos, J. Zhang, J. Lee et al. // *Nat. Commun.* – 2026. – Vol. 17. – 4263.
28. Elliott, B. Pseudo-crown ethers as fixed site carriers in facilitated transport membranes / B. Elliott // *J. Memb. Sci.* – 2000. – Vol. 168. – P. 109–119.

29. Stenina, I.A. Ionic Mobility in Ion-Exchange Membranes / I.A. Stenina, A.B. Yaroslavtsev // *Membranes*. – 2021. – Vol. 11. – 198.
30. Selectivity of Transport Processes in Ion-Exchange Membranes: Relationship with the Structure and Methods for Its Improvement / I. Stenina, D. Golubenko, V. Nikonenko et al. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2020. – Vol. 21. – 5517.
31. Sata, T. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electrodialysis / T. Sata, T. Sata, W. Yang // *J. Memb. Sci.* – 2002. – Vol. 206. – P. 31–60.
32. Helfferich, F.G. Ion Exchange, McGraw-Hil, Dover Publications / F.G. Helfferich // London and New York, 1962.
33. Zabolotskii, V.I. Ion Transport in Membranes, Nauka / V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko // Moscow, 1996.
34. Highly selective separation of singly charged cations by countercurrent electromigration with a track-etched membrane / D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya, P.Y. Apel et al. // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 635. – 119449.
35. Nanofiltration membranes and processes: A review of research trends over the past decade / D.L. Oatley-Radcliffe, M. Walters, T.J. Ainscough et al. // *J. Water Process Eng.* – 2017. – Vol. 19. – P. 164–171.
36. Luo, T. Selectivity of ion exchange membranes: A review / T. Luo, S. Abdu, M. Wessling // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 555. – P. 429–454.
37. Electrochemical Properties of Homogeneous and Heterogeneous Anion Exchange Membranes Coated with Cation Exchange Polyelectrolyte / X. Nebavskaya, V. Sarapulova, D. Butylskii et al. // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – 13.
38. Tutorial review of reverse osmosis and electrodialysis / P.M. Biesheuvel, S. Porada, M. Elimelech et al. // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 647. – 120221.
39. Yaroshchuk, A. Modelling nanofiltration of electrolyte solutions / A. Yaroshchuk, M.L. Bruening, E. Zholkovskiy // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2019. – Vol. 268. – P. 39–63.
40. Pore model for nanofiltration: History, theoretical framework, key predictions, limitations, and prospects / R. Wang, S. Lin // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 620. – 118809.
41. Nikonenko, V.V. Ion Transfer in and Through Charged Membranes: Structure, Properties, and Theory / V.V. Nikonenko, A.B. Yaroslavtsev, G. Pourcelly // John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA. – 2012.

42. Tedesco, M. Nernst-Planck transport theory for (reverse) electrodialysis: I. Effect of co-ion transport through the membranes / M. Tedesco, H.V.M. Hamelers, P.M. Biesheuvel // *J. Memb. Sci.* – 2016. – Vol. 510. – P. 370–381.
43. Yaroshchuk, A.E. Dielectric exclusion of ions from membranes / A.E. Yaroshchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2000. – Vol. 85. – P. 193–230.
44. Bandini, S. Nanofiltration modeling: the role of dielectric exclusion in membrane characterization / S. Bandini, D. Vezzani // *Chem. Eng. Sci.* – 2003. – Vol. 58. – P. 3303–3326.
45. Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes / J. Schaep // *Sep. Purif. Technol.* – 2001. – Vol. 22–23. – P. 169–179.
46. Szymczyk, A. Ion Rejection Properties of Nanopores with Bipolar Fixed Charge Distributions / A. Szymczyk, H. Zhu, B. Balannec // *J. Phys. Chem. B.* – 2010. – Vol. 114. – P. 10143–10150.
47. Deviations from Electroneutrality in Membrane Barrier Layers: A Possible Mechanism Underlying High Salt Rejections / A. Yaroshchuk, Y. Zhu, M. Bondarenko et al. // *Langmuir.* – 2016. – Vol. 32. – P. 2644–2658.
48. Kedem, O. Permeability of composite membranes. Part 1 / O. Kedem, A. Katchalsky // *Trans. Faraday Soc.* – 1963. – Vol. 59. – P. 1918–1930.
49. Thermodynamics of hyperfiltration (reverse osmosis): criteria for efficient membranes / K.S. Spiegler, O. Kedem // *Desalination.* – 1966. – Vol. 1. – P. 311–326.
50. Kedem, O. Determination of concentration-dependent transport coefficients in nanofiltration: Defining an optimal set of coefficients / O. Kedem, V. Freger // *J. Memb. Sci.* – 2008. – Vol. 310. – P. 586–593.
51. Filippov, A. Control of Electrolyte Filtration through a Charged Porous Layer (Membrane) Using a Combination of Pressure Drop and an External Electric Field / A. Filippov, T. Philippova // *Colloids and Interfaces.* – 2022. – Vol. 6. – 34.
52. Happel, J. Low Reynolds Number Hydrodynamics. / J. Happel, H. Brenner. // Dordrecht, The Netherlands, 1991.
53. Modelling of transport properties of perfluorinated one- and bilayer membranes modified by polyaniline decorated clay nanotubes / A.N. Filippov, N.A. Kononenko, N.V. Loza et al. // *Electrochim. Acta.* – 2021. – Vol. 389. – 138768.
54. Filippov, A.N. Cell Model of a Fibrous Medium (Membrane). Comparison between Two Different Approaches to Varying Liquid Viscosity / A.N. Filippov, Y.O. Koroleva, A.K. Verma // *Membr. Membr. Technol.* – 2020. – Vol. 2. – P. 230–243.

55. Wu, F. Rejection prediction of isopropylantipyrine and antipyrine by nanofiltration membranes based on the Spiegler–Kedem–Katchalsky model / F. Wu, L. Feng, L. Zhang // *Desalination*. – 2015. – Vol. 362. – P. 11–17.
56. Modeling of the variations of permeate flux, concentration polarization, and solute rejection in nanofiltration system / Y. Zhang, L. Zhang, L. Hou et al. // *AIChE J.* – 2019. – Vol. 65. – P. 1076–1087.
57. A model-based analysis of electrodialysis fouling during pulsed electric field operation / B. De Jaegher, W. De Schepper, A. Verliefde et al. // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 642. – 119975.
58. Fouling and Membrane Degradation in Electromembrane and Baromembrane Processes / P.Y. Apel, S. Velizarov, A.V. Volkov et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2022. – Vol. 4. – P. 69–92.
59. Femmer, R. Ion transport through electrolyte/polyelectrolyte multi-layers / R. Femmer, A. Mani, M. Wessling // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – 11583.
60. Unraveling the effect of charge distribution in a polyelectrolyte multilayer nanofiltration membrane on its ion transport properties / E. Evdochenko, J. Kamp, R. Femmer et al. // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 611. – 118045.
61. Theoretical Investigation of the Ionic Selectivity of Polyelectrolyte Multilayer Membranes in Nanofiltration / Y.I. Dirir, Y. Hanafi, A. Ghoufi et al. // *Langmuir*. – 2015. – Vol. 31. – P. 451–457.
62. Femmer, R. Mechanistic modeling of the dielectric impedance of layered membrane architectures / R. Femmer, M.C. Martí-Calatayud, M. Wessling // *J. Memb. Sci.* – 2016. – Vol. 520. – P. 29–36.
63. Basic mathematical model of overlimiting transfer enhanced by electroconvection in flow-through electrodialysis membrane cells / M.K. Urtenov, A.M. Uzdenova, A.V. Kovalenko et al. // *J. Memb. Sci.* – 2013. – Vol. 447. – P. 190–202.
64. Multi-scale membrane process optimization with high-fidelity ion transport models through machine learning / D. Rall, A.M. Schweidtmann, M. Kruse et al. // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 608. – 118208.
65. Application of neural networks in membrane separation / M. Asghari, A. Dashti, M. Rezakazemi et al. // *Rev. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 36. – P. 265–310.
66. Rejection and modelling of sulphate and potassium salts by nanofiltration membranes: neural network and Spiegler–Kedem model / H. Al-Zoubi, N. Hilal, N.A. Darwish et al. // *Desalination*. – 2007. – Vol. 206. – 42–60.

67. Enhancing mechanistic models with neural differential equations to predict electrodialysis fouling / B. De Jaegher, W. De Schepper, A. Verliefde et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – Vol. 259. – 118028.
68. State of the solution-membrane interface during ion transport across an ion-exchange membrane / Y. Oren, A. Litan // *J. Phys. Chem.* – 1974. – Vol. 78. – P. 1805–1811.
69. Nikonenko, V.V. Effect of stationary external electric-fields on ion-exchange membrane selectivity / V.V. Nikonenko, V.I. Zabolotskii, N.P. Gnusin // *Sov. Electrochem.* – 1980. – Vol. 16. – P. 472–479.
70. Mafé, S. Film control and membrane control in charged membranes / S. Mafé, V.M. Aguilera, J. Pellicer // *J. Memb. Sci.* – 1988. – Vol. 36. – P. 497–509.
71. Mishchuk, N.A. Concentration Polarization and Specific Selectivity of Membranes in Pulse Mode / N.A. Mishchuk, S.V. Verbich, F. Gonzales-Caballero // *Colloid J.* – 2001. – Vol. 63. – P. 586–594.
72. Competing electrodiffusion of Na⁺ and Ca²⁺ ions through a cation exchanger and cellulose-acetate membranes / M.I. Ponomarev, L.K. Zhiginas, R.D. Chebotareva et al. // *Elektrokhimiya.* – 1983. – Vol. 19. – P. 387.
73. New approach to characterization of hybrid nanocomposites / A. Filippov, D. Afonin, N. Kononenko et al. // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 2017. – Vol. 521. – P. 251–259.
74. Kharkats, Y.I. The mechanism of «supralimiting» currents at ion-exchange membrane/electrolyte interfaces / Y.I. Kharkats // *Sov. Electrochem.* – 1986. – Vol. 21.
75. Электрохимические свойства и селективность двухслойных ионообменных мембран в тернарных растворах сильных электролитов / А.Р. Ачох, В.И. Заболоцкий, К.А. Лебедев [и др.] // *Мембр. и Мембр. Технол.* – 2021. – Т. 11. – С. 58–78.
76. Golubenko, D.V. Effect of current density, concentration of ternary electrolyte and type of cations on the monovalent ion selectivity of surface-sulfonated graft anion-exchange membranes: modelling and experiment / D.V. Golubenko, A.B. Yaroslavtsev // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 635. – 119466.
77. Gorobchenko, A. Mathematical Modeling of Monovalent Permselectivity of a Bilayer Ion-Exchange Membrane as a Function of Current Density / A. Gorobchenko, S. Mareev, V. Nikonenko // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – Vol. 23. – 4711.
78. Mathematical Modeling of the Selective Transport of Singly Charged Ions Through Multilayer Composite Ion-Exchange Membrane during Electrodialysis /

- A.D. Gorobchenko, V.V. Gil, V.V. Nikonenko et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2022. – Vol. 4. – P. 423–432.
79. Yampolskii, Y. Perfluorinated polymers as materials of membranes for gas and vapor separation / Y. Yampolskii, N. Belov, A. Alentiev // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 598. – 117779.
80. Monovalent cation perm-selective membranes (MCPMs): New developments and perspectives / L. Ge, B. Wu, D. Yu et al. // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2017. – Vol. 25. – P. 1606–1615.
81. Monovalent and divalent ion sorption in a cation exchange membrane based on cross-linked poly (p-styrene sulfonate-co-divinylbenzene) / M. Galizia, F.M. Benedetti, D.R. Paul et al. // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 535. – P. 132–142.
82. Belloň, T. Overlimiting behavior of surface-modified heterogeneous anion-exchange membranes / T. Belloň, Z. Slouka // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 610. – 118291.
83. How bulk and surface properties of sulfonated cation-exchange membranes response to their exposure to electric current during electrodialysis of a Ca^{2+} containing solution / V.D. Titorova, I.A. Moroz, S.A. Mareev et al. // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 644. – 120149.
84. Silva, R.A. Application of resins with functional groups in the separation of metal ions/species – a review / R.A. Silva, K. Hawboldt, Y. Zhang // *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* – 2018. – Vol. 39. – P. 395–413.
85. Innovative packed-bed ion-distillation for direct lithium extraction / S. Wang, T. Gu, G. Cao et al. // *AIChE J.* – 2025. – Vol. 71.
86. Гнусин, Н.П. Электрохимия гранулированных ионитов / Н.П. Гнусин, В.Д. Гребенюк // *Наукова думка*, 1972.
87. Saracco, G. Transport properties of monovalent-ion-permselective membranes / G. Saracco // *Chem. Eng. Sci.* – 1997. – Vol. 52. – P. 3019–3031.
88. Mitigation of the effects of multivalent ion transport in reverse electrodialysis / J. Moreno, V. Díez, M. Saakes et al. // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 550. – P. 155–162.
89. Selective separation of lithium from high Mg/Li ratio brine using single-stage and multi-stage selective electrodialysis processes / J. Ying, M. Luo, Y. Jin et al. // *Desalination.* – 2020. – Vol. 492. – 114621.
90. Preparation of Li_2CO_3 from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ brines based on selective-electrodialysis with feed and bleed mode / X.-C. Zhang, J. Wang, Z.-Y. Ji et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2021. – Vol. 9. – 106635.

91. Effect of coexisting ions on recovering lithium from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ ratio brines by selective-electrodialysis / P.-Y. Ji, Z.-Y. Ji, Q.-B. Chen et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – Vol. 207. – P. 1–11.
92. Study on Recovering High-Concentration Lithium Salt from Lithium-Containing Wastewater Using a Hybrid Reverse Osmosis (RO)–Electrodialysis (ED) Process / Y. Qiu, H. Ruan, C. Tang et al. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2019. – Vol. 7. – P. 13481–13490.
93. Electrodialytic concentrating lithium salt from primary resource / Y. Zhou, H. Yan, X. Wang et al. // *Desalination.* – 2018. – Vol. 425. – P. 30–36.
94. Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate / G. Martin, A. Schneider, W. Voigt et al. // *Miner. Eng.* – 2017. – Vol. 110. – P. 75–81.
95. Chan, K.H. Separation of lithium, nickel, manganese, and cobalt from waste lithium-ion batteries using electrodialysis / K.H. Chan, M. Malik, G. Azimi // *Resour. Conserv. Recycl.* – 2022. – Vol. 178. – 106076.
96. Application of Electrodialysis for the Selective Lithium Extraction Towards Cobalt, Nickel and Manganese from Leach Solutions Containing High Divalent Cations/Li Ratio / S. Gmar, A. Chagnes, F. Lutin et al. // *Recycling.* – 2022. – Vol. 7. – P. 14.
97. Li_2CO_3 Recovery through a Carbon-Negative Electrodialysis of Lithium-Ion Battery Leachates / M. Shi, L.A. Diaz, J.R. Klaehn et al. // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2022. – Vol. 10. – P. 11773–11781.
98. Preliminary study on recovering lithium from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ ratio brines by electrodialysis / Z. Ji, Q. Chen, J. Yuan et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 172. – P. 168–177.
99. Preparation of LiOH through BMED process from lithium-containing solutions: Effects of coexisting ions and competition between Na^{+} and Li^{+} / Y. Zhao, X. Xiang, M. Wang et al. // *Desalination.* – 2021. – Vol. 512. – 115126.
100. Preparation of lithium ion-selective cation exchange membrane for lithium recovery from sodium contaminated lithium bromide solution by electrodialysis process / M. Bajestani, A. Moheb, M. Dinari // *Desalination.* – 2020. – Vol. 486. – 114476.
101. Electric field-based ionic control of selective separation layers / Y. Zhao, Y. Liu, C. Wang et al. // *J. Mater. Chem. A.* – 2020. – Vol. 8. – P. 4244–4251.
102. Sandwiched liquid-membrane electrodialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high Mg/Li ratio / Z. Zhao, G. Liu, H. Jia et al. // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 596. – 117685.

103. Lithium-Sodium Separation by a Lithium Composite Membrane Used in Electrodialysis Process: Concept Validation / T. Ounissi, R.B. Ammar, C. Larchet et al. // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – 244.
104. Sulfonated poly (ether ether ketone) composite cation exchange membrane for selective recovery of lithium by electrodialysis / P.P. Sharma, V. Yadav, A. Rajput et al. // *Desalination*. – 2020. – Vol. 496. – 114755.
105. Codeposition Modification of Cation Exchange Membranes with Dopamine and Crown Ether To Achieve High K^+ Electrodialysis Selectivity / S. Yang, Y. Liu, J. Liao et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – P. 17730–17741.
106. Cation exchange membrane integrated with cationic and anionic layers for selective ion separation via electrodialysis / N.U. Afsar, M.A. Shehzad, M. Irfan et al. // *Desalination*. – 2019. – Vol. 458. – P. 25–33.
107. Zwitterion membranes for selective cation separation via electrodialysis / N. Afsar, X. Ge, Z. Zhao et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – Vol. 254. – 117619.
108. Palagonia, M.S. Lithium recovery from diluted brine by means of electrochemical ion exchange in a flow-through-electrodes cell / M.S. Palagonia, D. Brogioli, F. La Mantia // *Desalination*. – 2020. – Vol. 475. – 114192.
109. Electro-nanofiltration membranes with positively charged polyamide layer for cations separation / F. Sheng, L. Hou, X. Wang et al. // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 594. – 117453.
110. Evaluation of polymer inclusion membrane efficiency in selective separation of lithium ion from aqueous solution / H. Kazemzadeh, J. Karimi-Sabet, J. Towfighi Darian et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – Vol. 251. – 117298.
111. Monovalent-ion-selective membranes for reverse electrodialysis / E. Güler, W. van Baak, M. Saakes et al. // *J. Memb. Sci.* – 2014. – Vol. 455. – P. 254–270.
112. Sata, T. Studies on anion exchange membranes having permselectivity for specific anions in electrodialysis – effect of hydrophilicity of anion exchange membranes on permselectivity of anions / T. Sata // *J. Memb. Sci.* – 2000. – Vol. 167. – P. 1–31.
113. Coating of Nafion Membranes with Polyelectrolyte Multilayers to Achieve High Monovalent/Divalent Cation Electrodialysis Selectivities / N. White, M. Misovich, A. Yaroshchuk et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2015. – Vol. 7. – P. 6620–6628.
114. Adsorption of polyelectrolyte multilayers imparts high monovalent/divalent cation selectivity to aliphatic polyamide cation-exchange membranes / Y. Zhu, M. Ahmad, L. Yang et al. // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 537. – P. 177–185.

115. Simultaneous improvement of the monovalent anion selectivity and antifouling properties of an anion exchange membrane in an electrodialysis process, using polyelectrolyte multilayer deposition / S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii // *J. Memb. Sci.* – 2013. – Vol. 431. – P. 113–120.
116. Golubenko, D. Development of surface-sulfonated graft anion-exchange membranes with monovalent ion selectivity and antifouling properties for electromembrane processes / D. Golubenko, A. Yaroslavtsev // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 612. – 118408.
117. Preparation of a monovalent selective anion exchange membrane through constructing a covalently crosslinked interface by electro-deposition of polyethyleneimine / J. Pan, J. Ding et al. // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 539. – P. 263–272.
118. Physical and chemical synergistic strategy: A facile approach to fabricate monovalent ion permselective membranes / D. Zhang, Y. Wang, X. Wang et al. // *Chem. Eng. Sci.* – 2021. – Vol. 245. – 116873.
119. Hoshino, T. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor / T. Hoshino // *Desalination.* – 2015. – Vol. 359. – P. 59–63.
120. Novel lithium selective composite membranes: synthesis, characterization and validation tests in dialysis / T. Ounissi, L. Dammak, C. Larchet et al. // *J. Mater. Sci.* – 2020. – Vol. 55. – P. 16111–16128.
121. Lithium ion-selective membrane with 2D subnanometer channels / A. Razmjou, G. Eshaghi, Y. Orooji et al. // *Water Res.* – 2019. – Vol. 159. – P. 313–323.
122. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores / H. Zhang, J. Hou, Y. Hu et al. // *Sci. Adv.* – 2018. – Vol. 4.
123. Bipolar membranes: A review on principles, latest developments, and applications / R. Pärnamäe, S. Mareev, V. Nikonenko et al. // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 617. – 118538.
124. Application of heterogeneous ion exchange membranes for simultaneous separation and recovery of lithium and boron from aqueous solution with bipolar membrane electrodialysis (EDBM) / D. İpekçi, N. Kabay, S. Bunani et al. // *Desalination.* – 2020. – Vol. 479. – 114313.
125. Díaz Nieto, C.H. Membrane electrolysis for the removal of Na⁺ from brines for the subsequent recovery of lithium salts / C.H. Díaz Nieto, K. Rabaey, V. Flexer // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – Vol. 252. – 117410.

126. Modified Nafion®-based membranes for the application in the LiOH production by membrane electrolysis / A. Quispe, D. Butylskii, V.V. Nikonenko et al. // J. Water Process Eng. – 2024. – Vol. 68. – 106512.
127. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation / X. Li, C. Zhang, S. Zhang et al. // Desalination. – 2015. – Vol. 369. – P. 26–36.
128. High performance $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ separation membranes modified by a bis-quaternary ammonium salt / Y. Xu, H. Peng, H. Luo et al. // Desalination. – 2022. – Vol. 526. – 115519.
129. Enhancement in $\text{Li}^{+}/\text{Mg}^{2+}$ separation from salt lake brine with PDA–PEI composite nanofiltration membrane / M.A. Ashraf, J. Wang, B. Wu et al. // J. Appl. Polym. Sci. – 2020. – Vol. 137. – 49549.
130. Fracsis: Ion fractionation and metathesis by a NF-ED integrated system to improve water recovery / Y.-F. Zhang, L. Liu, J. Du et al. // J. Memb. Sci. – 2017. – Vol. 523. – P. 385–393.
131. Desalination techniques – A review of the opportunities for desalination in agriculture / S. Burn, M. Hoang et al. // Desalination. – 2015. – Vol. 364. – P. 2–16.
132. PVA-Based Mixed Matrix Membranes Comprising ZSM-5 for Cations Separation / F. Sheng, N.U. Afsar et al. // Membranes. – 2020. – Vol. 10. – 114.
133. Constructing a selective blocked-nanolayer on nanofiltration membrane via surface-charge inversion for promoting Li^{+} permselectivity over Mg^{2+} / D. Lu, T. Ma, S. Lin et al. // J. Memb. Sci. – 2021. – Vol. 635. – 119504.
134. A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for $\text{LiCl}/\text{MgCl}_2$ separation / W. Li, C. Shi, A. Zhou et al. // Sep. Purif. Technol. – 2017. – Vol. 186. – P. 233–242.
135. Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^{+} / H.-Z. Zhang, Z.-L. Xu, H. Ding et al. // Desalination. – 2017. – Vol. 420. – P. 158–166.
136. “Bridge” graphene oxide modified positive charged nanofiltration thin membrane with high efficiency for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ separation / P. Xu, J. Hong, X. Qian et al. // Desalination. – 2020. – Vol. 488. – 114522.
137. Positively charged nanofiltration membrane based on (MWCNTs-COOK)-engineered substrate for fast and efficient lithium extraction / P. Xu, J. Hong, Z. Xu et al. // Sep. Purif. Technol. – 2021. – Vol. 270. – 118796.

138. Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} : “Drag” effect from carboxyl-containing negative interlayer / C. Guo, N. Li, X. Qian et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – Vol. 230. – 115567.
139. Peng, H. A Nano-Heterogeneous Membrane for Efficient Separation of Lithium from High Magnesium/Lithium Ratio Brine / H. Peng, Q. Zhao // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – Vol. 31. – 2009430.
140. Saleem, U. Direct lithium extraction (DLE) methods and their potential in Li-ion battery recycling / U. Saleem, A. Wilhelms, J. Sottmann, H.K. Knuutila, S. Bandyopadhyay // *Sep. Purif. Technol.* – 2025. – Vol. 361. – 131315.
141. Werny, M. Mapping DLE / M. Werny // URL: <https://www.adionics.com/mapping-dle/>, опубли.: 2023, доступно на 01.09.2026.
142. Perfect confinement of crown ethers in MOF membrane for complete dehydration and fast transport of monovalent ions / T. Xu, B. Wu, W. Li et al. // *Sci. Adv.* – 2024. – Vol. 10. – eadn0944.
143. Porous Organic Cages / X. Yang, Z. Ullah, J.F. Stoddart et al. // *Chem. Rev.* – 2023. – Vol. 123. – P. 4602–4634.
144. A lithium ion selective membrane synthesized from a double layered Zr-based metal-organic framework (MOF-on-MOF) thin film / H. Xiao, M. Chai, M. Abdollahzadeh // *Desalination.* – 2022. – Vol. 532. – 115733.
145. Tale of COF-on-MOF Composites with Structural Regulation and Stepwise Luminescence Enhancement / Q.-Q. Xia, X.-H. Wang, J.-L. Yu et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2022. – Vol. 14. – P. 45669–45678.
146. Oriented UiO-67 Metal–Organic Framework Membrane with Fast and Selective Lithium-Ion Transport / R. Xu, Y. Kang, W. Zhang et al. // *Angew. Chemie Int. Ed.* – 2022. – Vol. 61. – e202115443.
147. MOF-in-COF molecular sieving membrane for selective hydrogen separation / H. Fan, M. Peng, I. Strauss et al. // *Nat. Commun.* – 2021. – Vol. 12. – P. 38.
148. Tunable Ionic Sieving Membrane via Reactive Layer-By-Layer Assembly of Porous Organic Cages / Y. Zhang, Z. Hao, I. Hussein et al. // *Adv. Funct. Mater.* – 2024. – Vol. 34. – 2315750.
149. A smart and responsive crystalline porous organic cage membrane with switchable pore apertures for graded molecular sieving / A. He, Z. Jiang, Y. Wu et al. // *Nat. Mater.* – 2022. – Vol. 21. – P. 463–470.

150. An Ultrathin Functional Layer Based on Porous Organic Cages for Selective Ion Sieving and Lithium–Sulfur Batteries / H. Li, Y. Huang, Y. Zhang et al. // *Nano Lett.* – 2022. – Vol. 22. – P. 2030–2037.
151. Fluorescent porous organic cage with good water solubility for ratiometric sensing of gold(III) ion in aqueous solution / C. Dai, B. Gu, S.-P. Tang et al. // *Anal. Chim. Acta.* – 2022. – Vol. 1192. – 339376.
152. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine / Y. Sun, Q. Wang, Y. Wang et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2021. – Vol. 256. – 117807.
153. Mojtahedi, B. Development of Selective Cationic Membranes for Lithium Recovery from Brines Using Electrodialysis Processes / B. Mojtahedi, M. Askari, A. Dolati // *ACS Sustain. Chem. Eng.* – 2025. – Vol. 13. – P. 3107–3118.
154. Preparation and evaluation of α -Al₂O₃ supported lithium ion sieve membranes for Li⁺ extraction / F. Xue, X. Zhang, Y. Niu et al. // *Chinese J. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 28. – P. 2312–2318.
155. Mxene-based lithium-ion sieve polymer membrane for sustainable lithium adsorption / Z. Chen, J. Du, J. Shi // *Sep. Purif. Technol.* – 2025. – Vol. 354. – 129316.
156. Two-Dimensional Transition Metal Carbides / M. Naguib, O. Mashtalir, J. Carle et al. // *ACS Nano.* – 2012. – Vol. 6. – P. 1322–1331.
157. Recent progress and new perspective of MXene-based membranes for water purification: A review / G.P. Lim, C.F. Soon, A.A. Al-Gheethi et al. // *Ceram. Int.* – 2022. – Vol. 48. – P. 16477–16491.
158. Xu, T. The Evolution of Metal–Organic Framework Membranes: From Laboratory Innovation to Industrial Implementations / T. Xu, Z. Liu, X. Li et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2025. – Vol. 64. – P. 9847–9866.
159. Ion-imprinted membranes for lithium recovery: A review / S. Zavahir, N.S. Riyaz, T. Elmakki et al. // *Chemosphere.* – 2024. – Vol. 354. – 141674.
160. Forty years of molecular imprinting in synthetic polymers: origin, features and perspectives / G. Wulff // *Microchim. Acta.* – 2013. – Vol. 180. – P. 1359–1370.
161. Nishide, H. Selective adsorption of metal ions on crosslinked poly(vinylpyridine) resin prepared with a metal ion as a template / H. Nishide, J. Deguchi, E. Tsuchida // *Chem. Lett.* – 1976. – Vol. 5. – P. 169–174.
162. Swain, B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review / B. Swain // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2016. – Vol. 91. – P. 2549–2562.

163. Fabrication of highly selective ion imprinted macroporous membranes with crown ether for targeted separation of lithium ion / D. Sun, Y. Zhu, M. Meng et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 175. – P. 19–26.
164. Bio-inspired fabrication of Ester-functionalized imprinted composite membrane for rapid and high-efficient recovery of lithium ion from seawater / C. Yu, J. Lu, J. Dai et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2020. – Vol. 572. – P. 340–353.
165. Li, N.N. Permeation through liquid surfactant membranes / N.N. Li // *AIChE J.* – 1971. – Vol. 17. – P. 459–463.
166. New Emulsion Liquid Membrane Based on a Palm Oil for the Extraction of Heavy Metals / S. Björkegren, R. Karimi, A. Martinelli et al. // *Membranes.* – 2015. – Vol. 5. – P. 168–179.
167. An effective lithium ion-imprinted membrane containing 12-crown ether-4 for selective recovery of lithium / J. Yang, G. Qu, C. Liu et al. // *Chem. Eng. Res. Des.* – 2022. – Vol. 184. – P. 639–650.
168. Crown ether functionalized polysulfone membrane coupling with electric field for Li⁺ selective separation / L. Li, M. Feng, M. Wang et al. // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* – 2021. – Vol. 123. – P. 87–95.
169. Facile synthesis of degradable CA/CS imprinted membrane by hydrolysis polymerization for effective separation and recovery of Li⁺ / J. Cui, Z. Zhou, A. Xie et al. // *Carbohydr. Polym.* – 2019. – Vol. 205. – P. 492–499.
170. α -Al₂O₃ Networks on MLG Membranes for Continuous Lithium Ion Extraction from Artificial Sea Water with Enhanced Selectivity and Durability / D.Y. Jeong, D. Ji, W.J. Chang et al. // *ENERGY Environ. Mater.* – 2025. – Vol. 9 – e70145.
171. Tailorable metal–organic framework based thin film nanocomposite membrane for lithium recovery from wasted batteries / B. Han, S.M. Chevrier, Q. Yan et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2024. – Vol. 334. – 125943.
172. 2D nanofluidic vermiculite membranes with self-confinement channels and recognition sites for ultrafast lithium ion-selective transport / S. Pang, L. Dai, Z. Yi et al. // *J. Memb. Sci.* – 2023. – Vol. 687. – 122054.
173. Sulfonated Metal–Organic Framework Mixed-Matrix Membrane toward Direct Lithium Extraction / N.T. Eden, M.T. Scalzo, R. Hou et al. // *ACS Appl. Eng. Mater.* – 2023. – Vol. 1. – P. 2336–2346.
174. Heterogeneous asymmetric passable cavities within graphene oxide nanochannels for highly efficient lithium sieving / H. Ahmadi, M. Zakertabrizi, E. Hosseini et al. // *Desalination.* – 2022. – Vol. 538. – 115888.

175. A Lamellar MXene ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$)/PSS Composite Membrane for Fast and Selective Lithium-Ion Separation / Z. Lu, Y. Wu, L. Ding et al. // *Angew. Chemie.* – 2021. – Vol. 133. – P. 22439–22443.
176. Fast electrophoretic preparation of large-area two-dimensional titanium carbide membranes for ion sieving / J. Deng, Z. Lu, L. Ding et al. // *Chem. Eng. J.* – 2021. – Vol. 408. – 127806.
177. Ultraselective Monovalent Metal Ion Conduction in a Three-Dimensional Sub-1 nm Nanofluidic Device Constructed by Metal–Organic Frameworks / J. Lu, H. Zhang, X. Hu et al. // *ACS Nano.* – 2021. – Vol. 15. – P. 1240–1249.
178. PVC-based hybrid membranes containing metal-organic frameworks for $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation / C. Zhang, Y. Mu et al. // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 596. – 117724.
179. A hollow fiber supported ionic liquid membrane contactor for continuous extraction of lithium from high magnesium/lithium ratio brine / B. Dong, J. Hua, J. He et al. // *Water Res.* – 2025. – Vol. 279. – 123451.
180. Lithium solvent extraction by a novel multiframe flat membrane contactor module / W. Li, B. Bai, R. He et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2024. – Vol. 328. – 125061.
181. Supported ionic liquid membrane contactor with crown ether functionalized polyimide membrane for high-efficient $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ selective separation / J. Hua, J. He, H. Pei et al. // *J. Memb. Sci.* – 2023. – Vol. 687. – 122038.
182. Abrishami, S. Is MOF a Suitable Starting Material for Industrial Lithium Extraction? / S. Abrishami, M. Gonbadi, A. Razmjou // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2024. – Vol. 64. – P. 731–739.
183. Step-Nucleation In Situ Self-Repair to Prepare Rollable Large-Area Ultrathin MOF Membranes / C. Yu, X. Cen et al. // *Adv. Mater.* – 2023. – Vol. 35. – 2307013.
184. Drioli, E. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities, 1st ed. / E. Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio // Elsevier Science, 2011.
185. Российская Федерация. Правительство. О Стратегии развития минерально-сырьевой базы Российской Федерации до 2050 года: распоряжение Правительства Российской Федерации от 11 июля 2024 г. № 1838-р // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: pravo.gov.ru (дата обращения: 06.09.2026).
186. Российская Федерация. Правительство. Об утверждении перечня основных видов стратегического минерального сырья: распоряжение Правительства Российской Федерации от 30 августа 2022 г. № 2473-р // Официальный интернет-портал правовой информации. – URL: pravo.gov.ru (дата обращения: 06.09.2026).

187. Investigation of Enhanced Leaching of Lithium from α -Spodumene Using Hydrofluoric and Sulfuric Acid / H. Guo, G. Kuang, H. Wang et al. // Minerals. – 2017. – Vol. 7. – 205.
188. Rioyo, J. Lithium Extraction from Spodumene by the Traditional Sulfuric Acid Process: A Review / J. Rioyo, S. Tuset, R. Grau // Miner. Process. Extr. Metall. Rev. – 2022. – Vol. 43. – P. 97–106.
189. Spodumene: The Lithium Market, Resources and Processes / C. Dessemond, F. Lajoie-Leroux, G. Soucy et al. // Minerals. – 2019. – Vol. 9. – 334.
190. A review on methods for liberating lithium from pegmatites / A. Karrech, M.R. Azadi, M. Elchalakani et al. // Miner. Eng. – 2020. – Vol. 145. – 106085.
191. Peek, B.C. NI 43-101 Technical report Updated Lithium Mineral Resource Estimate Zeus project / B.C. Peek (2021).
192. Joseph Riordan, J. Falchani lithium project NI 43-101 Technical Report for Plateau Energy Metals Inc. by DRA Pacific / J. Riordan, D. Thompson et al. (2020).
193. Pelletier, C. Rose lithium-tantalum project feasibility study NI 43-101 technical report / C. Pelletier, S. Boudreau, F. Baril et al. (2022).
194. Samari, H. Preliminary Economic Assessment NI 43-101 Technical Report Bonnie Claire Lithium Project / H. Samari, R. Moritz, J.T. Harvey et al. (2021).
195. Direct Extraction Lithium Processes: The Challenges of Spent Brine Disposal | SRK Consulting / I. Ezama, C. Raúl de los Hoyos, P. Cortegoso et al. // Tailings Mine Waste Conf. – 2018. – P. 1–9.
196. King, M. Feasibility Study NI 43-101 Technical Report «Mineral Resource Estimate Technical Report on the Tres Quebradas Lithium Project, Catamarca Province, Argentina» / M. King, M. Dworzanowski (2021).
197. Reidel, F. NI 43-101 Technical report «Definitive feasibility study update minera salar Blanco-lithium project stage one III región, chile» / F. Reidel, P. Ehren, M. Dworzanowski (2022).
198. Flexer, V. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing / V. Flexer, C.F. Baspineiro, C.I. Galli // Sci. Total Environ. – 2018. – Vol. 639. – P. 1188–1204.
199. Evaluating environmental impacts and economic performance of remanufacturing electric vehicle lithium-ion batteries / M. Yu, B. Bai, S. Xiong et al. // J. Clean. Prod. – 2021. – Vol. 321. – 128935.
200. Zhao, Y. Australian landscape for lithium-ion battery recycling and reuse in 2020 / Y. Zhao, T. Rütther, J. Staines. – 2021.

201. Global Batteries The Greenflation Challenge / N. Bhandari, A. Cai, K. Yuzawa et al. – 2022.
202. Global Lithium Resources and Sustainability Issues / P. Christmann, E. Gloaguen, J.-F. Labbé et al. // *Lithium Process Chem.* – 2015. – P. 1–40.
203. Preparation and Characterization of Ion-Exchange Membranes / H. Strathmann // *Ion-Exchange Membr. Sep. Process.* – 2004. – P. 89–146.
204. Chronopotentiometry applied to the study of ion transfer through anion exchange membranes / N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet et al. // *J. Memb. Sci.* – 2004. – Vol. 228. – P. 65–76.
205. Ion exchange membranes: New developments and applications / J. Ran, L. Wu, Y. He et al. // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 522. – P. 267–291.
206. Impact of ion exchange membrane surface charge and hydrophobicity on electroconvection at underlimiting and overlimiting currents / K.A. Nebavskaya, V.V. Sarapulova, K.G. Sabbatovskiy et al. // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 523. – P. 36–44.
207. Studies of the effect of variation of blend ratio on permselectivity and heterogeneity of ion-exchange membranes / P.V. Vyas, P. Ray, S.K. Adhikary et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 257. – P. 127–134.
208. Swelling induced structural changes of a heterogeneous cation-exchange membrane analyzed by micro-computed tomography / M. Svoboda, J. Beneš, L. Vobecká et al. // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 525. – P. 195–201.
209. Effect of thermochemical treatment on the surface morphology and hydrophobicity of heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Vasil'eva, N.D. Pismenskaya et al. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* – 2014. – Vol. 88. – P. 1293–1299.
210. Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure / N.P. Berezina, N.A. Kononenko, O.A. Dyomina et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 139. – P. 3–28.
211. Glueckauf, E. Non-Uniformity of Cross-linking in Ion-Exchange Polymers / E. Glueckauf, R.E. Watts // *Nature.* – 1961. – Vol. 191. – P. 904–905.
212. Sata, T. Ion Exchange Membranes: Preparation, Characterization, Modification and Application, Royal Society of Chemistry / T. Sata // Cambridge, 2007.
213. Effect of structural membrane inhomogeneity on transport properties / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko // *J. Memb. Sci.* – 1993. – Vol. 79. – P. 181–198.
214. Choi, J.-H. Heterogeneity of Ion-Exchange Membranes: The Effects of Membrane Heterogeneity on Transport Properties / J.-H. Choi, S.-H. Kim, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 241. – P. 120–126.

215. Rubinstein, I. Ion-exchange funneling in thin-film coating modification of heterogeneous electrodialysis membranes / I. Rubinstein, B. Zaltzman, T. Pundik // *Phys. Rev. E*. – 2002. – Vol. 65. – 041507.
216. On the Dynamical Regimes of Pattern-Accelerated Electroconvection / S.M. Davidson, M. Wessling, A. Mani // *Sci. Rep.* – 2016. – Vol. 6. – 22505.
217. Effect of homogenization and hydrophobization of a cation-exchange membrane surface on its scaling in the presence of calcium and magnesium chlorides during electrodialysis / M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya et al. // *J. Memb. Sci.* – 2017. – Vol. 540. – P. 183–191.
218. Can the electrochemical performance of heterogeneous ion-exchange membranes be better than that of homogeneous membranes? / N.D. Pismenskaya, E.V. Pokhidnia, G. Pourcelly et al. // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 566. – P. 54–68.
219. Choi, J.-H. Effects of Electrolytes on the Transport Phenomena in a Cation-Exchange Membrane / J.-H. Choi, H.-J. Lee, S.-H. Moon // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 238. – P. 188–195.
220. Chronopotentiometry and impedancemetry of homogeneous and heterogeneous ion-exchange membranes / S. Mareev, A. Kozmai, V. Nikonenko et al. // *Desalin. Water Treat.* – 2014. – Vol. 56. – P. 1–4.
221. Balavadze, E.M. Concentration Polarisation in the Electrodialysis Process and the Polarisation Characteristics of Ion-selective Membranes Concentration Polarisation in the Electrodialysis Process and the Polarisation Characteristics of Ion-selective Membranes / E.M. Balavadze, O.V. Bobreshova, P.I. Kulintsov // *Russ. Chem. Rev.* – 1988. – Vol. 585. – P. 585–591.
222. Rubinstein, I. Electroconvection at an electrically inhomogeneous permselective membrane surface / I. Rubinstein, F. Maletzki // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1991. – Vol. 87. – P. 2079–2087.
223. Mishchuk, N.A. Electro-osmosis of the second kind near the heterogeneous ion-exchange membrane / N.A. Mishchuk // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* – 1998. – Vol. 140. – P. 75–89.
224. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotsky, L. Novak, A.V. Kovalenko et al. // *Pet. Chem.* – 2017. – Vol. 57. – P. 779–789.
225. Effect of surface hydrophobization on chronopotentiometric behavior of an AMX anion-exchange membrane at overlimiting currents / E. Korzhova, N. Pismenskaya, D. Lopatin et al. // *J. Memb. Sci.* – 2016. – Vol. 500. – P. 161–170.

226. Electro-osmotically induced convection at a permselective membrane / I. Rubinstein, B. Zaltzman // *Phys. Rev. E.* – 2000. – Vol. 62. – P. 2238–2251.
227. Ion transfer across ion-exchange membranes with homogeneous and heterogeneous surfaces / E. Volodina, N. Pismenskaya, V. Nikonenko et al. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – Vol. 285. – P. 247–258.
228. In situ investigation of electrical inhomogeneity of ion exchange membrane surface using scanning electrochemical microscopy / D.Y. Butylskii, S.A. Mareev, V.V. Nikonenko et al. // *Pet. Chem.* – 2016. – Vol. 56. – P. 1006–1013.
229. Moya, A.A. Study of the electrochemical impedance and the linearity of the current-voltage relationship in inhomogeneous ion-exchange membranes / A.A. Moya // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. – P. 2087–2092.
230. Moya, A.A. Chronoamperometric response of ion-exchange membrane systems / A.A. Moya, P. Sistat // *J. Memb. Sci.* – 2013. – Vol. 444. – P. 412–419.
231. Sand, H.J.S. III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid, London, Edinburgh / H.J.S. Sand // *Dublin Philos. Mag. J. Sci.* – 1901. – Vol. 1. – P. 45–79.
232. Block, M. Polarization Phenomena in Commercial Ion-Exchange Membranes / M. Block, J.A. Kitchener // *J. Electrochem. Soc.* – 1966. – Vol. 113. – P. 947.
233. Accounting for the concentration dependence of electrolyte diffusion coefficient in the Sand and the Peers equations / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, A.V. Kovalenko et al. // *Electrochim. Acta.* – 2016. – Vol. 195. – P. 85–93.
234. Tanaka, Y. Acceleration of water dissociation generated in an ion exchange membrane / Y. Tanaka // *J. Memb. Sci.* – 2007. – Vol. 303. – P. 234–243.
235. Model and experimental studies of gravitational convection in an electromembrane cell / A.V. Pismensky, M.K. Urtenov, V.V. Nikonenko et al. // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – Vol. 48. – P. 756–766.
236. Microscale electrodialysis: Concentration profiling and vortex visualization / R. Kwak, G. Guan, W.K. Peng et al. // *Desalination.* – 2013. – Vol. 308. – P. 138–146.
237. Effect of Anion-exchange Membrane Surface Properties on Mechanisms of Overlimiting Mass Transfer / E.I. Belova, G.Y. Lopatkova, N.D. Pismenskaya et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 13458–13469.
238. Choi, J.-H. Pore size characterization of cation-exchange membranes by chronopotentiometry using homologous amine ions / J.-H. Choi, S.-H. Moon // *J. Memb. Sci.* – 2001. – Vol. 191. – P. 225–236.

239. Chronopotentiometric Response of an Electrically Heterogeneous Permselective Surface: 3D Modeling of Transition Time and Experiment / S.A. Mareev, V.S. Nichka, D.Y. Butylskii et al. // *J. Phys. Chem.* – 2016. – Vol. C. 120. – P. 13113–13119.
240. Bard, A.J. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – Inc, 2001.
241. Electrochemistry of thulium on inert electrodes and electrochemical formation of a Tm-Al alloy from molten chlorides / Y. Castrillejo, P. Fernández, M.R. Bermejo et al. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 6212–6222.
242. Martí-Calatayud, M.C. Effect of the equilibria of multivalent metal sulfates on the transport through cation-exchange membranes at different current regimes / M.C. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz // *J. Memb. Sci.* – 2013. – Vol. 443. – P. 181–192.
243. Interpretation of chronopotentiometric transients of ion-selective membranes with two transition times / J.M. Zook, S. Bodor, R.E. Gyurcsányi et al. // *J. Electroanal. Chem.* – 2010. – Vol. 638. – P. 254–261.
244. Current-voltage behaviour of bipolar membranes in concentrated salt solutions investigated with chronopotentiometry / F.G. Wilhelm, N.F.A. Van Der Vegt, H. Strathmann et al. // *J. Appl. Electrochem.* – 2002. – Vol. 32. – P. 455–465.
245. Vorotyntsev, M.A. Impedance of thin films with two mobile charge carriers. Interfacial exchange of both species with adjacent media. Effect of the double layer charges / M.A. Vorotyntsev // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol. 47. – P. 2071–2079.
246. Tokuda, K. Voltammetry at partially covered electrodes: Part III. Faradaic impedance measurements at model electrodes / K. Tokuda, T. Gueshi, H. Matsuda // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1979. – Vol. 102. – P. 41–48.
247. Golubenko, D. Effects of the surface layer structure of the heterogeneous ion-exchange membranes on their impedance / D. Golubenko, Y. Karavanova, A. Yaroslavtsev // *J. Electroanal. Chem.* – 2016. – Vol. 777. – P. 1–7.
248. Electrochemical impedance spectroscopy of a reverse electrodialysis stack: A new approach to monitoring fouling and cleaning / D. Pintossi, M. Saakes, Z. Borneman et al. // *J. Power Sources.* – 2019. – Vol. 444. – 227302.
249. Low-frequency impedance of ion-exchange membrane with electrically heterogeneous surface / A.E. Kozmai, S.A. Mareev, D.Y. Butylskii et al. // *Electrochim. Acta.* – 2023. – Vol. 451. – 142285.

250. Morphology and microtopology of cation-exchange polymers and the origin of the overlimiting current / J. Balster, M.H. Yildirim, D.F. Stamatialis et al. // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – Vol. 111. – P. 2152–2165.
251. Zabolotskii, V.I. Physicochemical properties of profiled heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotskii, S.A. Loza, M.V. Sharafan // *Russ. J. Electrochem.* – 2005. – Vol. 41. – P. 1053–1060.
252. Vermaas, D.A. Enhanced mixing in the diffusive boundary layer for energy generation in reverse electrodialysis / D.A. Vermaas, M. Saakes, K. Nijmeijer // *J. Memb. Sci.* – 2014. – Vol. 453. – P. 312–319.
253. Concentration polarization of interface and non-linear electrokinetic phenomena / N.A. Mishchuk // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2010. – Vol. 160. – P. 16–39.
254. Desalination at overlimiting currents: State-of-the-art and perspectives / V.V. Nikonenko, A.V. Kovalenko, M.K. Urtenov et al. // *Desalination.* – 2014. – Vol. 342. – P. 85–106.
255. Патент СССР 216622 Электродиализатор / Н.П. Гнусин, М.В. Певницкая, В.К. Варенцов, В.Д. Гребенюк // 10.1972. – бюл. 35.
256. Структура, морфология и транспортные характеристики бислойных профилированных мембран / С.А. Лоза, В.И. Заболоцкий, Н.В. Лоза et al. // *Мембр. и Мембр. Технол.* – 2016. – Т. 6. – С. 374–381.
257. Заболоцкий, В.И. Физико-химические свойства профилированных гетерогенных ионообменных мембран / В.И. Заболоцкий, С.А. Лоза, М.В. Шарафан // *Электрохимия.* – 2005. – Т. 41. – С. 1185–1192.
258. Direct numerical simulation of electroconvective instability and hysteretic current-voltage response of a permselective membrane / V.S. Pham, Z. Li, K.M. et al. // *Phys. Rev. E.* – 2012. – Vol. 86. – 046310.
259. Mass transfer mechanism and chemical stability of strongly basic anion-exchange membranes under overlimiting current conditions / V.I. Zabolotskii, R.K. Chermit, M.V. Sharafan // *Russ. J. Electrochem.* – 2014. – Vol. 50. – P. 38–45.
260. Characterization of bulk and surface properties of anion-exchange membranes in initial stages of fouling by red wine / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, X. Nebavskaya et al. // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 559. – P. 170–182.
261. Impact of heterogeneous cation-exchange membrane surface modification on chronopotentiometric and current–voltage characteristics in NaCl, CaCl₂ and MgCl₂ solutions / V.V. Gil, M.A. Andreeva, L. Jansezian et al. // *Electrochim. Acta.* – 2018. – Vol. 281. – P. 472–485.

262. Mikhaylin, S. Fouling on ion-exchange membranes: Classification, characterization and strategies of prevention and control / S. Mikhaylin, L. Bazinet // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2016. – Vol. 229. – P. 34–56.
263. Gypsum scaling on anion exchange membranes during Donnan exchange / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *J. Memb. Sci.* – 2014. – Vol. 455. – P. 384–391.
264. Mores, W. Direct visual observation of yeast deposition and removal during microfiltration / W. Mores // *J. Memb. Sci.* – 2001. – Vol. 189. – P. 217–230.
265. Electroconvection in systems with heterogeneous ion-exchange membranes / V.I. Zabolotskii, V.V. Nikonenko, M.K. Urtenov et al. // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – Vol. 48. – P. 692–703.
266. Asraf-Snir, M. Scaling of cation exchange membranes by gypsum during Donnan exchange and electrodialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 567. – P. 28–38.
267. Intensification of demineralization process and decrease in scaling by application of pulsed electric field with short pulse/pause conditions / S. Mikhaylin, V. Nikonenko, G. Pourcelly et al. // *J. Memb. Sci.* – 2014. – Vol. 468. – P. 389–399.
268. Mitigation of membrane scaling in electrodialysis by electroconvection enhancement, pH adjustment and pulsed electric field application / M.A. Andreeva, V.V. Gil, N.D. Pismenskaya et al. // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 549. – P. 129–140.
269. Vasil'eva, V.I. The surface inhomogeneity of ion-exchange membranes by SEM and AFM data, *J. Surf. Investig. X-Ray* / V.I. Vasil'eva, N.A. Kranina, M.D. Malykhin et al. // *Synchrotron Neutron Tech.* – 2013. – Vol. 7. – P. 144–153.
270. Freger, V. TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study / V. Freger, J. Gilron, S. Belfer // *J. Memb. Sci.* – 2002. – Vol. 209. – P. 283–292.
271. Bard, A.J. Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles / A.J. Bard, F.-R.F. Fan, J. Kwak, O. Lev // *Anal. Chem.* – 1989. – Vol. 61. – P. 132–138.
272. Scanning Electrochemical Microscopy / S. Amemiya, A.J. Bard, F.-R.F. Fan et al. // *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 1. – P. 95–131.
273. Schwager, P. Scanning electrochemical microscopy of oxygen permeation through air-electrodes in lithium-air batteries / P. Schwager, D. Fenske, G. Wittstock // *J. Electroanal. Chem.* – 2015. – Vol. 740. – P. 82–87.
274. Bergner, S. Recent advances in high resolution scanning electrochemical microscopy of living cells--a review. / S. Bergner, P. Vatsyayan, F. Matysik // *Anal. Chim. Acta.* – 2013. – Vol. 775. – P. 1–13.

275. Mapping concentration profiles within the diffusion layer of an electrode Part I. Confocal resonance Raman microscopy / C. Amatore, F. Bonhomme, J.-L. Bruneel et al. // *Electrochem. Commun.* – 2000. – Vol. 2. – P. 235–239.
276. Electrocatalytic activity mapping of model fuel cell catalyst films using scanning electrochemical microscopy / P.G. Nicholson, S. Zhou, G. Hinds et al. // *Electrochim. Acta.* – 2009. – Vol. 54. – P. 4525–4533.
277. Adams, K.L. In Vitro Electrochemistry of Biological Systems / K.L. Adams, M. Puchades, A.G. Ewing // *Annu. Rev. Anal. Chem.* – 2008. – Vol. 1. – P. 329–355.
278. Scanning electrochemical microscopy: principles and applications to biophysical systems / M.A. Edwards, S. Martin, A.L. Whitworth et al. // *Physiol. Meas.* – 2006. – Vol. 27. – P. R63–R108.
279. Alternating current techniques in scanning electrochemical microscopy (AC-SECM) / K. Eckhard, W. Schuhmann // *Analyst.* – 2008. – Vol. 133. – 1486.
280. The scanning ion-conductance microscope / P. Hansma, B. Drake, O. Marti et al. // *Science.* – 1989. – Vol. 243. – P. 641–643.
281. Scanning ion conductance microscopy studies of amyloid fibrils at nanoscale / S. Zhang, S.-J. Cho, K. Busutil et al. // *Nanoscale.* – 2012. – Vol. 4. – 3105.
282. Simultaneous Noncontact Topography and Electrochemical Imaging by SECM/SICM Featuring Ion Current Feedback Regulation / Y. Takahashi, A.I. Shevchuk, P. Novak et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – Vol. 132. – P. 10118–10126.
283. Visualizing Zeptomole (Electro)Catalysis at Single Nanoparticles within an Ensemble / S.C.S. Lai, P.V. Dudin, J.V. Macpherson et al. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133. – P. 10744–10747.
284. Сканирующий микроскоп ионной проводимости с одновременной визуализацией поверхности образца в полуконтактной силовой моде / А.В. Стовпяга, И.Д. Сапожников, А.О. Голубок // *Научное Приборостроение.* – 2012. – Т. 22. – 3645.
285. Electrochemical sensing and imaging based on ion transfer at liquid/liquid interfaces / S. Amemiya, J. Kim, A. Izadyar et al. // *Electrochim. Acta.* – 2013. – Vol. 110. – P. 836–845.
286. Nanoscale Electrochemistry Revisited / S.M. Oja, Y. Fan, C.M. Armstrong et al. // *Anal. Chem.* – 2016. – Vol. 88. – P. 414–430.
287. Патент РФ на полезную модель № 197029 Электродиализатор / Д.Ю. Бутыльский, С.А. Мареев, М.В. Порожный [и др.] / Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет.

288. Geometric heterogeneity of homogeneous ion-exchange Neosepta membranes / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya et al. // J. Memb. Sci. – 2018. – Vol. 563. – P. 768–776.
289. Unusual concentration dependence of ion-exchange membrane conductivity in ampholyte-containing solutions: Effect of ampholyte nature / V. Sarapulova, E. Nevakshenova, N. Pismenskaya et al. // J. Memb. Sci. – 2015. – Vol. 479. – P. 28–38.
290. Evolution with time of hydrophobicity and microrelief of a cation-exchange membrane surface and its impact on overlimiting mass transfer / N.D. Pismenskaya, V.V. Nikonenko, N.A. Melnik et al. // J. Phys. Chem. B. – 2012. – Vol. 116. – P. 2145–2161.
291. Coupled transport phenomena in overlimiting current electrodialysis / V.I. Zabolotsky, V.V. Nikonenko, N.D. Pismenskaya et al. // Sep. Purif. Technol. – 1998. – Vol. 14. – P. 255–267.
292. Druzgalski, C. Statistical analysis of electroconvection near an ion-selective membrane in the highly chaotic regime / C. Druzgalski, A. Mani // Phys. Rev. Fluids. – 2016. – Vol. 1. – 073601.
293. 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 / K.A. Nebavskaya, D.Y. Butylskii, I.A. Moroz et al. // Pet. Chem. – 2018. – Vol. 58. – P. 780–789.
294. Эффект электроконвекции и его использование для интенсификации массопереноса в электродиализе (обзор) / В.В. Никоненко, С.А. Мареев, Н.Д. Письменская et al. // Электрохимия. – 2017. – Т. 1266–1289.
295. Phenomenon of two transition times in chronopotentiometry of electrically inhomogeneous ion exchange membranes / D.Y. Butylskii, S.A. Mareev, N.D. Pismenskaya et al. // Electrochim. Acta. – 2018. – Vol. 273. – P. 289–299.
296. Examination of the equations for calculation of chronopotentiometric transition time in membrane systems / D.Y. Butylskii, E.D. Skolotneva, S.A. Mareev et al. // Electrochim. Acta. – 2020. – Vol. 353. – 136595.
297. Competition between diffusion and electroconvection at an ion-selective surface in intensive current regimes / V.V. Nikonenko, V.I. Vasil'eva, E.M. Akberova et al. // Adv. Colloid Interface Sci. – 2016. – Vol. 235. – P. 233–246.
298. Chronopotentiometry of ion-exchange membranes in the overlimiting current range. Transition time for a finite-length diffusion layer: Modeling and experiment / S.A. Mareev, D.Y. Butylskii, N.D. Pismenskaya et al. // J. Memb. Sci. – 2016. – Vol. 500. – P. 171–179.

299. The nature of two transition times on chronopotentiograms of heterogeneous ion exchange membranes: 2D modelling / S.A. Mareev, A.V. Nebavskiy, V.S. Nichka et al. // *J. Memb. Sci.* – 2019. – Vol. 575. – P. 179–190.
300. Effect of a variable current on the selectivity of reverse-osmosis membranes / Y.I. Dytnerskii, A.E. Savkin, V.D. Sobolev et al. // *Theor. Found. Chem. Eng.* – 1982. – Vol. 15. – P. 208–212.
301. Карлин, Ю.В. Диссоциация воды на границе мембрана–раствор при обратном осмосе и электромикрофльтрации / Ю.В. Карлин, В.Ю. Чуйков, Ю.И. Дытнерский // *Электрохимия.* – 1996. – Т. 32. – С. 641–644.
302. Шельдешов, Н.В. Структурная и математическая модели бароэлектродиффузии электролита через гетерогенные ионообменные мембраны. Бароэлектродиффузия NaOH через анионообменную мембрану МА-41 / Н.В. Шельдешов, В.В. Чайка, В.И. Заболоцкий // *Электрохимия.* – 2008. – Т. 44. – С. 1116–1126.
303. Yaroshchuk, A. Pressure-driven membrane processes at non-zero electric current: are they feasible? / A. Yaroshchuk // *Membr. Technol.* – 1997. – Vol. 1997. – P. 5–9.
304. Lazarev, S. Electrobaromembrane apparatuses: Classification and particular application for wastewater treatment / S. Lazarev, S. Kovalev, K. Shestakov // *Acta Period. Technol.* – 2019. – P. 236–249.
305. Design and Technological Calculation of a Combined Electric Baromembrane Apparatus for Separating Solutions in Chemical Production Processes / S.I. Lazarev, S.V. Kovalev, I.V. Khorokhorina et al. // *Chem. Pet. Eng.* – 2020. – Vol. 56. – P. 475–481.
306. Interfacially driven ionic transport in the electromembrane systems under influence of small excess of hydrostatic pressure / O. Bobreshova, I. Aristov, P. Kulintsov et al. // *J. Memb. Sci.* – 2000. – Vol. 177. – P. 201–206.
307. Pressure Effect on the Membrane Potential of the Bipolar Ion Exchange Membrane / N. Ishibashi, K. Hirano // *J. Electrochem. Soc. Japan.* – 1959. – Vol. 27. – P. E193–E196.
308. Efficiently rejecting and concentrating Li^+ by nanofiltration membrane under a reversed electric field / Q. Li, H. Liu et al. // *Desalination.* – 2022. – Vol. 535. – P. 115825.
309. Влияние гидростатического давления на селективность ионообменных мембран / О.В. Бобрешова, П.И. Кулинцов, И.В. Аристов et al. // *Электрохимия.* – 1996. – Т. 32. – С. 183–185.
310. Патент РФ на изобретение 2398618 Способ концентрирования растворов электролитов и электродиализатор для его осуществления / В.И. Заболоцкий, А.В. Демин [и др.] Патентообладатель: ООО «ИП «Мембранная технология».

311. Geng, P. Electrically and Electrochemically Assisted Nanofiltration: A Promising Approach for Fouling Mitigation / P. Geng, G. Chen // *Nanofiltration, InTech*. – 2018.
312. Huotari, H.M. Crossflow Membrane Filtration Enhanced by an External DC Electric Field: A Review / H.M. Huotari, G. Trägårdh, I.H. Huisman // *Chem. Eng. Res. Des.* – 1999. – Vol. 77. – P. 461–468.
313. Lentsch, S. Enhanced separation of albumin-poly(ethylene glycol) by combination of ultrafiltration and electrophoresis / S. Lentsch, P. Aimar, J.L. Orozco // *J. Memb. Sci.* – 1993. – Vol. 80. – P. 221–232.
314. Electrodialysis with nanofiltration membrane (EDNF) for high-efficiency cations fractionation / L. Ge, B. Wu et al. // *J. Memb. Sci.* – 2016. – Vol. 498. – P. 192–200.
315. Ultrahigh-efficient separation of Mg^{2+}/Li^{+} using an in-situ reconstructed positively charged nanofiltration membrane under an electric field / Q. Li, H. Liu, B. He et al. // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 641. – 119880.
316. Mono-/monovalent ions separation through an electro-nanofiltration / Y. Wang, B. Hui, Y. Ji et al. // *Adv. Membr.* – 2026. – Vol. 7. – 100189.
317. Model of Competitive Ion Transfer in an Electro-Baromembrane System with Track-Etched Membrane / A.G. Kislyi, D.Y. Butylskii, S.A. Mareev et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2021. – Vol. 3. – P. 131–137.
318. Concentration of isotopes of potassium by the counter-current electromigration method / A.K. Brewer, S.L. Madorsky, J.K. Taylor et al. // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1947. – Vol. 38. – P. 137.
319. Wagener, K. Counter-current Electrophoresis / K. Wagener, H.D. Freyer, B.A. Bilal // *Sep. Sci.* – 1971. – Vol. 6. – P. 483–503.
320. Kontturi, K. Countercurrent Electrolysis in a Cell Where Porous Membranes Have Been Connected in Series with Ion-Exchange Membranes. Part 1. Method / K. Kontturi // *Sep. Sci. Technol.* – 1988. – Vol. 23. – P. 227–234.
321. Transport of acetate and chloroacetate weak electrolytes through a thin porous membrane in counter-current electrolysis / K. Kontturi, T. Ojala, P. Forssell // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* – 1984. – Vol. 80. – 3379.
322. Forssell, P. Experimental Verification of Separation of Ions Using Countercurrent Electrolysis in a Thin, Porous Membrane / P. Forssell, K. Kontturi // *Sep. Sci. Technol.* – 1983. – Vol. 18. – P. 205–214.
323. Kontturi, K. The Effect of Membrane Thickness on Countercurrent Electrolysis in a Thin, Porous Membrane / K. Kontturi, H. Pajari // *Sep. Sci. Technol.* – 1986. – Vol. 21. – P. 1089–1099.

324. Tang, C. Flow through negatively charged, nanoporous membranes separates Li^+ and K^+ due to induced electromigration / C. Tang, A. Yaroshchuk, M.L. Bruening // *Chem. Commun.* – 2020. – Vol. 56. – P. 10954–10957.
325. Riad, A. Analysis of streaming potential flow and electroviscous effect in a shear-driven charged slit microchannel / A. Riad, B. Khorshidi, M. Sadrzadeh // *Sci. Rep.* – 2020. – Vol. 10. – 18317.
326. Highly selective ion separations based on counter-flow electromigration in nanoporous membranes / C. Tang, M.P. Bondarenko, A. Yaroshchuk et al. // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 638. – 119684.
327. Филиппов, А.Н. Ячеечная модель ионообменной мембраны. Гидродинамическая проницаемость / А.Н. Филиппов // *Коллоидный Журнал.* – 2018. – Т. 80. – С. 745–757.
328. Филиппов, А.Н. Ячеечная модель ионообменной мембраны. Электропроводность и электроосмотическая проницаемость / А.Н. Филиппов // *Коллоидный Журнал.* – 2018. – Т. 80. – С. 758–768.
329. Kontturi, K. Ion Exchange in Countercurrent Electrolysis in a Porous Membrane / K. Kontturi, H. Revitzer // *Sep. Sci. Technol.* – 1989. – Vol. 24. – P. 453–456.
330. Evaluation of the Effect of Electroosmosis on the Efficiency of Electrobaromembrane Separation with Track-Etched Membranes / D.Y. Butylskii, S.A. Mareev, I.I. Ryzhkov et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2023. – Vol. 5. – P. 370–377.
331. Tang, C. Ion Separations Based on Spontaneously Arising Streaming Potentials in Rotating Isoporous Membranes / C. Tang, A. Yaroshchuk, M.L. Bruening // *Membranes.* – 2022. – Vol. 12. – 631.
332. Selective recovery of lithium ion from its mixed solution with potassium and sodium by electrobaromembrane method / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, D.A. Chuprynina et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2024. – Vol. 343. – 126675.
333. On the penetration of aqueous solutions into pristine and radiation damaged polyimide / S. Ghosh, R. Klett et al. // *Radiat. Phys. Chem.* – 1999. – Vol. 55. – P. 271–284.
334. Electrosurface properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes / V. V Berezkin, V.I. Volkov, O.A. Kiseleva et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – Vol. 104. – P. 325–331.
335. Streaming Potential in Cylindrical Pores of Poly(ethylene terephthalate) Track-Etched Membranes: Variation of Apparent ζ Potential with Pore Radius / P. Déjardin, E.N. Vasina, V.V. Berezkin et al. // *Langmuir.* – 2005. – Vol. 21. – P. 4680–4685.

336. Apel, P. Time-resolved pressure-induced electric potential in nanoporous membranes: Measurement and mechanistic interpretation / P. Apel, S. Koter, A. Yaroshchuk // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 653. – 120556.
337. Modeling the Conductivity and Diffusion Permeability of a Track-Etched Membrane Taking into Account a Loose Layer / V.S. Nichka, S.A. Mareev, P.Y. Apel et al. // *Membranes.* – 2022. – Vol. 12. – 1283.
338. Spohr, R. Ion Tracks and Microtechnology. Principles and Applications., Vieweg & Sohn / R. Spohr. – Braunschweig, 1990.
339. Apel, P.Y. Track-Etching / P.Y. Apel // E.M.V. Hoek, V.V. Tarabara (Eds.), *Encycl. Membr. Sci. Technol.*, John Wiley & Sons, , NJ, USA. – 2013. – P. 332–355.
340. Apel, P.Y. Conductometric studies of multiply charged ion track structure in various polymers / P.Y. Apel // *Int. J. Radiat. Appl. Instrumentation. Part D. Nucl. Tracks Radiat. Meas.* – 1991. – Vol. 19. – P. 29–34.
341. Electrochemical Properties of Ultrafiltration and Nanofiltration Membranes in Solutions of Sodium and Calcium Chloride / V.V. Sarapulova, E.L. Pasechnaya, V.D. Titorova et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2020. – Vol. 2. – P. 332–350.
342. Precise measurement of diffusion by multi-color dual-focus fluorescence correlation spectroscopy / C.B. Müller, A. Loman, V. Pacheco et al. // *EPL Europhysics Lett.* – 2008. – Vol. 83. – 46001.
343. Патент РФ на изобретение 2753404 Способ разделения компонентов раствора / Д.Ю. Бутыльский, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко// Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет.
344. Selective Separation of Singly Charged Chloride and Dihydrogen Phosphate Anions by Electrobaromembrane Method with Nanoporous Membranes / D. Butylskii, V. Troitskiy, D. Chuprynina et al. // *Membranes.* – 2023. – Vol. 13. – 455.
345. Электрохимические свойства ультрафильтрационных и нано-фильтрационных мембран в растворах хлоридов натрия и кальция / В.В. Сарапулова, Е.Л. Пасечная et al. // *Мембр. и Мембр. Технол.* –2020. –Т. 10. – С. 350–370.
346. Noskov, S.Y. Control of ion selectivity in potassium channels by electrostatic and dynamic properties of carbonyl ligands / S.Y. Noskov, S. Bernèche, B. Roux // *Nature.* – 2004. – Vol. 431. – P. 830–834.
347. Water filtration performance of a lyotropic liquid crystal polymer membrane with uniform, sub-1-nm pores / E.S. Hatakeyama, C.J. Gabriel, B.R. Wiesenauer // *J. Memb. Sci.* – 2011. – Vol. 366. – P. 62–72.

348. Ultrafast ion sieving using nanoporous polymeric membranes / P. Wang, M. Wang, F. Liu et al. // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9. – 569.
349. Monovalent cations permselective membranes with zwitterionic side chains / Y. He, L. Ge, Z. Ge et al. // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 563. – P. 320–325.
350. Kontturi, K. Separation of Ions Using Countercurrent Electrolysis in a Thin, Porous Membrane / K. Kontturi, P. Forssell, A. Ekman // *Sep. Sci. Technol.* – 1982. – Vol. 17. – P. 1195–1204.
351. Selective Extraction of Lithium Cations from Mixture of Alkali Metal Chlorides Using Electrobaromembrane Process / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, N.V. Smirnova et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2024. – Vol. 6. – P. 162–170.
352. 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 / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, A.S. Skudarnova et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2021. – Vol. 3. – P. 291–301.
353. Efficient Anion-Exchange Membranes with Anti-Scaling Properties Obtained by Surface Modification of Commercial Membranes Using a Polyquaternium-22 / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, M.A. Ponomar et al. // *Membranes.* – 2022. – Vol. 12. – 1065.
354. Zabolotskii, V.I. Dissociation of Water Molecules in Systems with Ion-exchange Membranes / V.I. Zabolotskii, N. V Shel'deshov, N.P. Gnusin // *Russ. Chem. Rev.* – 1988. – Vol. 57. – P. 801–808.
355. Yaksic, A. Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium / A. Yaksic, J.E. Tilton // *Resour. Policy.* – 2009. – Vol. 34. – P. 185–194.
356. Evaluating the integration of nanofiltration membranes in advanced water reclamation schemes using synthetic solutions: From phosphorous removal to phosphorous circularity / J. López, M. Reig, E. Licon et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2022. – Vol. 290. – 120914.
357. Selectivity of polyamide nanofiltration membranes for cations and phosphoric acid / C. Niewersch, K. Meier, T. Wintgens et al. // *Desalination.* – 2010. – Vol. 250. – P. 1021–1024.
358. Optimization of the configuration of the anion selectrodialysis stack for fractionation of phosphate from UASB effluent in batch mode on lab scale and pilot scale / K. Ghyselbrecht, A. Jongbloet et al. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2020. – Vol. 8. – 104492.

359. Recovery of Nutrients from Residual Streams Using Ion-Exchange Membranes: Current State, Bottlenecks, Fundamentals and Innovations / N. Pismenskaya, K. Tsygurina, V. Nikonenko // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – 497.
360. Two mechanisms of H^+/OH^- ion generation in anion-exchange membrane systems with polybasic acid salt solutions / O.A. Rybalkina, M.V. Sharafan, V.V. Nikonenko et al. // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 651. – 120449.
361. Simons, R. Water splitting in ion exchange membranes / R. Simons // *Electrochim. Acta*. – 1985. – Vol. 30. – P. 275–282.
362. Modification of the surface characteristics of anodic alumina membranes using sol-gel precursor chemistry / B. Winkler // *J. Memb. Sci.* – 2003. – Vol. 226. – P. 75–84.
363. Low temperature preparation of high-flux α -alumina tight ultrafiltration membrane by modified co-sintering process / W. Shi, X. Hu, M. Qi et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2023. – Vol. 306. – 122524.
364. Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis / E.H. Rotta, C.S. Bitencourt, L. Marder et al. // *J. Memb. Sci.* – 2019. – Vol. 573. – P. 293–300.
365. Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine wastewater using simultaneous anionic and cationic selective-electrodialysis / Z.-L. Ye, K. Ghyselbrecht, A. Monballiu et al. // *Water Res.* – 2019. – Vol. 160. – P. 424–434.
366. Nutrient recovery from animal manure using bipolar membrane electrodialysis: Study on product purity and energy efficiency / L. Shi, L. Xiao, Z. Hu et al. // *Water Cycle*. – 2020. – Vol. 1. – P. 54–62.
367. Development of a selective electrodialysis for nutrient recovery and desalination during secondary effluent treatment / R. Liu, Y. Wang, G. Wu et al. // *Chem. Eng. J.* – 2017. – Vol. 322. – P. 224–233.
368. Phosphate pre-concentration from municipal wastewater by selectrodialysis: Effect of competing components / A.T.K. Tran, Y. Zhang, J. Lin et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2015. – Vol. 141. – P. 38–47.
369. Ballet, G.T. Influence of operating conditions on the retention of phosphate in water by nanofiltration / G.T. Ballet, A. Hafiane, M. Dhahbi // *J. Memb. Sci.* – 2007. – Vol. 290. – P. 164–172.
370. Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives / C.B. Tabelin, J. Dallas, S. Casanova et al. // *Miner. Eng.* – 2021. – Vol. 163. – 106743.

371. Lithium recycling from artificial leachate of spent lithium-ion batteries using track-etched membranes for hybrid electrobaromembrane method / V.A. Troitskiy, E.L. Pasechnaya, N.V. Smirnova et al. // *J. Water Process Eng.* – 2024. – Vol. 66. – 105919.
372. Application of Hybrid Electrobaromembrane Process for Selective Recovery of Lithium from Cobalt- and Nickel-Containing Leaching Solutions / D. Butylskii, V. Troitskiy, D. Chuprynina et al. // *Membranes.* – 2023. – Vol. 13. – 509.
373. Technologies for Arsenic Removal from Water: Current Status and Future Perspectives / N. Nicomel, K. Leus, K. Folens et al. // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* – 2015. – Vol. 13. – 62.
374. The role of co-ion transport in electrodialysis for mono/divalent cation separation / X. Ma, Q. Chen, L. Zhang et al. // *Desalination.* – 2026. – Vol. 623. – 119795.
375. Composite anti-scaling membrane made of interpenetrating networks of nanofibers for selective separation of lithium / Y. Zhao, M. Wu, P. Shen et al. // *J. Memb. Sci.* – 2021. – Vol. 618. – 118668.
376. Selective electrodialysis with bipolar membranes for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries / J. Yan, Y. Xia, J. Yang et al. // *AIChE J.* – 2025. – Vol. 71. – e18786.
377. Economic evaluation of a brine upcycling system for resource recovery from seawater desalination brine / N. Kim, S. Jeong, S. Kim et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2025. – Vol. 371. – 133259.
378. The Potential of Electrodialysis with Mediating Solution (EDM) for Eliminating Alkaline Scaling: Experimental Validation and Mechanistic Elucidation / H. Liu, Z.H. Foo, Q. She // *Environ. Sci. Technol.* – 2025. – Vol. 59. – P. 6307–6318.
379. Monovalent-selective cation exchange membranes for electrodialysis recovery of lithium: Comparative characteristics of key structural, physicochemical and transport properties / M.A. Ponomar, V.A. Troitskiy, K.G. Sabbatovsky et al. // *J. Water Process Eng.* – 2026. – Vol. 92. – 110561.
380. Theoretical and Experimental Study of Neutralization Dialysis of Phenylalanine–Mineral Salt Equimolar Mixture of Different Concentrations / M.V. Porozhnyy, A.E. Kozmai, A.A. Mareev et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2022. – Vol. 4. – P. 306–318.
381. Testing a simple Lee's disc method for estimating through-plane thermal conductivity of polymeric ion-exchange membranes / V.M. Barragán, J.C. Maroto, E. Pastuschuk et al. // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2022. – Vol. 184. – 122295.

382. Characterization of MK-40 Membrane Modified by Layers of Cation Exchange and Anion Exchange Polyelectrolytes / V. Titorova, K. Sabbatovskiy, V. Sarapulova et al. // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – 20.
383. Physicochemical and electrochemical characterization of cation-exchange membranes modified with polyethyleneimine for elucidating enhanced monovalent permselectivity of electrodialysis / W. Jiang, L. Lin, X. Xu et al. // *J. Memb. Sci.* – 2019. – Vol. 572. – P. 545–556.
384. Helfferich, F.G. Ion Exchange, Dover Publications, New York / F.G. Helfferich. – USA, 1995.
385. Theoretical estimation of differential coefficients of ion-exchange membrane diffusion permeability / O.A. Demina, N.A. Kononenko, I.V. Falina et al. // *Colloid J.* – 2017. – Vol. 79. – P. 317–327.
386. Kamcev, J. Equilibrium ion partitioning between aqueous salt solutions and inhomogeneous ion exchange membranes / J. Kamcev, D.R. Paul, B.D. Freeman // *Desalination*. – 2018. – Vol. 446. – P. 31–41.
387. Wang, L. Correlation equation for evaluating energy consumption and process performance of brackish water desalination by electrodialysis / L. Wang, S.K. Patel, M. Elimelech // *Desalination*. – 2021. – Vol. 510. – 115089.
388. Transport and electrochemical characteristics of CJMCED homogeneous cation exchange membranes in sodium chloride, calcium chloride, and sodium sulfate solutions / V. Sarapulova, D. Butylskii, V. Titorova et al. // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – P. 1–23.
389. Transport Characteristics of Fujifilm Ion-Exchange Membranes as Compared to Homogeneous Membranes AMX and CMX and to Heterogeneous Membranes MK-40 and MA-41 / V. Sarapulova, I. Shkorkina, S. Mareev et al. // *Membranes*. – 2019. – Vol. 9. – 84.
390. Electrochemical Properties and Selectivity of Bilayer Ion-Exchange Membranes in Ternary Solutions of Strong Electrolytes / A.R. Achoh, V.I. Zabolotsky, K.A. Lebedev et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2021. – Vol. 3. – P. 52–71.
391. Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes / N.P. Gnusin, N.P. Berezina, N.A. Kononenko et al. // *J. Memb. Sci.* – 2004. – Vol. 243. – P. 301–310.
392. Mechanistic insights into the degradation of monovalent selective ion exchange membrane towards long-term application of real salt lake brines / J. Ying, Y. Lin, Y. Zhang et al. // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 652. – 120446.

393. Le, X.T. Concentration polarization and conductance of cation exchange membranes in sulfuric acid and alkaline sulfate media / X.T. Le // *J. Memb. Sci.* – 2012. – Vol. 397–398. – P. 66–79.
394. Karpenko-Jereb, L.V. Determination of structural, selective, electrokinetic and percolation characteristics of ion-exchange membranes from conductive data / L.V. Karpenko-Jereb, N.P. Berezina // *Desalination*. – 2009. – Vol. 245. – P. 587–596.
395. Membrane transport characteristics of binary cation systems with Li⁺ and alkali metal cations in perfluorosulfonated ionomer / T. Okada, N. Arimura, H. Satou et al. // *Electrochim. Acta*. – 2005. – Vol. 50. – P. 3569–3575.
396. Water uptake and salt transport through Nafion cation-exchange membranes with different thicknesses / M.A. Izquierdo-Gil, V.M. Barragán, J.P.G. Villaluenga et al. // *Chem. Eng. Sci.* – 2012. – Vol. 72. – P. 1–9.
397. Transport Properties of Perfluorosulfonate Membranes Ion Exchanged with Cations / J. Peng, K. Lou, G. Goenaga et al. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. – 2018. – Vol. 10. – P. 38418–38430.
398. Ion and Water Transport Characteristics of Perfluorosulfonated Ionomer Membranes with H⁺ and Alkali Metal Cations / T. Okada, H. Satou, M. Okuno et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2002. – Vol. 106. – P. 1267–1273.
399. Mechanisms of Ion and Water Transport in Perfluorosulfonated Ionomer Membranes for Fuel Cells / M. Saito, N. Arimura, K. Hayamizu et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 16064–16070.
400. Münchinger, A. Selective ion transport through hydrated cation and anion exchange membranes I. The effect of specific interactions / A. Münchinger, K.-D. Kreuer // *J. Memb. Sci.* – 2019. – Vol. 592. – P. 117372.
401. Transport Characteristics of Homogeneous and Heterogeneous Ion-Exchange Membranes in Sodium Chloride, Calcium Chloride, and Sodium Sulfate Solutions / V.V. Sarapulova, V.D. Titorova, V.V. Nikonenko et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2019. – Vol. 1. – P. 168–182.
402. Luo, T. Ion mobility and partition determine the counter-ion selectivity of ion exchange membranes / T. Luo, F. Roghmans, M. Wessling // *J. Memb. Sci.* – 2020. – Vol. 597. – P. 117645.
403. Counter-ion mobility in cation-exchange membranes: Single electrolytes versus mixtures / A.A.E. Elozeiri, R.G.H. Lammertink, S. Lin et al. // *J. Memb. Sci.* – 2025. – Vol. 718. – 123636.

404. Impact of solution composition on the resistance of ion exchange membranes / S. Zhu, R.S. Kingsbury, D.F. Call et al. // *J. Memb. Sci.* – 2018. – Vol. 554. – P. 39–47.
405. Yaroslavtsev, A.B. Ion transfer in ion-exchange and membrane materials / A.B. Yaroslavtsev, V. V Nikonenko, V.I. Zabolotsky // *Russ. Chem. Rev.* – 2003. – Vol. 72. – P. 393–421.
406. Selective divalent/monovalent ion partitioning in cation exchange membranes / Z.J. Lim, M. Kho, X. Chen et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2025. – Vol. 356. – 129833.
407. Патент РФ на полезную модель № 222916 Электродиализатор / Д.Ю. Бутыльский, М.А. Пономарь, В.Д. Рулева и др. // Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет.
408. Lithium Extraction by Selective Electrodialysis: Mechanism and Optimization of Monovalent and Multivalent Ion Separation / V.A. Troitskiy, M.A. Ponomar, R.M. Salikhov et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2025. – Vol. 7. – P. 246–257.
409. Патент РФ на полезную модель № 242181 Электродиализатор / Д.Ю. Бутыльский, В.А. Троицкий, М.А. Пономарь [и др.] / Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет.
410. Swain, B. Cost effective recovery of lithium from lithium ion battery by reverse osmosis and precipitation: a perspective / B. Swain // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2018. – Vol. 93. – P. 311–319.
411. Potential of electrodialytic techniques in brackish desalination and recovery of industrial process water for reuse / A.M. Lopez, M. Williams, M. Paiva et al. // *Desalination.* – 2017. – Vol. 409. – P. 108–114.
412. Liu, H. Influence of membrane structure-dependent water transport on conductivity-permselectivity trade-off and salt/water selectivity in electrodialysis: Implications for osmotic electrodialysis using porous ion exchange membranes / H. Liu, Q. She // *J. Memb. Sci.* – 2022. – Vol. 650. – 120398.
413. Electrodialysis of moderately concentrated solutions: Experiment and modeling based on a simplified characterization of ion-exchange membranes / V.D. Ruleva, M.A. Ponomar, A.D. Gorobchenko et al. // *Desalination.* – 2024. – Vol. 580. – 117533.
414. Scaling on the Surface of an MA-41P Anion-Exchange Membrane in the Concentration Chamber of an Electrodialyzer during Processing of Dilute Stratal Water Imitates / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, A.S. Skudarnova et al. // *Membranes and Membrane Technologies* – 2022. – Vol. 4. – P. 336–346.
415. Global Overview of the Lithium Market and Opportunities for Chile / M. Mura, I. Castillo, D. Torres et al. // *Resources.* – 2025. – Vol. 14. – P. 33.

416. Toro Villarroel, N.R. La fuerza del litio / N.R. Toro Villarroel, D.A. Torres Albornoz. – Universidad Arturo Prat, 2023.
417. Toward a Localized Water Footprint of Lithium Brine Extraction: A Case Study from the Salar de Atacama / A. Link, S. Marinova, L. Roche et al. // *Water*. – 2025. – Vol. 17. – 3311.
418. S-LCA of lithium mining in Chile and its potential impacts on water and the local community / L. Roche, A. Link, S. Marinova et al. // *Int. J. Life Cycle Assess.* – 2025. – Vol. 30. – P. 1201–1228.
419. Salar de Atacama Lithium and Potassium Productive Process / D. Torres, K. Pérez, F.M. Galleguillos et al. // *Metals*. – 2024. – Vol. 14. – 1095.
420. Development of reverse osmosis membrane seawater desalination in Japan / Y. Magara, M. Kawasaki, M. Sekino et al. // *Water Sci. Technol.* – 2000. – Vol. 41. – P. 1–8.
421. Осадкообразование на анионообменной мембране МА-40 при электродиализе сильноминерализованных природных вод / Э.М. Акберова, А.М. Яцев, Е.А. Голева [и др.] // *Конденсированные Среды и Межфазные Границы*. – 2017. – Т. 19. – С. 452–463.
422. Cifuentes-Araya, N. Multistep mineral fouling growth on a cation-exchange membrane ruled by gradual sieving effects of magnesium and carbonate ions and its delay by pulsed modes of electrodialysis / N. Cifuentes-Araya, G. Pourcelly, L. Bazinet // *J. Colloid Interface Sci.* – 2012. – Vol. 372. – P. 217–230.
423. Impact of cation-exchange membrane scaling nature on the electrochemical characteristics of membrane system / E. Belashova, S. Mikhaylin, N. Pismenskaya et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2017. – Vol. 189. – P. 441–448.
424. High-recovery electrodialysis reversal for the desalination of inland brackish waters / C. Hanrahan, L. Karimi, A. Ghassemi et al. // *Desalin. Water Treat.* – 2016. – Vol. 57. – P. 11029–11039.
425. Antiscaling effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination / B.K. Pramanik, Y. Gao, L. Fan et al. // *Desalination*. – 2017. – Vol. 404. – P. 224–229.
426. The Impact of Long-Time Operation of an Anion-Exchange Membrane AMX-Sb in the Electrodialysis Desalination of Sodium Chloride Solution on the Membrane Current–Voltage Characteristic and the Water Splitting Rate / N.D. Pismenskaya, E.D. Melnikova, O.A. Rybalkina et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2019. – Vol. 1. – P. 88–98.

427. Hagesteijn, K.F.L. A review of the synthesis and characterization of anion exchange membranes / K.F.L. Hagesteijn, S. Jiang, B.P. Ladewig // *J. Mater. Sci.* – 2018. – Vol. 53. – P. 11131–11150.
428. Effect of Parameters of Pulsed Electric Field on Average Current Density through Nafion 438 Membrane in Electrodialysis Cell / S.V. Zyryanova, D.Y. Butylskii, S.A. Mareev et al. // *Russ. J. Electrochem.* – 2018. – Vol. 54. – P. 775–781.
429. Effect of Surface Inhomogeneity of Ion-Exchange Membranes on the Mass Transfer Efficiency in Pulsed Electric Field Modes / D. Butylskii, I. Moroz, K. Tsygurina et al. // *Membranes.* – 2020. – Vol. 10. – 40.
430. Effect of the Parameters of Pulsed Electric Fields on the Average Current Density in the Electrodialysis Desalination of a Phosphate-Containing Solution / O.A. Rybalkina, K.V. Solonchenko, D.Y. Butylskii et al. // *Membr. Membr. Technol.* – 2022. – Vol. 4. – P. 385–397.
431. Martí-Calatayud, M. Mass Transfer Phenomena during Electrodialysis of Multivalent Ions: Chemical Equilibria and Overlimiting Currents / M. Martí-Calatayud, M. García-Gabaldón, V. Pérez-Herranz // *Appl. Sci.* – 2018. – Vol. 8. – 1566.
432. Scaling-resistant anion-exchange membrane prepared by in situ modification with a bifunctional polymer containing quaternary amino groups / D.Y. Butylskii, V.A. Troitskiy, M.V. Sharafan et al. // *Desalination.* – 2022. – Vol. 537. – 115821.
433. Заболоцкий, В.И. Электрохимические и массообменные характеристики сильноосновной мембраны МА-41, модифицированной поли-N,N-диаллилморфолинем / В.И. Заболоцкий, Д.А. Бондарев, А.В. Беспалов // *Электрохимия.* – 2018. – Т. 54. – С. 958–965.
434. Влияние модификации поверхности гетерогенной анионообменной мембраны на интенсивность электроконвекции у ее поверхности / Н.Д. Письменская, С.А. Мареев, Е.В. Похидня et al. // *Электрохимия.* – 2019. – Т. 55. – С. 1471–1489.
435. Hong, J.G. Electrochemical characterizations and reverse electrodialysis performance of hybrid anion exchange membranes for salinity gradient energy / J.G. Hong, T.-W. Park // *J. Electroanal. Chem.* – 2018. – Vol. 817. – P. 134–140.
436. Composite anion exchange membrane made by layer-by-layer method for selective ion separation and water migration control / Y. Zhang, R. Liu, Q. Lang et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2018. – Vol. 192. – P. 278–286.
437. The results of the study of cement slurry stone corrosion resistance during interaction with high-mineralized formation waters of the Eastern Siberia deposits /

- I.I. Beley, S.A. Karmatskikh, D.A. Rechapov et al. // Constr. Oil Gas Wells L. Sea. – 2018. – P. 23–30.
438. Gypsum scaling of anion exchange membranes in electrodialysis / M. Asraf-Snir, J. Gilron, Y. Oren // J. Memb. Sci. – 2016. – Vol. 520. – P. 176–186.
439. Effect of counterion hydration numbers on the development of Electroconvection at the surface of heterogeneous cation-exchange membrane modified with an MF-4SK film / V.V. Gil, M.A. Andreeva, N.D. Pismenskaya et al. // Pet. Chem. – 2016. – Vol. 56. – P. 440–449.
440. Патент РФ на изобретение 2699646 Способ модификации анионообменных мембран/ Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Е.В. Похидня, Д.Ю. Бутыльский/ Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет.
441. Rubinstein, I. Equilibrium Electroconvective Instability / I. Rubinstein, B. Zaltzman // Phys. Rev. Lett. – 2015. – Vol. 114. – P. 114502.
442. Микроскопический анализ морфологии поверхности ионообменных мембран / В.И. Васильева, Л.А. Битюцкая, Н.А. Зайченко et al. // Сорбционные и Хроматографические Процессы. – 2008. – Т. 8. – С. 260–271.
443. Electrochemical Impedance Spectroscopy of Anion-Exchange Membrane AMX-Sb Fouled by Red Wine Components / A. Kozmai, V. Sarapulova, M. Sharafan et al. // Membranes. – 2020. – Vol. 11. – P. 1–17.
444. Water splitting at an anion-exchange membrane as studied by impedance spectroscopy / E. Kniaginicheva et al.// J. Memb. Sci. – 2015. – Vol. 496. – P. 78–83.
445. Эволюция вольтамперных характеристик и морфологии поверхности гомогенных анионообменных мембран в процессе электродиализного обессоливания растворов солей щелочных металлов / О.А. Рыбалкина, К.А. Цыгурина [и др.] // Мембр. и Мембр. Технол.. – 2019. – Т. 9. – С. 131–145.
446. Pine, S.H. The Base-Promoted Rearrangements of Quaternary Ammonium Salts / S.H. Pine // Org. React., John Wiley & Sons, Inc.. – 1970. – P. 403–464.
447. Simons, R. Electric field effects on proton transfer between ionizable groups and water in ion exchange membranes / R. Simons // Electrochim. Acta. – 1984. – Vol. 29. – P. 151–158.
448. Патент РФ на изобретение 2801035 Способ модификации анионообменной мембраны / Д.Ю. Бутыльский, В.А. Троицкий, Т.С. Бутыльская, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, М.В. Шарафан/ Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет

449. Патент РФ на изобретение 2801038 Способ модификации анионообменной мембраны / Д.Ю. Бутыльский, В.А. Троицкий, Т.С. Бутыльская, Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, М.В. Шарафан/ Патентообладатель: ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет
450. Impact of circular design of lithium-ion batteries on supply of lithium for electric cars towards a sustainable mobility and energy transition / A.R. Quinteros-Condoretty, S.R. Golroudbary, L. Albareda et al. // *Procedia CIRP*. – 2021. – Vol. 100. – P. 73–78.
451. Designed strategies of nanofiltration technology for Mg^{2+}/Li^{+} separation from salt-lake brine: A comprehensive review / T. Zhang, W. Zheng, Q. Wang et al. // *Desalination*. – 2023. – Vol. 546. – 116205.
452. A review on lithium recovery using electrochemical capturing systems / S. Zavahir, T. Elmakki, M. Gulied et al. // *Desalination*. – 2021. – Vol. 500. – 114883.
453. Sustainable Lithium Recovery from Hypersaline Salt-Lakes by Selective Electrodialysis: Transport and Thermodynamics / Z.H. Foo, J.B. Thomas, S.M. Heath et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2023. – Vol. 57. – P. 14747–14759.
454. A strategy to avoid solid formation within the reactor during magnesium and calcium electrolytic removal from lithium-rich brines / M.L. Vera, C.J.O. Palacios, C.H. Díaz Nieto et al. // *J. Solid State Electrochem.* – 2022. – Vol. 26. – P. 1981–1994.
455. Comparison of the Mg^{2+} - Li^{+} Separation of Different Nanofiltration Membranes / T. Li, Y. Liu, C. Srinivasakannan et al. // *Membranes*. – 2023. – Vol. 13. – 753.
456. Lithium Concentration from Salt-Lake Brine by Donnan-Enhanced Nanofiltration / Z.H. Foo, D. Rehman, A.T. Bouma et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2023. – Vol. 57. – P. 6320–6330.
457. A Comprehensive Membrane Process for Preparing Lithium Carbonate from High Mg/Li Brine / W. Xu, D. Liu, L. He et al. // *Membranes*. – 2020. – Vol. 10. – 371.
458. Saif, H.M. Lithium recovery from brines by lithium membrane flow capacitive deionization (Li-MFCDI) – A proof of concept / H.M. Saif, J.G. Crespo, S. Pawlowski // *J. Membr. Sci. Lett.* – 2023. – Vol. 3. – 100059.
459. Efficient lithium extraction by membrane capacitive deionization incorporated with monovalent selective cation exchange membrane / W. Shi, X. Liu, C. Ye et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2019. – Vol. 210. – P. 885–890.
460. Siekierka, A. Lithium iron manganese oxide as an adsorbent for capturing lithium ions in hybrid capacitive deionization with different electrical modes / A. Siekierka // *Sep. Purif. Technol.* – 2020. – Vol. 236. – 116234.

461. Ocean Mining: A Fluidic Electrochemical Route for Lithium Extraction from Seawater / J. Yu, D. Fang et al. // *ACS Mater. Lett.* – 2020. – Vol. 2. – P. 1662–1668.
462. Paredes, C. Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater / C. Paredes, E. Rodríguez de San Miguel // *Desalination*. – 2020. – Vol. 487. – 114500.
463. Long, X. A dual-pathway framework for upcycling spent cathodes beyond conventional recycling / X. Long, C. Chen, Z. Li et al. // *Renew. Sustain. Energy Rev.* – 2027. – Vol. 244. – 117398.
464. Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives – A review / H. Li, J. Eksteen, G. Kuang // *Hydrometallurgy*. – 2019. – Vol. 189. – 105129.
465. Separation of lithium and cobalt from waste lithium-ion batteries via bipolar membrane electrodialysis coupled with chelation / A. Iizuka, Y. Yamashita, H. Nagasawa et al. // *Sep. Purif. Technol.* – 2013. – Vol. 113. – P. 33–41.
466. Membrane Design Principles for Ion-Selective Electrodialysis: An Analysis for Li/Mg Separation / R. Wang, S. Lin // *Environ. Sci. Technol.* – 2024. – Vol. 58. – 3552
467. Rögener, F. Electrodialysis for the Concentration of Lithium-Containing Brines – An Investigation on the Applicability / F. Rögener, L. Tetampel // *Membranes*. – 2022. – Vol. 12. – 1142.
468. Патент РФ 2284298 Способ получения гранулированного хлорида кальция при комплексной переработке природных рассолов / А.Д. Рябцев, Н.П. Коцупало, Л.Т. Манжерес [и др.] // Патентообладатель: ЗАО «Экостар-Наутех».
469. From technology to economy: An evaluation of engineering in direct Lithium extraction / M.A. Moshkova, I.V. Doroshenko et al. // *Desalination*. – 2025. – Vol. 616. – P. 119332.
470. Оценка эффективности электродиализного концентрирования литий-содержащих элюатов, полученных после применения сорбентов / В.А. Троицкий, Я.С. Заварзин-Чевтаев [и др.] // *Мембр. и Мембр. Технол.* – 2026. – Т. 16. – С. 37–53.