

使用 CIMS 离子交换膜分离 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$

薛静怡, 汪润慈, 孟响, 袁中伟*, 郑卫芳*

(中国原子能科学研究院 放射化学研究所, 北京 102413)

摘要: 吸收式热泵是一种能有效节能的制冷技术, 而工质对是该技术发展的瓶颈之一。三元工质对如 $\text{LiBr}-[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 具有性能优势, 使用 CIMS 离子交换膜可以有效且环保地分离 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$ 。为了研究 CIMS 膜的分离机理, 本文通过 Ferry-Faxen 方程测量了 CIMS 膜的膜孔径, 通过电渗析实验测量了两种离子在 CIMS 膜中的分配系数和扩散系数, 以及 CIMS 膜在不同电流密度下的分离系数, 并利用能斯特-普朗克方程讨论了这两种离子的电渗析分离过程。实验结果表明, $[\text{Bmim}]^+$ 水合离子的空间尺寸接近或大于膜孔径, $[\text{Bmim}]^+$ 离子与 CIMS 膜表面的磺酸基团有较强的相互作用。上述两个原因使得 CIMS 膜可以有效分离这两种离子。

关键词: Li^+ 离子; 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子; 电渗析; 分离

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2025)02-0048-08

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2025.02.006

为了应对全球能源需求的快速增长, 吸收式热泵等技术因其能够有效利用低品位热能而受到广泛关注^[1]。与传统的空调制冷相比, 其可以节省大量的一次能源^[2]。吸收式热泵采用工质对相态的变化实现热能转化, 驱动热泵循环, 而工质对是该技术的关键。目前最常见的工质对是 $\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$, 它具有更高的效率和更好的安全性^[3]。然而这种工质对对金属材料具有腐蚀性, 并且有结晶的风险^[4]。而采用离子液体作为吸收剂^[5-7]可以降低结晶和腐蚀的风险, 特别是三元工质对, 如 $\text{LiBr}-[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ ^[4,8-9] (其中 $[\text{Bmim}]$ 为 1-丁基-3-甲基咪唑), 可以结合离子液体和传统 $\text{LiBr}-\text{H}_2\text{O}$ 工质对的优点。然而, 离子液体本身具有一定的毒性^[10]且难以降解^[11], 需要妥善处理废弃工质对中的离子液体, 为此, 离子液体和金属离子的高效环保分离和纯化技术显得尤其重要。电渗析技术(ED)具有解决该问

题的潜力, 其已经运用到溶解纤维素后回收离子液体^[12-14]和制备离子液体过程中去除杂质^[15]等类似应用领域中。本团队之前的研究表明, CIMS 阳离子交换膜(日本 Astom 公司生产的商用阳离子交换膜)确实可以有效地分离 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$ ^[16]。为了更深入地了解 CIMS 膜分离两种离子的过程, 本研究基于经典的 Ferry-Faxen 方程测量了离子交换膜的孔径, 并结合分配系数测量、膜电阻测量和电渗析分离实验的结果, 分析了 CIMS 膜有效分离两种离子的原因。

1 实验部分

1.1 实验材料与试剂

离子交换膜: CIMS 阳离子交换膜, AMX 阴离子交换膜, 日本 Astom 公司生产。

$[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 纯度为 97% (质量分数); NaCl 、 LiCl 、

收稿日期: 2024-11-22; 修改稿收到日期: 2025-01-07

第一作者简介: 薛静怡(1995-), 女, 甘肃灵台人, 博士研究生, 研究方向为核燃料循环与材料。* 通讯作者, 袁中伟, E-mail: yuanzw99@163.com; 郑卫芳, E-mail: zhengwfcn@163.com

引用本文: 薛静怡, 汪润慈, 孟响, 等. 使用 CIMS 离子交换膜分离 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$ [J]. 膜科学与技术, 2025, 45(2): 48-55.

Citation: Xue J Y, Wang R C, Meng X, et al. Separation of lithium and $[\text{Bmim}]^+$ ions by CIMS ion exchange membrane [J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2025, 45(2): 48-55.

LiNO_3 、尿素、阿拉伯糖、葡萄糖、蔗糖均为分析纯。上述全部试剂由上海 Macklin 公司生产。

1.2 膜基本性能表征

将离子交换膜裁剪为 $1.5\text{ cm} \times 8\text{ cm}$ 的条状样品,并浸泡于 0.5 mol/L 的 NaCl 溶液中 24 h ,而后用去离子水冲洗;使用天平测量样品的湿重 $m_w(\text{g})$,使用螺旋测微器测量膜厚度 $\Delta x(\text{cm})$ 。然后再将膜样品放置于真空烘箱中,于 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 24 h ,再使用天平测量样品的干重 $m_d(\text{g})$ 。

膜的含水率 $p(\%)$ 按照下式计算:

$$p = \frac{m_w - m_d}{m_d} \times 100\% \quad (1)$$

膜的水体积分数 $\varphi(\%)$ 按照下式计算:

$$\begin{aligned} \varphi &= \frac{(m_w - m_d) / \rho_w}{m_d / \rho_d + (m_w - m_d) / \rho_w} \times 100\% \\ &= \frac{p / \rho_w}{p / \rho_w + \rho_w / \rho_d} \times 100\% \end{aligned} \quad (2)$$

其中水的密度 ρ_w 为 1 g/cm^3 ,膜基质的密度 ρ_d 按照 1.2 g/cm^3 计算。

另取膜样品,浸泡于 LiCl 和 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 的混合溶液中 24 h ,并在过程中更换两次浸泡液。而后再将膜样品用去离子水冲洗,脱除表面吸附的浸泡液;再浸泡于 1 mol/L 的 NaCl 溶液中洗脱 24 h ,期间更换两次浸泡液。收集全部洗脱液,用量筒量取其体积 $V_e(\text{mL})$,测量洗脱液中的 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$ 浓度 (mol/L),分别记为 $C_{e,j}$ 和 $C_{e,i}$,其中 $j = \text{Li}^+$, $i = [\text{Bmim}]^+$;再将膜样品烘干,用天平测量膜干重 $m_d(\text{g})$ 。

离子交换膜对两种离子的分配系数 S_i 按照下式计算:

$$S_i = \frac{C_{e,j} / C_{e,i}}{C_j / C_i} \quad (3)$$

其中 C_j 和 C_i 为两种离子在浸泡液中的浓度 (mol/L)。不同实验使用的浸泡液中 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$ 的浓度之和保持为 1 mol/L ,而 Li^+ 的摩尔浓度比例依次为 10% 、 25% 、 50% 、 75% 、 90% 。

离子交换容量 $\text{IEC}(\text{mmol/g 干重})$ 按照下式计算:

$$\text{IEC} = \frac{(C_{e,i} + C_{e,j}) \times V_e}{m_d} \quad (4)$$

1.3 膜孔径的测量

离子交换膜的孔径通过测量中性分子在膜孔内的扩散系数计算得到。实验装置如图 1 所示,实验装置拥有两个扩散室,中间由待测离子交换膜隔开,

离子交换膜的有效膜面积为 50 cm^2 ,通过密封圈和螺栓密封;两个扩散室的有效容积相同,均为 150 mL ;左侧容纳 0.1 mol/L 的尿素、阿拉伯糖、葡萄糖或蔗糖溶液,右侧容纳等体积的去离子水;两侧扩散室均通过磁力搅拌充分搅拌;实验过程中装置浸泡于 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中保持恒温。

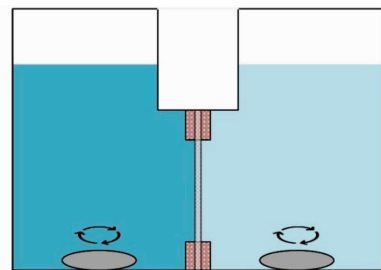


图1 扩散系数测量装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the diffusion coefficient measuring device

实验时首先在左右两侧放置 145 mL 去离子水,开启搅拌及水浴,试验条件稳定后使用移液枪依次在右侧、左侧分别加入 5 mL 去离子水和 5 mL 3 mol/L 的中性分子溶液;而后开始计时,在不同的取样时间 t 时对右侧扩散室取样,并分析中性分子浓度 $C(\text{mol/L})$ 。本实验采用的取样时间 t 为 0 、 30 、 60 、 90 、 120 min 。

中性分子在膜孔中的扩散系数 $D_p(\text{cm}^2/\text{s})$ 按照下式计算:

$$D_p = \frac{CV\Delta x}{SC_0 t A_k} \quad (5)$$

式中: C_0 为左侧扩散室初始浓度 (0.1 mol/L); A_k 为膜孔占据膜表面积的比例,%;由于膜的水体积分数 $\varphi = \frac{A_k SL}{S\Delta x} = \frac{A_k L}{\Delta x}$,其中 $L(\text{cm})$ 为膜孔径的平均长度,从而 A_k 可以通过膜的水体积分数与膜孔的曲折率 $\tau(=L/\Delta x)$ 计算:

$$A_k = \varphi / \tau \quad (6)$$

离子交换膜的曲折率按照文献[17]的测量值4来进行计算,从而可以通过公式(5)和公式(6)计算得到中性分子在膜孔内的扩散系数。

1.4 膜内扩散系数的测量

离子在膜内的扩散系数通过交流阻抗法(EIS)测得的膜电阻计算得到。实验装置见图2,膜的有效面积为 50 cm^2 ,两侧的供电电极为钛涂钎电极,在膜两侧分别固定 Ag/AgCl 参比电极;使用的电解质溶液为 0.5 mol/L 的 LiCl 溶液或 0.5 mol/L 的

[Bmim]Cl 溶液。采用辰华 CHI760E 电化学工作站进行供电并测量参比电极间电位。

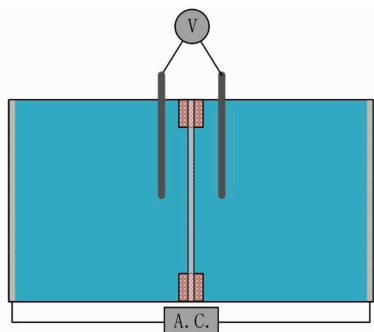


图 2 膜内扩散系数测量装置示意图

Fig. 2 The measuring device schematic diagram of the diffusion coefficient in membrane

装置采用频率 $10^2 \sim 10^5$ Hz 的交流电供电, 电流振幅为 10 mA; 实验前膜片预先浸泡于电解质溶液中 24 h 以进行平衡。首先安装膜片, 而后使用电化学工作站的 EIS 方法测量两支参比电极之间的膜+电解质的电阻 $R_{m+b}(\Omega)$, 而后卸除膜片, 测量两支参比电极之间的电解质电阻 $R_b(\Omega)$ 。则膜电阻 $R_m(\Omega)$ 可以通过下式进行计算:

$$R_m = R_{m+b} - R_b \quad (7)$$

Li^+ 或 $[\text{Bmim}]^+$ 在膜中的扩散系数可以通过膜电阻的测量值按照下式计算:

$$\bar{D} = \frac{\bar{K}RT}{FC_m} = \frac{\Delta x}{SR_m} \frac{RT}{FC_m} \quad (8)$$

式中: \bar{K} 为离子交换膜的电导率, S/m; F 为法拉第常数; R 为气体常数; T 为电解质溶液温度, K; C_m 为离子交换膜内 Li^+ 或 $[\text{Bmim}]^+$ 的浓度, mol/L。由于离子交换膜对反离子的选择性接近 100%, 从而认为 C_m 在数值上等于膜内固定电荷密度 X , 也即:

$$C_m = X = \text{IEC} / (p/\rho_w) \quad (9)$$

1.5 分离系数的测量

分离系数采用电渗析(ED)实验装置(见图 3)进行测量。实验装置为标准 4 室电渗析装置, 阴极钛电极、阳极钛涂钨电极, 使用直流供电, 电流密度为 0.2、5、10 或 20 mA/cm²; 阳离子交换膜为 CIMS 膜, 阴离子交换膜为 AMX 膜, 两种膜均为日本 Astom 生产的商业膜, 膜的有效面积为 50 cm²; 电极液为 0.1 mol/L 的 LiNO_3 溶液(图中省略), 淡化室初始进料为 0.3 mol/L 的 LiCl 和 0.2 mol/L 的 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 混合溶液, 浓缩室初始进料为去离子

水; 此外在两个极室内侧分别有一个 LiCl 循环室, 进料为 0.1 mol/L 的 LiCl 溶液, 用以防止 Cl^- 进入极室发生额外的电极反应。浓缩室、淡化室、极室、 LiCl 循环室内的溶液均通过蠕动泵循环, 流速为 100 mL/min, 并通过冷却循环系统维持在 25 °C。

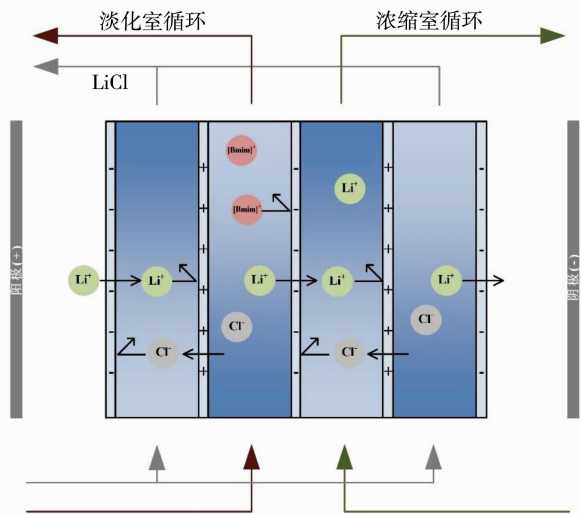


图 3 电渗析装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the electrodialysis device

实验启动后, 每隔一段时间对淡化室进行取样, 分析 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$ 的浓度, 分离系数 P_i^j 通过下式进行计算:

$$P_i^j = \frac{\ln \frac{C_{j,0}}{C_{j,t}}}{\ln \frac{C_{i,0}}{C_{i,t}}} \quad (10)$$

式中: $C_{i,0}$ 和 $C_{j,0}$ 为 $[\text{Bmim}]^+$ 和 Li^+ 的初始浓度, mol/L; $C_{i,t}$ 和 $C_{j,t}$ 为 $[\text{Bmim}]^+$ 和 Li^+ 在取样时间 t 时的浓度, mol/L。

1.6 分析方法

中性分子溶液(尿素、阿拉伯糖、葡萄糖、蔗糖)的浓度通过总碳分析仪(vario TOC cube, Elementar Analysensysteme GmbH)进行分析; Li^+ 浓度通过 ICP-OES(iCAP 7000, Thermo Fisher Scientific Inc.)进行分析; $[\text{Bmim}]^+$ 浓度通过紫外分光光度计(Cary 3500 UV-Vis, Agilent Technologies Inc.)进行分析。

2 结果与讨论

2.1 离子交换膜的孔径

首先测量通过离子交换膜膜孔中不同直径的中性分子的扩散系数, 直观地获得离子交换膜的膜孔

径。如图 4 所示,实验中使用的尿素(Ur)、阿拉伯糖(Ara)、葡萄糖(Glc)和蔗糖(Suc)的分子直径分别为 0.37、0.72、0.83 和 1.02 nm^[18]。直径较大的分子在膜孔中的扩散系数较低,直到蔗糖的扩散系数低于分析的检测限。这表明 CIMS 膜的孔径应小于 1.02 nm。

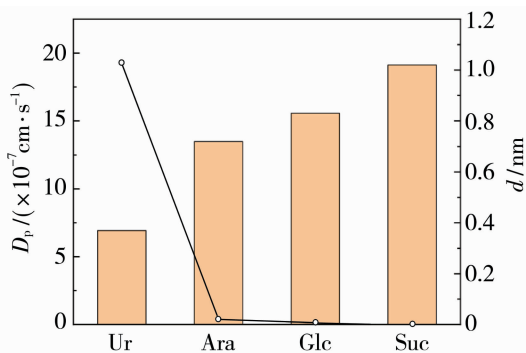


图 4 不同中性分子在膜孔中的扩散系数 D_p (折线图) 以及分子对应的直径 d (柱状图)

Fig. 4 The diameters d (bars) of four molecules and their diffusion coefficients D_p (line) through CIMS membrane

随后通过经典的 Ferry-Faxen 公式更为精确地计算出了膜孔径。根据 Ferry-Faxen 公式,中性分子通过膜孔径的扩散系数 D_p 与其在自由溶液中的扩散系数 D_0 存在如下关系:

$$\frac{D_p}{D_0} = S_D \cdot f(q) \quad (11)$$

式中: q 为分子直径 d_s 与膜孔径 d_p 的比值,也即 $q = d_s/d_p$; S_D 为 Ferry 提出的描述分子进入膜孔径的概率函数。

如果认为分子为球状并且膜孔径截面为圆形,则函数 S_D 表示为^[19]:

$$S_D = (1 - q)^2 \quad (12)$$

$f(q)$ 为 Faxen 提出的描述分子在膜孔内受到的阻力函数,这两者均为 q 的函数。

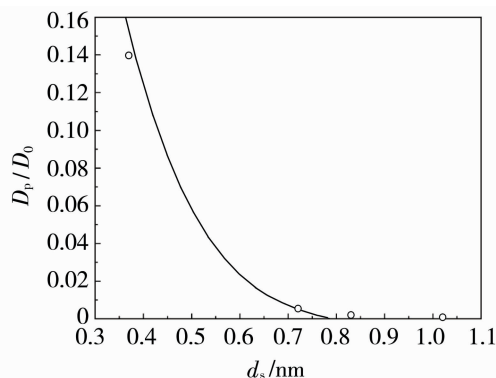
函数 $f(q)$ 存在多种表达式,但其函数曲线差别不大^[20],这里采用 Bohlin 修正的表达式^[21]:

$$f(q) = 1 - 2.10443q + 2.08877q^3 - 0.94813q^5 - 1.372q^6 + 3.87q^8 - 4.19q^{10} \quad (13)$$

将不同中性分子测得的实验数据代入 Ferry-Faxen 公式,其 D_p/D_0 与分子直径 d_s 的关系见图 5,其中尿素、阿拉伯糖、葡萄糖、蔗糖在自由溶液中的扩散系数依次为 1.38×10^{-5} 、 0.72×10^{-5} 、 0.67×10^{-5} 、 $0.52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ^[22]。实验测量结果与

Ferry-Faxen 公式相当吻合,使用尿素、阿拉伯糖、葡萄糖、蔗糖计算得到的膜孔径依次为 1.04、1.08、1.16、1.02 nm,平均值为 1.08 nm(也即图 5 的曲线)。由于 Ferry-Faxen 公式假定溶质分子直径远小于膜孔径^[18],从而实验所用的分子直径越大(或者说 q 越大),其计算结果的偏差就可能越大,因而认为使用尿素测得的膜孔径(1.04 nm)更为准确。

以上两种方式测得的膜孔径较为接近,也与文献报道的离子交换膜孔径约为 1 nm^[23] 相吻合。根据离子交换膜的两相模型(two-phase model),离子交换膜可分为凝胶相(gel phase)和凝胶间相(inter-gel phase)。凝胶相涉及含有膜基质聚合物链的微孔区域,包含固定离子基团和携带电荷(与固定基团电荷相反以维持电中性)的内层溶液,而凝胶间相是电中性溶液,占据中孔和大孔部分^[24]。两相的孔相互联通,从而最小的孔径是离子跨膜扩散的瓶颈,可视为 Ferry-Faxen 方程描述的膜孔径。尽管膜的孔径受到膜的含水率的影响且不是一个固定的参数,但测量膜的孔径仍然有助于理解离子交换膜的离子选择机制。



(图中点为实验值,曲线表示 $d_p = 1.08 \text{ nm}$ 所对应的理论值)

图 5 D_p/D_0 与 d_s 的关系

Fig. 5 Relationship between D_p/D_0 and d_s of different molecules

2.2 离子交换膜的分配系数与扩散系数

使用不同 LiCl 和 $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ 混合溶液测得的离子交换容量(IEC)见图 6。当混合溶液中 Li^+ 摩尔浓度占比为 90% 时(也即图中最右侧数据),测得的离子交换容量为 2.26 mmol/g 干重,这一结果与文献报道值 2.0~2.5 mmol/L 相吻合^[25]。而后随着混合溶液中 $[\text{Bmim}]^+$ 摩尔浓度的占比增加(Li^+ 摩尔浓度的占比降低,也即图中数据由右至左的方向),测得的离子交换容量逐渐降低,直至 $[\text{Bmim}]^+$

摩尔浓度占比 90% 时的离子交换容量为 2.05 mmol/g 干重。离子交换容量的明显降低表明 [Bmim]⁺ 很难被洗脱液洗脱而残留在离子交换膜上。据报道, [Bmim]⁺ 与离子交换膜表面的磺酸基团有较强的作用力^[26-27], 以至于在使用离子交换膜浓缩或回收 [Bmim]⁺ 时可能会有少量 [Bmim]⁺ 残留在离子交换膜内^[14, 28]。如果认为离子交换容量的差值全部由于部分 [Bmim]⁺ 没有洗脱, 则可以计算得到离子交换膜上 [Bmim]⁺ 在膜中的残余量约为 0.002 8 mmol/cm² 或 0.39 mg/cm², 这一数值与使用 CMX 膜(与 CIMS 膜同为日本 Astom 生产的商业阳离子交换膜)进行 [Bmim]⁺ 回收的文献报道值 0.3 mg/cm² 比较吻合^[14]。

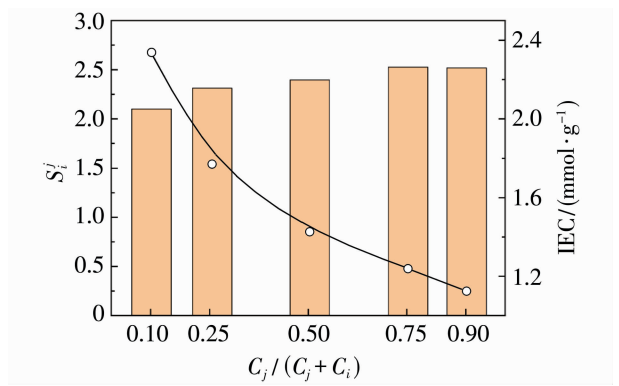


图 6 不同 LiCl 和 [Bmim]Cl 混合溶液下测得的离子交换膜的离子交换容量(柱状图)与分配系数 S_j^i (曲线图) 其中 $i=[\text{Bmim}]^+$, $j=\text{Li}^+$

Fig. 6 The selectivity coefficient S_j^i (line) of Li^+ and $[\text{Bmim}]^+$ ($i=[\text{Bmim}]^+$ and $j=\text{Li}^+$), and the ion exchange capacity (bars) of CIMS membrane

[Bmim]⁺ 与离子交换膜上磺酸基团的强作用力, 导致在不同 LiCl 和 [Bmim]Cl 混合溶液中离子交换膜的分配系数存在差异。如图 6 所示, 离子交换膜的分配系数随着混合溶液中 [Bmim]⁺ 摩尔浓度比例的提高而显著提高, 这是由于混合溶液中 [Bmim]⁺ 摩尔浓度比例越高, 就有相对越多的 [Bmim]⁺ 与离子交换膜中的磺酸基团进行作用, 从而膜的选择能力就越强。类似的实验现象在其他文献中也有报道^[29]。

通过交流阻抗法求得的 Li^+ 和 [Bmim]⁺ 在膜中的扩散系数及其在无限稀释溶液中的扩散系数如表 1 所示。虽然 [Bmim]⁺ 的分子量远高于 Li^+ , 但其在无限稀释溶液中的扩散系数与 Li^+ 的扩散系数没有显著差异。而在膜中, 由于电荷排斥、化学亲和力

和离子交换膜与离子之间的空间排斥的影响, 两种离子的扩散系数都不同程度地降低。由于 [Bmim]⁺ 具有更强的亲和力和更大的空间尺寸, 其在膜中的扩散系数比 Li^+ 降低得更多。其他文献^[30]也报道了类似的 [Bmim]⁺ 扩散系数的降低比例, 并比较了具有类似结构的离子液体 ([Emim]⁺、[Bmim]⁺、[Hmim]⁺、[OMim]⁺)。研究发现, 空间尺寸越大, 扩散系数的降低比例就越大, 表明空间排斥可能起着重要作用。

Li^+ 的水合离子直径为 0.67 nm^[31], 而在 [Bmim]⁺ 水合离子中, [Bmim]⁺ 与水分子之间的距离达到 0.44 nm^[32], 再考虑到 [Bmim]⁺ 的尺寸约为 0.5 nm×0.6 nm×1.0 nm^[33], 与前一节测量的膜孔径 1.04 nm 相比, Li^+ 的水合离子尺寸明显低于膜孔径, 而 [Bmim]⁺ 水合离子的尺寸可能接近甚至大于膜孔径, 这表明空间排斥效应在 [Bmim]⁺ 通过膜的过程中确实有着重要影响。

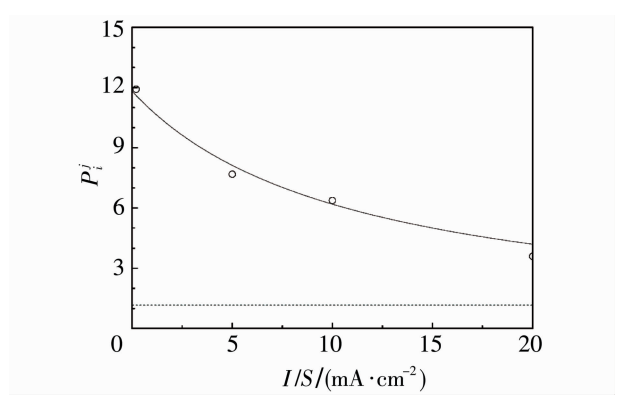
表 1 Li^+ 和 [Bmim]⁺ 在膜中的扩散系数 (\bar{D}) 及在无限稀释溶液中的扩散系数 (D)
Table 1 The diffusion coefficient of Li^+ and [Bmim]⁺ in the membrane (\bar{D}) and in an infinitely diluted solution (D)

离子	$D/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\bar{D}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	D/\bar{D}
Li^+	1.03×10^{-5} ^[22]	1.69×10^{-7} * *	61
[Bmim] ⁺	0.88×10^{-5} *	1.12×10^{-8} * *	788

* 基于报道值计算^[34]; * * 本文测量值。

2.3 电渗析分离性能

图 7 显示了不同电流密度下电渗析实验测量的



(图中虚线表示的分离系数为 1.17)
图 7 分离系数 P_j^i 与电流密度 I/S 的关系
Fig. 7 Relationship between permselectivity P_j^i and current density I/S

分离系数。当电流密度低至 0.2 mA/cm^2 时,分离系数很高(11.9)。然后,随着电流密度的增加,分离系数显著降低。这种现象也可以用能斯特-普朗克方程来解释^[35]:

根据能斯特-普朗克方程(Nerst-Planck equation),两种离子 i, j 的分离系数可以表示为^[23]:

$$P_i^j = \frac{z_j \bar{u}_j}{z_i \bar{u}_i} \frac{\bar{C}_j / \bar{C}_i}{C_j / C_i} = S_i^j \frac{\bar{u}_j}{\bar{u}_i} \frac{C_{j,s} / C_{i,s}}{C_j / C_i} \quad (14)$$

式中: z_i 和 z_j 为两种离子的电荷数,对于 $i = [\text{Bmim}]^+$, $j = \text{Li}^+$ 有 $z_i = z_j = 1$; \bar{u}_i 和 \bar{u}_j 为两种离子在膜中的电迁移率; \bar{C}_i 和 \bar{C}_j 为两种离子在膜中的浓度, mol/L ; $C_{i,s}$ 和 $C_{j,s}$ 为两种离子在溶液靠近膜表面的浓度, mol/L ; C_i 和 C_j 为两种离子在溶液主体中的浓度, mol/L 。

又由于能斯特-爱因斯坦方程(Nernst-Einstein equation), $u_i = D_i \frac{F}{RT}$, 可以得到:

$$P_i^j = S_i^j \frac{\bar{D}_j}{\bar{D}_i} \frac{C_{j,s} / C_{i,s}}{C_j / C_i} \quad (15)$$

上述公式将离子交换膜分离两种离子的过程描述为三步。第一步,溶液主体浓度为 C_i 和 C_j 的两种离子,由于在溶液中的扩散速度差异,扩散至膜表面浓度变为 $C_{i,s}$ 和 $C_{j,s}$;第二步,膜表面的两种离子由于膜的分配系数的差异,进入膜后浓度变为 \bar{C}_i 和 \bar{C}_j ;第三步,膜内的两种离子由于扩散系数的差异,导致了不同的跨膜通量,从而最终形成了电渗析过程的分离系数 P_i^j 。

理想情况下的电渗析分离过程,在离子交换膜表面应存在足够剧烈的搅拌,且电流密度非常低(接近 0),此时离子从溶液主体扩散至膜表面的浓差极化现象不存在,离子浓度没有变化,有 $C_{i,s} = C_i$, $C_{j,s} = C_j$ 。此时公式(15)简化为:

$$P_i^j = S_i^j \frac{\bar{D}_j}{\bar{D}_i} \quad (16)$$

这种条件下电渗析过程的分离系数完全取决于膜的性能,根据表 1 数据,此时膜的分离系数为 13.0 左右。在充分循环搅拌且电流密度非常低(0.2 mA/cm^2)的情况下测量的电渗析过程分离系数为 11.9,与上述理论计算值非常接近。

然而实际操作中电渗析分离过程不可能维持理想条件,其分离系数必然受到搅拌程度和电流密度的影响,分离系数会低于上述理想值。当电流密度提高至极限电流密度时,此时电渗析分离过程的分

离系数已经与膜的性能完全无关,仅取决于离子从溶液主体扩散至膜表面的过程,此时公式(15)简化为:

$$P_i^j = \frac{D_j}{D_i} \quad (17)$$

也即此时分离系数等于两种离子在溶液主体中的扩散系数之比。离子的扩散系数与溶液浓度和具体的离子组分、温度等相关,如果使用无限稀释溶液中的扩散系数之比近似计算,根据表 1 的数据,此时的分离系数约为 1.17,也即此时电渗析过程对两种离子几乎没有分离效果。这一数值在图 7 中以虚线表示。

当电流密度在 0 和极限电流密度之间的一般情况时,从能斯特-普朗克方程导出的分离系数没有解析解,分离系数随着电流密度的增加而降低,其变化规律与图 7 中的趋势一致。

3 结论

通过实验测量了 CIMS 阳离子交换膜的孔径、 Li^+ 和 $[\text{Bmim}]^+$ 离子在 CIMS 膜中的扩散系数,以及在不同电流密度下 CIMS 膜对这两种离子的分离系数。结果表明, $[\text{Bmim}]^+$ 水合离子的尺寸与 CIMS 膜的孔径相当,在 CIMS 内迁移时存在明显的空间阻碍, $[\text{Bmim}]^+$ 与 CIMS 的磺酸基团也有很强的相互作用。上述原因使得 CIMS 膜对这两种离子具有高度的选择性。此外, CIMS 膜对两种离子的分离系数也与电流密度有关。电流密度越低,选择性越高。当电流密度接近 0 时,分离系数接近理论值 13.0。随着电流密度的增加,两者的分离系数逐渐降低并接近其在水溶液中的扩散系数之比。

此外,实验结果表明,由于 $[\text{Bmim}]^+$ 与磺酸基团之间的强相互作用,长时间接触 $[\text{Bmim}]^+$ 的 CIMS 膜中会残留少量 $[\text{Bmim}]^+$,这可能会对 CIMS 膜的分离性能产生一定影响。因此本团队未来将对 CIMS 膜分离两种离子的长期稳定性进行探究。

参考文献:

- [1] Zheng D, Dong L, Huang W, *et al.* A review of imidazolium ionic liquids research and development towards working pair of absorption cycle[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2014, 37: 47-68.

- [2] Li Z, Ye X, Liu J. Performance analysis of solar air cooled double effect LiBr/H₂O absorption cooling system in subtropical city[J]. *Energy Convers Manage*, 2014, 85: 302-312.
- [3] Wu W, Wang B, You J, *et al.* Compression-assisted absorption cycles using ammonia and various ionic liquids for cleaner heating[J]. *J Cleaner Prod*, 2018, 195: 890-907.
- [4] Wang Y, Li N, Luo C. Thermodynamic performance of absorption-compression hybrid refrigeration cycles based on lithium nitrate + 1-butyl-3-methylimidazolium nitrate/water working fluid [J]. *Int J Energy Res*, 2020, 44: 10394-10413.
- [5] Kim L, Shin B, Lee H, *et al.* Refractive index and heat capacity of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, and vapor pressure of binary systems for 1-butyl-3-methylimidazolium bromide + trifluoroethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + trifluoroethanol [J]. *Fluid Phase Equilib*, 2004, 218(2): 215-220.
- [6] Shiflett M B, Yokozeki A. Absorption cycle utilizing ionic liquid as working fluid[P]. US20060197053A1. 2006-9-7.
- [7] Zhang X, Hu D. Performance simulation of the absorption chiller using water and ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium dimethylphosphate as the working pair[J]. *Appl Therm Eng*, 2011, 31(16): 3316-3321.
- [8] Luo C, Li Y, Li N, *et al.* Thermodynamic properties and evaluation of the lithium nitrate-imidazole IL-water ternary systems as new working fluids for a double-effect AHP cycle[J]. *Int J Refrig*, 2018, 90: 58-72.
- [9] Li Y, Li N, Luo C, *et al.* Thermodynamic performance of a double-effect absorption refrigeration cycle based on a ternary working pair: Lithium bromide + ionic liquids + water [J]. *Energies (Basel, Switz)*, 2019, 12: 4200.
- [10] Zhang C, Shao Y, Zhu L, *et al.* Acute toxicity, biochemical toxicity and genotoxicity caused by 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in zebrafish (*Danio rerio*) livers[J]. *Environ Toxicol Pharmacol*, 2017, 51: 131-137.
- [11] Alisawi W A, Rahbarirad S, Walker K A, *et al.* Identification of metabolites produced during the complete biodegradation of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride by an enriched activated sludge microbial community [J]. *Chemosphere*, 2017, 167: 53-61.
- [12] Li W, Wang J, Nie Y, *et al.* Separation of soluble saccharides from the aqueous solution containing ionic liquids by electrodialysis[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 251: 117402.
- [13] Meng H, Xiao L, Li L, *et al.* Concentration of ionic liquids from aqueous ionic liquids solution using electrodialyzer[J]. *Desalin Water Treat*, 2011, 34: 326-329.
- [14] Trinh L, Lee Y, Lee J, *et al.* Recovery of an ionic liquid [BMIM]Cl from a hydrolysate of lignocellulosic biomass using electrodialysis[J]. *Sep Purif Technol*, 2013, 120: 86-91.
- [15] Li H, Meng H, Li C, *et al.* Competitive transport of ionic liquids and impurity ions during the electrodialysis process[J]. *Desalination*, 2009, 245: 349-356.
- [16] Xue J, Meng X, Wang R, *et al.* Experimental study on the separation of lithium and imidazolium ions using a cation exchange membrane[J]. *Separations*, 2024, 11(4): 123.
- [17] Mir F Q, Shukla A. Sharp rise in resistance of ion exchange membranes in low concentration NaCl solution[J]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2017, 72: 134-141.
- [18] Kawabe H, Jacobson H, Miller I F, *et al.* Functional properties of cation-exchange membranes as related to their structures[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1966, 21(1): 79-93.
- [19] Ferry J D. Statistical evaluation of sieve constants in ultrafiltration[J]. *J Gen Physiol*, 1936, 20: 95-104.
- [20] Nakao S. Determination of pore size and pore size distribution. 3. Filtration membranes[J]. *J Membr Sci*, 1994, 96(1-2): 131-165.
- [21] Faxén H, About T. Bohlin's paper: On the drag on rigid spheres, moving in a viscous liquid inside cylindrical tubes[J]. *Kolloid - Z*, 1959, 167(2): 146.
- [22] Haynes W M. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 97th Edition[M]// Boca Raton, FL: CRC Press, 2016: 1315-1316.
- [23] Sata T. Ion exchange membranes: Preparation, characterization, modification and application[M]//Cambridge UK: The Royal Society of Chemistry, 2004: 118-119.
- [24] Kononenko N, Nikonenko V, Grande D, *et al.* Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques [J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2017, 246.
- [25] Yazicigil Z. Salt splitting with cation-exchange mem-

- branes[J]. Desalination, 2007, 212: 70-78.
- [26] Che Q, Zhou L, Wang J. Fabrication and characterization of phosphoric acid doped imidazolium ionic liquid polymer composite membranes[J]. J Mol Liq, 2015, 206: 10-18.
- [27] Martins C F, Neves L, Coelho I M, *et al.* Temperature effects on the molecular dynamics of modified Nafion membranes incorporating ionic liquids' cations: A ^1H NMRD study[J]. Fuel Cells, 2013, 13: 1166-1176.
- [28] Bai L, Wang X, Nie Y, *et al.* Study on the recovery of ionic liquids from dilute effluent by electrodialysis method and the fouling of cation-exchange membrane [J]. Sci China: Chem, 2013, 56: 1811-1816.
- [29] Bontha J R, Pintauro P N. Water orientation and ion solvation effects during multicomponent salt partitioning in a Nafion cation exchange membrane[J]. Chem Eng Sci, 1994, 49(23): 3835-3851.
- [30] Endo T, Osawa K, Tatsumi M, *et al.* Transport properties of various ionic liquids during electrodialysis [J]. J Solution Chem, 2015, 44: 2405-2415.
- [31] Hayamizu K, Chiba Y, Haishi T. Dynamic ionic radius of alkali metal ions in aqueous solution: A pulsed-field gradient NMR study[J]. RSC Adv, 2021, 11: 20252-20257.
- [32] Chang T, Billeck S E. Structure, molecular Interactions, and dynamics of aqueous $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ mixtures: A molecular dynamics study[J]. J Phys Chem B, 2021, 125: 1227-1240.
- [33] Kanj A B, Verma R, Liu M, *et al.* Bunching and immobilization of ionic liquids in nanoporous metal-organic framework[J]. Nano Lett, 2019, 19: 2114-2120.
- [34] Shekaari H, Mousavi S S. Conductometric studies of aqueous ionic liquids, 1-alkyl-3-methylimidazolium halide, solutions at $T = 298.15 - 328.15 \text{ K}$ [J]. Fluid Phase Equilib, 2009, 286: 120-126.
- [35] Rubinstein I. Theory of concentration polarization effects in electrodialysis on counter-ion selectivity of ion-exchange membranes with differing counter-ion distribution coefficients [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1990, 86(10): 1857.

Separation of lithium and $[\text{Bmim}]^+$ ions by CIMS ion exchange membrane

XUE Jingyi, WANG Runci, MENG Xiang,
YUAN Zhongwei, ZHENG Weifang

(Department of Radiochemistry, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: Absorption heat pump is a refrigeration technology that can effectively save energy, and the working pair is one of the bottlenecks in the development of this technology. The ternary working pairs such as $\text{LiBr}-[\text{Bmim}]\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ has some performance advantages, and the electrodialysis using CIMS membrane can separate Li^+ and $[\text{Bmim}]^+$ efficiently and environmentally friendly. In order to study the separating mechanism of CIMS membrane, this paper reported the membrane pore size of CIMS membrane by Ferry-Faxen equation, the selectivity and the diffusion coefficient of the two ions in CIMS membrane, and the permselectivity of CIMS membrane at different current densities through electrodialysis experiments and discussed the process of electrodialysis separation of the two ions using Nernst-Planck equation. The experimental results indicated that the spatial size of $[\text{Bmim}]^+$ hydrated ion was close to or larger than the membrane pore size, and $[\text{Bmim}]^+$ ion had a strong interaction with the sulfonic acid groups on the surface of the CIMS membrane. The two reasons above led to the effective separation of two ions by CIMS membrane.

Key words: lithium ion; 1-butyl-3-methylimidazolium cation; electrodialysis; separation