

УДК 544.62

СЕЛЕКТИВНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ ЛИТИЯ ИЗ СМЕСИ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА

© 2024 г. Д. Ю. Бутыльский^а, В. А. Троицкий^{а, б}, Н. В. Смирнова^б, Н. Д. Письменная^а, П. Ю. Апель^с, И. В. Блонская^с, В. В. Никоненко^{а, *}

^аФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149, Россия;

^бЮжно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, 346428, Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132, Россия;

^сОбъединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 6, Россия.

*e-mail: v_nikonenko@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2023

После доработки 26.01.2024

Принята к публикации 12.02.2024

Проблема малореагентного разделения катионов Na^+ , K^+ и Li^+ приобретает все большее значение в связи с поиском новых технологий извлечения лития из рассолов и рекуперации этого ценного элемента из уже отработавших источников энергии. В данной работе представлены результаты апробации электробаромембранного процесса, в котором градиенты электрического поля и поля давлений направлены в противоположные стороны. Эксперименты проведены в проточной лабораторной ячейке, камеры обессоливания и концентрирования которой разделены трековой мембраной и ограничены анионообменными мембранами МА-41. Рабочая площадь каждой из мембран равняется 30 см^2 . Перерабатываемый раствор содержит 70, 75 и 55 ммоль/л LiCl , KCl и NaCl , соответственно. Показано, что при плотности тока $11,7 \text{ мА/см}^2$ и разности давлений 0,2 бар в контуре обессоливания удается обеспечить скорость накопления катионов Li^+ , равную $0,05 \text{ моль/(м}^2 \text{ ч)}$, и скорости убыли из этого контура катионов Na^+ и K^+ , равные $-0,09$ и $-0,25 \text{ моль/(м}^2 \text{ ч)}$, соответственно. Рассмотрены факторы, которые могут влиять на эффективность разделения Li^+ и Na^+ , K^+ .

Ключевые слова: литий, однозарядные катионы, селективное разделение, электробаромембранный процесс

DOI: 10.31857/S2218117224030022, **EDN:** MSIINL

ВВЕДЕНИЕ

Литий называют химическим элементом, составляющим основу энергетики 21 века [1]. Действительно, по данным [2] в 2022 году 74% добываемого лития было израсходовано на производство батарей. Причем, востребованность батарей (а значит и лития) непрерывно растет. Трендом последних лет стало извлечение лития из морских вод и природных рассолов [3]. Поиск в Scopus (ключевые слова: “lithium AND recovery”) дает более 20600 документов. Причем, количество публикаций в 2018 году составляло 996, а в 2023 году увеличилось до 2678.

Заметим, что извлечение лития из природных и технологических растворов (например, его рекуперация из отработанных батарей) является

весьма непростой задачей. Эта сложность вызвана большим разнообразием компонентов и их концентраций в перерабатываемых растворах. Это разнообразие обуславливает широкий круг способов извлечения лития. Среди них: экстракция ионными жидкостями [4, 5], использование адсорбентов на основе алюминия, марганца или титана [6, 7, 8], электрохимические методы [9] и др.

Базовый промышленный метод состоит в осаждении лития карбонатами или (реже) солями алюминия [10, 11]. Заметим, что применение этих методов не решает ряда проблем, особенно в случае разбавленных рассолов. Прежде всего, это сложности, возникающие при разделении ионов лития и магния. Оба катиона имеют одинаковые радиусы в гидратированном состоянии [12]. Поэтому фактор

разделения этих катионов уменьшается с увеличением отношения масс Mg^{2+}/Li^+ , причем в реальных рассолах концентрация ионов магния в 20 и более раз превышает концентрацию ионов лития [2].

Еще одной проблемой является разделение Li^+ и других однозарядных катионов, например, K^+ и Na^+ , которые всегда присутствуют в природных водах. Последовательное применение щелочей (для осаждения гидроксидов щелочноземельных металлов, M^{n+}) и фосфорной кислоты (для осаждения фосфата лития) позволяет сначала осадить M^{2+} (катионы кальция, магния, кобальта, меди и др.), а затем разделить Na^+ , K^+ и Li^+ благодаря низкой растворимости фосфата лития (0,038 г $Li_3PO_4/100$ г H_2O при 20 °С [13]). Однако последующая конверсия фосфата в карбонат лития, который является наиболее востребованным коммерческим продуктом, — это многостадийный химический процесс, требующий затрат дополнительных ресурсов [14]. Поэтому все больший интерес вызывает применение малореагентных мембранных методов. Последние достижения в этой области представлены в обзорах [2, 15].

Из большого многообразия мембранных методов и их комбинаций следует выделить нанофильтрацию (НФ) [16], и селекродиализ (электро-дизализ (ЭД) с применением ионообменных мембран, селективных к однозарядным ионам) [17]. В обоих случаях разделение достигается благодаря ситовому механизму и эффекту Доннана. Движущими силами являются разность давлений (НФ) или скачков потенциала (селективный ЭД). Для разделения однозарядных ионов Li^+ и двухзарядных ионов Mg^{2+} апробировано большое количество коммерческих и экспериментальных мембран [2, 18]. Вместе с тем, относительно низкие потоки пермеата и высокие остаточные концентрации лития в ретентате сдерживают широкомасштабное применение этого метода [19]. Селекродиализ позволяет извлекать литий из контуров обессоливания и одновременно концентрировать обогащенный литием раствор в контурах концентрирования [20, 21, 22]. Однако придание ионообменным мембранам свойства селективной проницаемости в отношении однозарядных катионов часто ведет к существенному росту их электрического сопротивления.

Применение электробаромембранного метода, в котором движущими силами являются противоположно направленные электрическое поле и поле давлений снимает некоторые из перечисленных выше проблем [15]. Этот метод под названием метод противоточной электромиграции был предложен еще в 1934 году [23] для разделения изотопов калия. Конвекция, вызванная градиентом давления, может “затормозить” электромиграцию менее подвижных ионов Li^+ по сравнению с более подвижными ионами K^+ , Na^+ или Mg^{2+} в

пористой среде. Серия таких работ была выполнена Kontturi и соавт. [24, 25], которые применили инертную пористую мембрану и вспомогательные анионообменные мембраны. Им удалось обеспечить разделение Li^+ и других катионов из бинарных смесей с коэффициентами селективного разделения катионов, равными 0,35 (Li^+/Na^+), 0,085 (Li^+/K^+) и 0,27 (Li^+/Ca^{2+}). Применение трековых мембран, имеющих поры одного размера, дает новый импульс к развитию метода противоточной электромиграции [15, 26]. Использование в одном мембранном пакете трековой мембраны и вспомогательных анионообменных мембран делает возможным выделение сразу двух фракций, одна из которых обогащена литием, а другая — другими катионами, содержащимися в исходном растворе. Потоки разделяемых ионов при этом направлены в разные стороны (случай, который нельзя реализовать с использованием других мембранных методов). Электробаромембранный метод уже был апробирован нами для разделения бинарных смесей Li^+/K^+ и Li^+/Co^{2+} в лабораторной ячейке, рабочая площадь мембран в которой равнялась 4 см² [15, 27, 28]. Потоки Li^+ и K^+ через трековую мембрану составили минус 0,23 и 0,81 моль/(м²ч), соответственно, при разделении смеси их хлоридов. В данной работе представлены результаты апробации электробаромембранного метода для выделения Li^+ из его смешанного раствора с хлоридами K^+ и Na^+ с использованием укрупнённой лабораторной ячейки, рабочая площадь каждой из мембран в которой равняется 30 см². Целью работы является экспериментальная апробация метода электробаромембранного разделения с использованием ячейки с большой рабочей площадью мембран.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Мембраны и растворы

Трековая мембрана с условным названием ТМ#811 изготовлена в Объединенном институте ядерных исследований (ОИЯИ, Дубна, Россия) из пленки полиэтилентерефталата (ПЭТФ по ГОСТ 24234-80, РФ). Для облучения ПЭТФ-пленки использовался сканирующий пучок ускоренных (кинетическая энергия 150 МэВ) ионов Хе на циклотроне У-300. Химическое травление проведено в мягких условиях, обеспечивающих превращение треков ускоренных ионов в практически цилиндрические поры. Толщина мембраны равна 10 мкм. Плотность пор составляет 5.0×10^9 пор/см². Оценки, сделанные при помощи растровой электронной микроскопии и с использованием результатов измерения гидравлической проницаемости мембран, дают значения диаметров пор 35 ± 3 нм и 28 ± 2 нм, соответственно. Устья пор хаотично распределены по поверхности мембраны. Доля поверхности, занятая устьями пор, равна

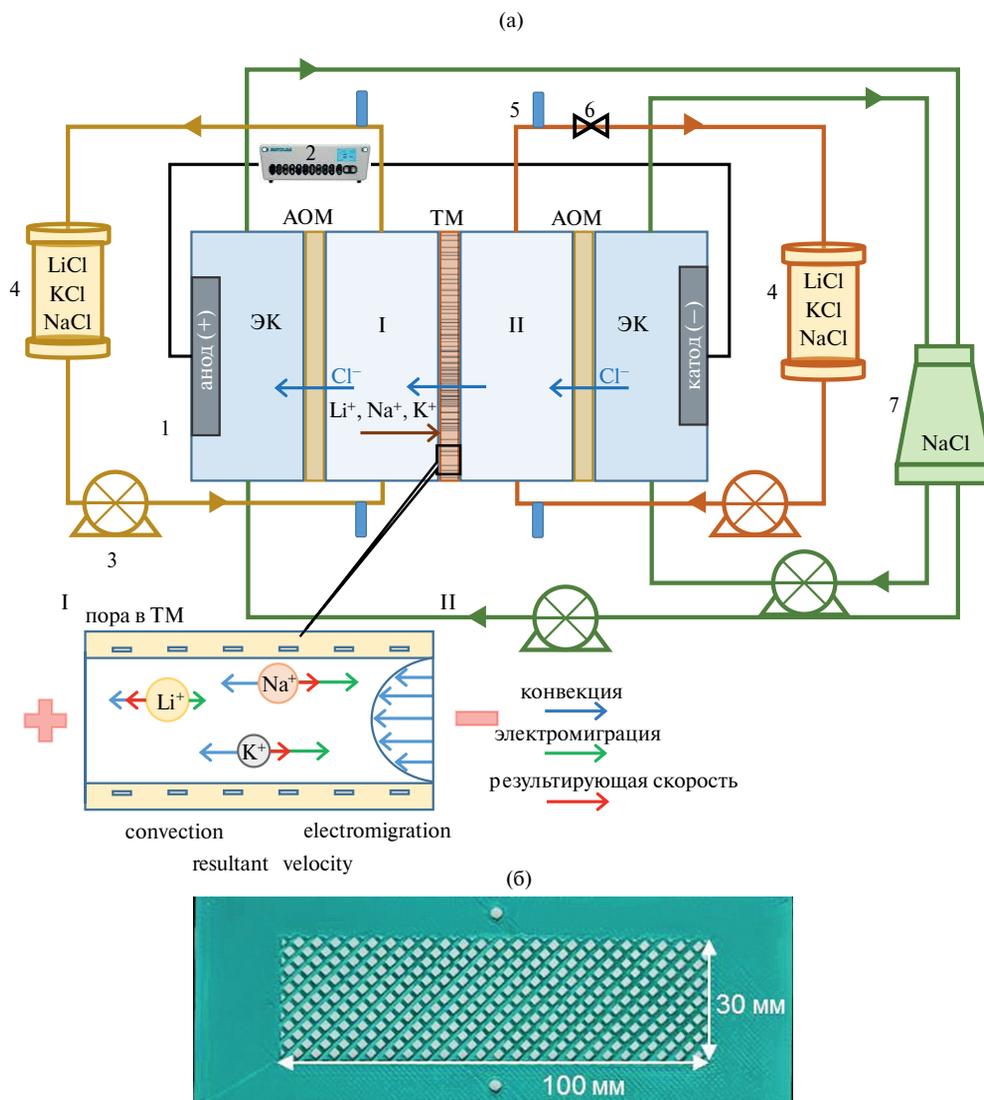


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки (а): лабораторная ячейка (1), источник тока (2), насосы (3), промежуточные емкости контуров I и II (4), манометры (5), вентиль для создания избыточного давления (6), промежуточная емкость контуров электродных камер (7). На рисунке (б) показана рамка с сепаратором, разделяющая мембраны.

примерно 0,063 [27]. Поры в сечении ТМ#811 не являются строго параллельными [29]; оси отдельных пор распределены в интервале углов $\pm 30^\circ$ к нормали и лежат во множестве плоскостей, параллельных друг другу и перпендикулярных поверхности мембраны [30]. Слияний каналов большего поперечного размера, очень мало благодаря разбросу осей пор по углам, однако пересечений пор друг с другом сравнительно много вследствие специфики режима облучения исходной полимерной пленки [31]. Стенки пор содержат гидроксильные и карбоксильные фиксированные группы [32]. Ионобменная емкость набухшей мембраны ТМ#811 равна $0,064 \pm 0,003$ ммоль/г в растворе хлорида натрия при рН 5,4 [28].

Гетерогенная анионообменная мембрана МА-41 изготовлена “ООО “Щекиноазот” (Тульская обл., Россия) методом горячего прессования. Мембрана является композитом из инертного связующего — полиэтилена и измельченных гранул анионита АВ-17. Фиксированными группами в анионите в основном являются четвертичные аммониевые основания. Мембрана армирована нейлоновой сеткой [33]. Структура и транспортные свойства этой мембраны хорошо изучены и представлены во многих статьях, например, в работе [34]. Ионобменная емкость набухшей мембраны МА-41 равна $1,22 \pm 0,02$ ммоль/г.

Исследуемый раствор содержит смесь 0,07 М хлорида лития, 0,075 М хлорида калия и 0,055 М хлорида натрия. Концентрации однозарядных

катионов в этом модельном растворе имеют тот же порядок, что и во многих гидротермальных растворах [35]. Вспомогательный раствор содержит 0,2 М NaCl. Эти растворы приготовлены из кристаллических хлоридов лития (“Невареактив”, Россия), а также натрия и калия (“Вектон”, Россия) марки х.ч. Все растворы готовили с использованием деионизованной воды ($2,0 \pm 0,1$ МОм см, pH $5,4 \pm 0,1$). Сравнительно невысокая суммарная концентрация катионов и анионов в модельном растворе (0,2 М) позволяет использовать для дальнейших оценок коэффициенты диффузии ионов, найденные для бесконечно разбавленных растворов [13]. При температуре 25°C, которая поддерживалась во всех экспериментах, они равны $1,04 \times 10^{-5}$ см²/с (Li⁺), $1,33 \times 10^{-5}$ см²/с (Na⁺), $1,96 \times 10^{-5}$ см²/с (K⁺) и $2,03 \times 10^{-5}$ см²/с (Cl⁻).

Установка и методика выполнения эксперимента

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Центральной частью этой установки является четырехкамерная проточная ячейка (1).

Камеры I и II образованы трековой мембраной (ТМ) и анионообменными мембранами (АОМ). АОМ и прижимные крышки с поляризующими Ti/Pt катодом и анодом формируют катодную и анодную электродные камеры. Ширина и длина каждой из камер равны 30 мм и 100 мм, соответственно. Все камеры содержат сепараторы, фото которых представлено на рис. 1б. Сепараторы обеспечивают постоянное (2,5 мм) расстояние между мембранами или АОМ и поляризующими электродами, а также равномерное течение раствора. В контурах камер I и II циркулирует модельный раствор. Перед началом эксперимента он содержит 0,07 М LiCl, 0,075 М KCl и 0,055 М NaCl. Объем модельного раствора в каждом из этих трактов равняется 2000 мл. В контурах электродных камер циркулирует 0,2 М раствор NaCl. Средняя линейная скорость прокачиваемых растворов во всех камерах является одинаковой, равной 2,0 см/с. В каждую из промежуточных емкостей (4) контуров I и II погружена кондуктометрическая ячейка, соединенная с кондуктометром Эксперт 002, а также комбинированный стеклянный электрод, соединенный с pH-метром Эксперт 001. Эти приборы связаны с ПК для обеспечения цифровой записи электропроводности, pH и температуры через каждые 10 мин в течение всего эксперимента. Кроме того, в патрубки на входе и выходе из камер I и II встроены манометры (5) для контроля за разностью давлений. На выходе из камеры II за манометром установлен вентиль (6) для создания контролируемого избыточного давления в камере II. Внешнее электрическое поле (плотность тока)

задается электрохимической станцией Autolab PGSTAT 302N (2). Эта же станция контролирует скачок потенциала между анодом и катодом.

Плотности задаваемого тока и разность давлений между камерами I и II равнялись 11,7 мА/см² и 0,2 бар (эксперимент 1); 13,3 мА/см² и 0,2 бар (эксперимент 2). Они были выбраны с учетом оценок, сделанных с использованием разработанной ранее модели [36], а также предварительных экспериментов. Согласно этим оценкам, оптимальный диапазон разности давлений 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 10–15 мА см².

Длительность процесса разделения составляла 8 часов в сутки. На ночь ток отключали. Одновременно выключали насосы (3) и сливали растворы из камер I и II лабораторной ячейки и контуров в соответствующие промежуточные емкости (4). Раствор в электродных камерах заменялся на новый. На следующее утро эксперимент продолжали, прокачивая те же растворы из соответствующих емкостей (4) и новый раствор в электродных камерах. Суммарная длительность эксперимента в условиях протекания электрического тока составила 40 часов. Компонентный состав растворов в контурах I и II контролировали с помощью ионного хроматографа Dionex ICS-3000 с кондуктометрическим детектором. Погрешность определения концентраций ионов лития, натрия и калия составляла $\pm 4\%$. Пробы объемом 1 мл отбирали из промежуточных емкостей через каждые 4 часа после включения тока.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 представлены зависимости изменения электропроводности растворов в контурах камер I и II от длительности электробаромембранного процесса, осуществляемого при плотностях тока 11,7 мА/см² и 13,3 мА/см². Рис. 3–5 показывают, как в тех же условиях изменяется во времени количество вещества в молях (n) каждого из электролитов (LiCl, NaCl, KCl) в контуре I.

Ход кривых на рис. 2 на первый взгляд не отличается от тех, которые получают в контурах обессоливания и концентрирования при осуществлении обычного электродиализа в циркуляционном гидравлическом режиме. Действительно, трековую мембрану с карбоксильными группами можно рассматривать как катионообменную мембрану с низкой обменной емкостью. Чередование анионообменных мембран и этой трековой мембраны в электробаромембранной ячейке предполагает формирование “камеры обессоливания” (камера I) и “камеры концентрирования” (камера II) в наложенном электрическом поле, как это схематично показано на рис. 1. Рост электропроводности

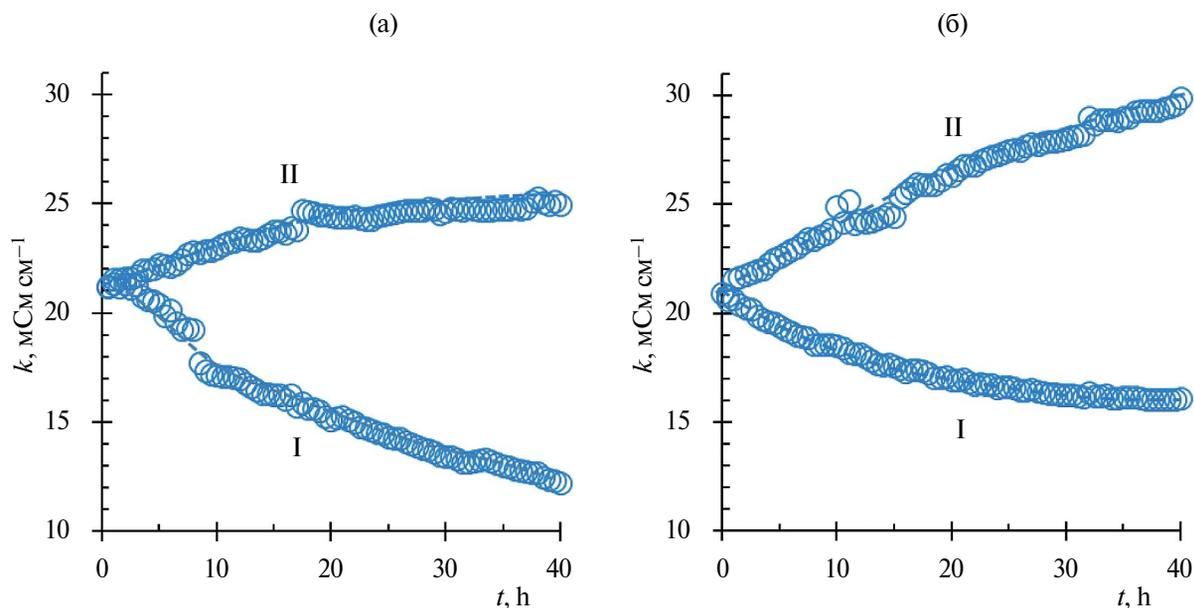


Рис. 2. Электропроводности растворов в промежуточных емкостях контуров камер I и II в зависимости от длительности электро-баромембранного процесса, осуществляемого при плотности тока 11,7 мА/см² (а) и 13,3 мА/см² (б). Разность давлений между камерами I и II в обоих экспериментах равнялась 0,2 бар.

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 дополнительного разбавления раствора в камере I становится наблюдаемая асимметрия в ходе кривых, представленных на рис. 2. По этой же причине дальнейший анализ полученных экспериментальных данных более целесообразно провести, сравнивая изменения не концентраций электролитов (моль/л), а числа их молей. Эксперимент организован таким образом, что катионы, присутствующие в исходных растворах, не покидают контуры I и II. Поэтому мы ограничимся анализом соотношения числа молей LiCl и NaCl, KCl только в контуре I.

В случае задания плотности тока 11,7 мА/см², число молей хлорида лития в контуре I увеличивается (рис. 3а) с увеличением продолжительности электробаромембранного 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 (рис. 3б). К моменту окончания эксперимента

ионов K⁺ в контуре I оказывается на 20% меньше. Зависимость числа молей хлорида натрия от длительности электробаромембранного процесса имеет сложный характер (рис. 3в). В первые несколько часов содержание катионов Na⁺ в контуре I растет. Через 8 часов прирост по сравнению с исходным раствором достигает 14%. Затем число молей NaCl снижается. Перед окончанием эксперимента убыль ионов Na⁺ по сравнению с достигнутым максимальным значением составляет 8%. Причем прослеживается явная тенденция к дальнейшему обеднению раствора в контуре I по этому катиону. Скорости накопления катионов Li⁺ и убыли катионов Na⁺ и K⁺ в этом контуре на финишной стадии эксперимента составляют 0,05, −0,09 и −0,25 моль/(м²ч), соответственно.

Величина коэффициента специфической селективной проницаемости мембраны для двух конкурирующих противоионов 1 и 2, $P_{1/2}$, обычно рассчитывается по формуле:

$$P_{1/2} = \frac{j_1/j_2}{c_1^f/c_2^f} \quad (1)$$

где j_i — плотность потока иона i через мембрану из раствора II в раствор I, а c_i^f — концентрация этого иона в питающем растворе I.

Поскольку при токе 11,7 мА/см² из раствора II в раствор I переходит только литий, а перенос ионов натрия и калия в раствор I отсутствует, то формально, в соответствии с формулой (1), величины P_{Li^+/Na^+} и P_{Li^+/K^+} следует приравнять к бесконечности. Отметим, что выделение лития из

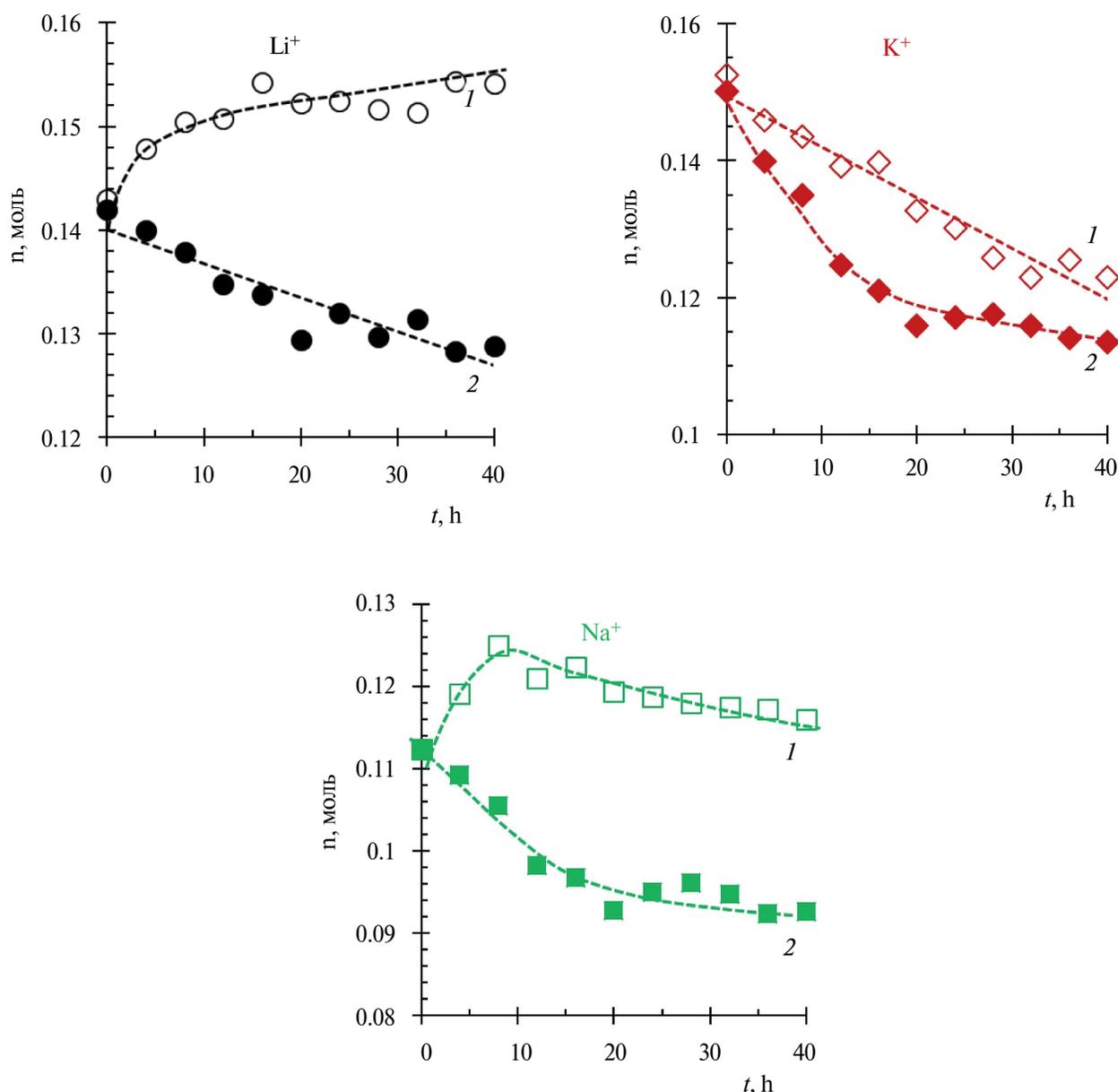


Рис. 3. Изменение числа молей LiCl (а), KCl (б) и NaCl (в) в контуре I в зависимости от длительности электробаромембранного процесса, осуществляемого при плотности тока 11,7 мА/см² (кривые 1) и 13,3 мА/см² (кривые 2). Линии на рисунках служат ориентиром для глаз.

смеси однозарядных ионов другими мембранными методами, такими как ЭД и НФ, малоэффективно. Так, использование мембраны Neosepta CMВ при ЭД раствора, содержащего смесь Li⁺, Na⁺ и K⁺ показывает, что через мембрану предпочтительно переносятся Na⁺ и K⁺ ($P_{Li^+/Na^+} = 0,7$, $P_{Li^+/K^+} = 0,5$) [37]. Плотности потоков ионов при этом высоки (1,25, 1,7 и 2,35 моль/(м²ч) для ионов Li⁺, Na⁺ и K⁺, соответственно), что определяется высоким содержанием разделяемых компонентов в перерабатываемом растворе (5,46, 18,1 и 30,8 г/л для ионов Li⁺, Na⁺ и K⁺, соответственно).

Ход зависимостей, представленных на рис. 3а–в, определяется изменением во времени электромиграционной и диффузионной составляющих потоков катионов в порах ТМ вследствие изменения градиентов концентрации и рН в контуре II (последнее является следствием электродных реакций). Конвективная составляющая скорости движения (показана голубыми стрелками на вкладке на рис. 1а), определяемая разностью давлений между камерами I и II, одинакова для всех катионов; она практически не изменяется в ходе эксперимента. Величина электромиграционной составляющей

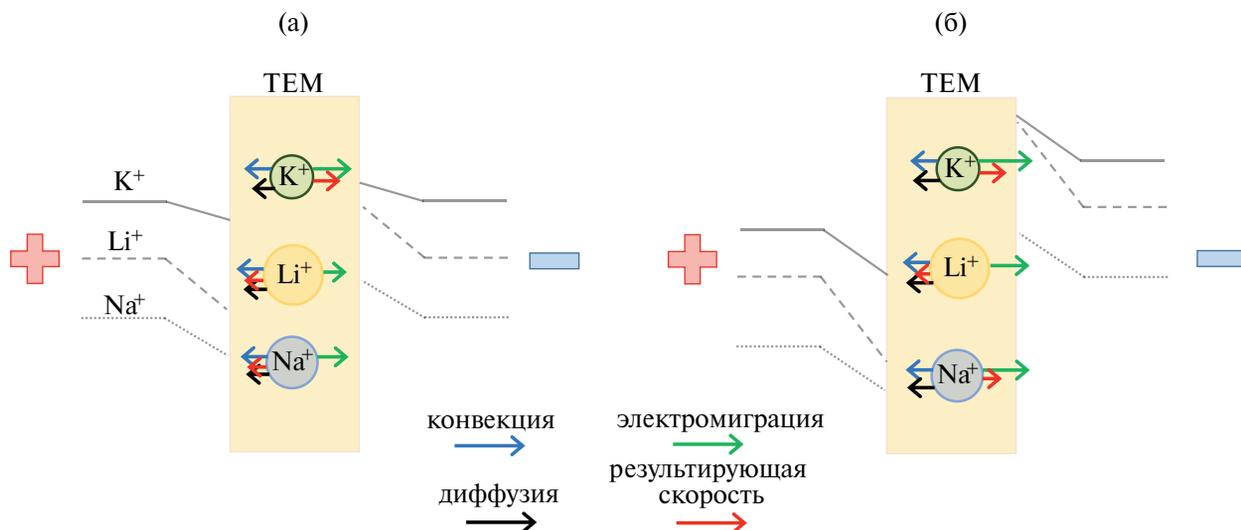


Рис. 4. Схематическое представление распределения концентраций и значений скоростей движения конкурирующих ионов Li^+ , Na^+ и K^+ в начале (а) процесса и спустя 40 ч (б).

скорости движения (зеленые стрелки) определяется задаваемой плотностью тока. Эта величина тем больше, чем больше подвижность катиона в воде, то есть возрастает в ряду: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Наиболее подвижным является катион калия. Он имеет самый большой кристаллографический радиус, но наименее гидратирован [13]. Поэтому постоянное образование и разрушение его гидратной оболочки в наименьшей степени тормозит его движение в электрическом поле. Наименее подвижным является катион лития. Его кристаллографический радиус является самым маленьким. Однако высокая степень гидратации этого иона существенно замедляет его движение Li^+ в электрическом поле. Кристаллографический радиус и степень гидратации катиона натрия являются промежуточными.

Диффузионная составляющая переноса ионов растет с увеличением градиента концентрации в мембране. Протекание тока вызывает концентрационную поляризацию трековой мембраны и обратную (в отношении электромиграционного переноса) диффузию ионов (рис. 4), так как мембрана имеет слабые катионообменные свойства. Со временем суммарная концентрация ионов в контуре I снижается, а в контуре II растет, как и при электродиализе с ионообменными мембранами, но в меньшей степени.

В рассматриваемом случае ($i = 11,7 \text{ мА/см}^2$, $\Delta p = 0,2 \text{ бар}$) доминирующим для Li^+ является конвективный перенос (справа налево на рис. 1), а для K^+ – электромиграционный перенос (слева

направо на рис. 1). 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 трековую мембрану. На изменение хода зависимости числа молей ионов Na^+ в контурах I и II от времени (рис. 3в) влияют изменение концентрации катионов и pH в этих контурах. Основной причиной является, видимо, рост pH в контуре II: его величина возрастает в течение первых 10 часов эксперимента с 6.5 до 8 (Таблица).

Карбоксильные группы, фиксированные на стенках пор ТМ, участвуют в реакциях протонирования-депротонирования. В соответствии с константами диссоциации, характерными для соединений типа $\text{R}-\text{COOH}$ [13], эти группы находятся в полностью депротонированном состоянии при $\text{pH} > 8-9$. Таким образом, с течением времени плотность заряда стенок пор и гелевого слоя ТМ возрастает, а вместе с этим происходит рост катионообменной емкости гелевого слоя в мембране и увеличение дзета-потенциала, что усиливает электроосмос и миграцию катионов в гелевом слое. Это приводит к росту скорости переноса катионов через мембрану под действием электрического поля в целом (в направлении слева направо, рис. 1). Видимо, в начале процесса разделения, когда концентрация катионообменных групп была меньше, чем в дальнейшем, доминирующим механизмом

Таблица. Изменение pH раствора в контуре II во времени

t, ч	0	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
pH	6.1	9.2	8.5	8.0	7.8	8.1	8.0	8.3	8.2	8.1	8.3

переноса натрия была конвекция, как и в случае лития. Оба катиона, литий и натрий переносились справа налево. Однако по мере роста концентрации катионообменных групп и усиления электромиграционной составляющей переноса катиона, 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: хотя после 10 часов проведения процесса разделения направление переноса этих ионов (справа налево) не изменилось, скорость их прироста в контуре I заметно снизилась из-за роста электромиграционной составляющей. Что касается изменения числа молей ионов K^+ в контуре I, их убыль во времени идет примерно с одной скоростью. По-видимому, рост электромиграционной составляющей этих ионов, направленной слева направо, компенсируется ростом их диффузии справа налево (из контура II в контур I).

Скорость переноса катионов может зависеть не только от электромиграции и конвекции, но и от диффузионного переноса ионов. Последний возрастает по мере увеличения различия в концентрациях ионов в контурах I и II. Кроме того, на перенос ионов могут влиять электроосмотический перенос жидкости через поры трековой мембраны [36], а также явление индуцированной электромиграции, которое обусловлено возникновением потенциала течения в поре с заряженными стенками [38]. Наличие сразу двух конкурентов (Na^+ и K^+) для лития вместо одного снижает эффективность разделения. По данным Kontturi и соавт. [24], переход от бинарных (Li^+/Na^+ , Li^+/K^+) к тернарной смеси $Li^+/Na^+/K^+$ приводит к снижению эффективности разделения катионов в 1,5–2,0 раза.

При увеличении плотности тока (эксперимент 2 с плотностью тока, равной 13.3 mA/cm^2) растет электромиграционная составляющая всех катионов при сохранении задаваемой разности давлений (рис. 3). Она 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 (рис. 3а–в). Катионы Li^+ убывают в контуре I со средней скоростью $0,11 \text{ моль/(м}^2\text{ч)}$ (рис. 3а). К моменту окончания эксперимента убыль $LiCl$ из этого контура составляет 9% по сравнению с начальным числом молей этого электролита. В первые 12–16 часов электробаромембранного процесса скорости убыли $NaCl$ и KCl из контура I составляют $0,27$ и $0,72 \text{ моль/(м}^2\text{ч)}$, соответственно (рис. 3б, в). Однако увеличение длительности эксперимента приводит к снижению этой скорости до $0,05$ ($NaCl$) и $0,08$ (KCl) $\text{моль/(м}^2\text{ч)}$. По-видимому, даже незначительное увеличение плотности тока в эксперименте 2 по сравнению с экспериментом 1 приводит

к тому, что через 12–16 часов осуществления электробаромембранного процесса вклад диффузионной составляющей в результирующий перенос катионов становится существенно больше, чем в эксперименте 1. Диффузионный перенос катионов направлен в сторону, противоположную их электромиграции, что, видимо, и приводит к замедлению процесса разделения во время эксперимента; это хорошо заметно по замедлению убыли числа молей ионов K^+ и Na^+ в контуре II (рис. 3б и в). Поскольку для лития доминирующим механизмом переноса в мембране является конвекция, создается уникальная ситуация, когда концентрационная поляризация мембраны и, соответственно, диффузионный перенос увеличивают скорость переноса этого иона, то есть способствуют лучшему выделению Li^+ из смешанного раствора. По этой причине скорость уменьшения числа молей лития в контуре II почти не меняется с увеличением времени эксперимента (рис. 3а).

В момент окончания эксперимента длительностью 40 часов из контура I удается удалить 16% Na^+ и 24% K^+ , что приводит к небольшому обогащению раствора в контуре I по ионам лития. В то же время раствор в контуре II обогащается по ионам K^+ и Na^+ .

Таким образом, близким к оптимальному являются плотность тока $11,7 \text{ mA/cm}^2$ и давление 0,2 бара; в этих условиях удается накапливать ионы лития в контуре I при одновременном удалении из него ионов натрия и калия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Электробаромембранный процесс с использованием трековых мембран позволяет разделять однозарядные ионы, содержащиеся в смешанных водных растворах, например, ионы лития, натрия и калия. Применение для этих целей крупной лабораторной ячейки с чередующимися анионообменными мембранами МА-41 и трековой мембраной #811 дает возможность накапливать ионы лития в контуре обессоливания, при этом ионы калия и натрия накапливаются в контуре концентрирования. Однако для разделения однозарядных ионов применим относительно узкий диапазон плотностей токов и задаваемых разностей давлений ($10\text{--}15 \text{ mA/cm}^2$ и $0,2\text{--}0,3$ бар при суммарной концентрации ионов $0,2 \text{ M}$), в котором достигается наилучшее разделение катионов Li^+ и K^+ , Na^+ . Чтобы оптимизировать условия разделения катионов Li^+ и K^+ , Na^+ , требуется получить дополнительные знания о влиянии на этот процесс концентрации фиксированных групп, геометрических параметров пор трековых мембран и рН перерабатываемых растворов. Необходимо также провести исследование влияния концентрационной поляризации мембран и других явлений, индуцированных

протеканием электрического тока (электроосмос, потенциал течения), на процесс разделения ионов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 19-19-00381, <https://rscf.ru/project/19-19-00381/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Bradley D.C., Stillings L.L., Jaskula B.W., Munk L., McCauley A.D. Lithium, 1802K, Reston, VA, 2017.
- Zhang Y., Yu D., Jia C., Sun L., Tong A., Wang Y., Wang Y., Huang L., Tang J. // *Desalination*. 2023. V. 66. P. 116891.
- Рябцев А. Д., Коцупало Н. П., Вахромеев А. Г., Комин М. Ф. // Рациональное освоение недр. 2013. №. 1. С. 44–51.
- Gabra G.G., Torma A.E. // *Hydrometallurgy*. 1978. V. 3. №. 1. P. 23–33.
- Shi D., Zhang L., Peng X., Li L., Song F., Nie F., Ji L., Zhang Y. // *Desalination*. 2018. V. 441. P. 44–51.
- Besserguenev A.V., Fogg A.M., Francis R.J., Price S.J., Hare D. O', Isupov V.P., Tolochko B.P. // *Chem. Mater.* 1997. V. 9. №. 1. P. 241–247.
- Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., Ooi K. // *ChemInform*. 2001. V. 32. №. 4. P. 3151–3157.
- Guo Y., Yu J., Su H., Lin S. // *Desalination*. 2001. V. 571. №. 117113.
- Wang J., Yue X., Wang P., Yu T., Du X., Hao X., Abudula A., Guan G. // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2022. V. 154. №. 111813.
- Zhang Y., Xu R., Wang L., Sun W., Guan G. // *Miner. Eng.* 2022. V. 180. №. 107468.
- Lai X., Xiong P., Zhong H. // *Miner. Eng.* 2020. V. 192. №. 105252.
- Zhu R., Wang S., Srinivasakannan C., Li S., Yin S., Zhang L., Jiang X., Zhou G., Zhang N. // *Environ. Chem. Lett.* 2023. V. 21. №. 3. P. 1611–1626.
- Lide D.R., CRC Handbook of Chemistry and Physics 86TH Edition. 2005.
- Wei X., Gao W., Wang Y., Wu K., Xu T. // *Sep. Purif. Technol.* 2022. V. 280. №. 119909.
- Бутыльский Д. Ю., Письменская Н. Д., Николенко В. В. // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. С. 4. (англоязычная версия: Butylskii D.Y., Dammak L., Larchet C., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. P. 5074.)
- Gao S.-L., Qin Z.-X., Wang B.-F., Huang J., Xu Z.-L., Tang Y.-J. // *Desalination*. 2024. V. 572. №. 117142.
- Ying J., Lin Y., Zhang Y., Yu J. // *ACS ES and T Water*. 2023. V. 3. №. 7. P. 1720–1739.
- Wang H., Zeng G., Yang Z., Chen X., Wang L., Xiang Y., Zeng X., Feng Z., Tang B., Yu X., Zeng Y. // *Sep. Purif. Technol.* 2024. V. 330. №. 125254.
- Figueira M., Rodríguez-Jiménez D., López J., Reig M., Cortina J. L., Valderrama C. // *Desalination*. 2023. V. 549. №. 1116321.
- Bazrgar Bajestani M., Moheb A., Dinari M. // *Desalination*. 2020. V. 486. №. 114476.
- Sharma P.P., Yadav V., Rajput A., Gupta H., Saravaia H., Kulshrestha V. // *Desalination*. 2020. V. 496. №. 114755.
- Ying J., Luo M., Jin Y., Yu J. // *Desalination*. 2020. V. 492. №. 1146215.
- Brewer A.K., Madorsky S.L., Westhaver J.W. // *Science*. 1946. V. 104. №. 2694. P. 156–157.
- Forssell P., Kontturi K. // *Sep. Purif. Technol.* 1983. V. 18. №. 3. P. 205–214.
- Kontturi K., Pajari H. // *Sep. Purif. Technol.* 1986. V. 21. №. 10. P. 1089–1099.
- Tang C., Bondarenko M.P., Yaroshchuk A., Bruening M.L. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 638. №. 119684.
- Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. // *J. Memb. Sci.* 2021. V. 635. №. 119449.
- Butylskii D., Troitskiy V., Chuprynina D., Dammak L., Larchet C., Nikonenko V. // *Membranes*. 2021. V. 13. №. 5. Art. 509.
- Сарапулова В.В., Пасечная Е.Л., Титорова В.Д., Письменская Н.Д., Апел П.Ю., Николенко В.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10. № 5. С. 350–370. (англоязычная версия: Sarapulova V. V., Pasechnaya E.L., Titorova V.D., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Nikonenko V. V. // *Membr. Membr. Technol.* 2020. V. 2. P. 332–350.)
- Kozhina E., Panov D., Kovalets N., Apel P., Bedin S. // *Nanotechnology*. 2023. V. 35. № 3. Art. 035601.
- Flerov G.N., Apel P.Y., Didyk A.Y., Kuznetsov V.I., Oganessian R.T. // *Soviet At. Energy*. 1989. V. 67, P. 763–70.
- Apel P. Y. // *Encyclopedia of membrane science and technology*. 2013. P. 1–25.
- Monopolar membranes. <http://www.azotom.ru/monopolyarnye-membrany/> (accessed September 26, 2023).
- Сарапулова В.В., Титорова В.Д., Николенко В.В., Письменская Н.Д. // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. № 3. С. 198–213. (англоязычная версия: Sarapulova V.V., Titorova V.D.,

- Nikonenko V.V., Pismenskaya N.D. // Membr. Membr. Technol. 2019. V. 1. № 3. P. 168–182.)
35. Белей И., Кармацких С. А., Речанов Д. А., Цыпкин Е. Б., Коростелев А. С., Антоненко Д. В. // Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2018. №. 4. С. 23–30.
36. Кислый, А. Г., Бутыльский, Д. Ю., Мареев, С. А., & Никоненко, В. В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 146–154. (англоязычная версия: Kislyi A.G., Butylskii D.Y., Mareev S.A., Nikonenko V.V. // Membr. Membr. Technol. 2021. V. 3. № 2. P. 131–138.)
37. Zhao Y., Xiang X., Wang M., Wang H., Li Y., Li J., Yang H. // Desalination. 2021. V. 512. №. 115126.
38. Tang C., Yaroshchuk A., Bruening M. L. // Chem. Commun. 2020. V. 56. №. 74. P. 10954–10957.

Selective Extraction of Lithium Cations From Mixture of Alkali Metal Chlorides Using Electrobaromembrane Process

D. Yu. Butylskii¹, V. A. Troitskiy^{1,2}, N. V. Smirnova², N. D. Pismenskaya¹, P. Yu. Apel³, I. V. Blonskaya³, V. V. Nikonenko^{1, *}

¹Kuban State University, 149 Stavropolskaya St., 350040 Krasnodar, Russia;

²Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), 132 Prosveschenia str., 346428 Novocherkassk, Russia;

³Joint Institute for Nuclear Research, 6 Joliot-Curie St., 141980 Dubna, Russia.

*e-mail: v_nikonenko@mail.ru

The problem of low-reagent separation of Na⁺, K⁺ and Li⁺ cations is becoming increasingly important in connection with the search for new technologies for the extraction of lithium from brines and the recovery of this valuable element from already used energy sources. This paper presents the results of testing the electrobaromembrane process, in which the gradients of the electric field and pressure field are directed in opposite directions. The experiments were carried out in a laboratory flow cell, the desalting and concentration chambers of which are separated by a track-etched membrane and limited by MA-41 anion-exchange membranes. The working area of each membrane is 30 cm². The processed solution contains 70, 75 and 55 mmol/L LiCl, KCl and NaCl, respectively. It has been shown that at a current density of 11,7 mA/cm² and a pressure difference of 0.20 bar in the desalting circuit, it is possible to ensure an accumulation rate of Li⁺ cations equal to 0,05 mol/(m² h), and a rate of loss of Na⁺ and K⁺ cations from this circuit, equal to minus 0,09 and minus 0,25 mol/(m²h), respectively. Factors that can influence the efficiency of separation of Li⁺ and Na⁺, K⁺ are considered.

Keywords: lithium, singly charged cations, selective separation, electrobaromembrane process