



THE UNIVERSITY *of* EDINBURGH

Edinburgh Research Explorer

Research progress and prospect of membrane method in seawater/brine extraction of lithium

Citation for published version:

Han, J, Zeng, X, Wang, K, Huang, Y, Meng, Q, Zhou, L, Li, Z, Liu, R & Zhen, C 2021, 'Research progress and prospect of membrane method in seawater/brine extraction of lithium', *Acta Materiae Compositae Sinica*, pp. 1-15. <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210701.002>

Digital Object Identifier (DOI):

[10.13801/j.cnki.fhclxb.20210701.002](https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210701.002)

Link:

[Link to publication record in Edinburgh Research Explorer](#)

Document Version:

Peer reviewed version

Published In:

Acta Materiae Compositae Sinica

General rights

Copyright for the publications made accessible via the Edinburgh Research Explorer is retained by the author(s) and / or other copyright owners and it is a condition of accessing these publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

Take down policy

The University of Edinburgh has made every reasonable effort to ensure that Edinburgh Research Explorer content complies with UK legislation. If you believe that the public display of this file breaches copyright please contact openaccess@ed.ac.uk providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



复合膜材料在盐湖提锂中的研究进展和展望¹

韩继龙¹, 曾祥杰¹, 王奎虎¹, 黄壹^{2*}, 孟庆芬³, 周理龙¹, 李正杰¹, 刘润静¹, 甄崇礼¹

(¹河北科技大学, 河北 石家庄 050018; ²爱丁堡大学, 英国, 苏格兰, EH9 3JL; ³金昆仑锂业有限公司, 青海 格尔木 817000)

摘要: 锂电池新能源产业的快速发展刺激了锂需求量呈指数级增长, 带动了锂产业链的变革和技术升级。盐湖卤水中拥有丰富的锂资源, 已逐渐取代锂辉石成为原料锂的最主要来源。综合比较卤水提锂采用的沉淀法、吸附法、煅烧浸取法、萃取法、膜分离法等各种工艺, 膜分离方法具有常温下无相变、高效、节能、环保的特点, 成为提锂工业最有前景的新技术。目前, 具有锂分离效果的膜过程研究主要有膜-吸附、膜-溶剂萃取和膜-电渗析等, 其中又以膜-电渗析技术较为成熟, 在工业上已经成功应用于盐湖卤水提锂。但目前采用的有机聚合物膜存在的膜堵塞、有机物溶损、环境污染等问题, 限制了膜-电渗析法在提锂产业的推广。无机陶瓷膜按孔径分为微滤、超滤和纳滤, 分离过程主要基于“物理筛选”理论, 并且无机陶瓷膜材料具有化学结构稳定、力学性能好、制备过程简单、耐高温、孔径均匀、孔径分布范围窄、寿命长等众多优点, 因此, 新型无机膜材料开发引起了学界的广泛关注, 成为膜法提锂研究的热点问题。

关键词: 提锂; 卤水; 膜分离; 聚合物膜; 无机膜

中图分类号: TQ131.1+1

文献标志码: A

文章编号:

Research progress and prospect of membrane method in seawater/brine extraction of lithium

Jilong Han¹, Xiangjie Zeng¹, Yi Huang^{2*}, Qingfen Meng^{3*}, Kuihu Wang¹, Lilong Zhou¹, Zhengjie Li¹, Runjing Zhou¹, Chongli Zhen¹

(¹Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang, 050018, Hebei, China; ²The University of Edinburgh, London, EH9 3JL, Scotland, UK; ³Jin Kunlun Lithium Industry Co., Ltd., Golmud, 817000, Qinghai, China)

Abstract: With the widespread promotion of new energy electric vehicles for lithium batteries worldwide, the demand for lithium is surging. And the industry chain of lithium is in the process of technological transformation and upgrading, the extraction of lithium from salt lake brine is becoming the main source. Comprehensively compare the precipitation method, adsorption method, calcining leaching method, extraction method, and other processes used in the extraction of lithium from brine, membrane separation is a high-efficiency and energy-saving separation and purification technology without phase change at room temperature, and it has become the most promising energy-saving and environmentally-friendly new technology in the lithium extraction industry. At present, the research on membrane processes with lithium separation effect mainly includes membrane-adsorption, membrane-solvent extraction and membrane-electrodialysis, etc. And membrane-electrodialysis technology has been successfully applied to extract lithium from salt lake brine in the industry. However, the existing shortcomings of organic membranes, such as membrane blockage, organic matter dissolution loss, and environmental pollution, limit the promotion of membrane-electrodialysis in the lithium extraction industry. Inorganic ceramic membranes are divided into microfiltration, ultrafiltration and nanofiltration according to the pore size. The separation process is mainly based on the "physical screening" theory, and the inorganic ceramic membrane material has a stable chemical structure, good mechanical properties, simple preparation process, high-temperature resistance, uniform pore size. It has many advantages such as narrow pore size distribution range and long life. Therefore, the development of new inorganic membrane materials has attracted widespread attention from the academic community and has become a hot issue in the study of lithium extraction by membrane methods.

Keywords: Lithium extraction; Brine; Membrane separation; Polymer film; Inorganic membrane

¹ 收稿日期: 2021年4月23日; 修改稿日期: 2021年5月31日。

基金项目: 青海省海西州科技局企业创新资金计划项目(2019-104)。

第一作者: 韩继龙(1982—), 男, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为无机化工, E-mail: hanjilong@hebust.edu.cn。

通信作者: 黄壹, 男, 博士生导师, 研究方向为MOFs膜材料, E-mail: Yi.Huang@cd.ac.uk。

锂是自然界中最轻的金属，具有高比热、高电导率和强化学活性等独特的物理化学特性，由于其特殊的性质和不可替代性，其金属和化合物的用途日益重要^[1-3]。除传统的陶瓷、玻璃、合金等领域外，锂在储能电池材料、新能源汽车等领域的重要性逐渐显现。近年来，以锂离子电池为动力的新能源汽车（EV）的快速发展，使得锂离子电池行业受到广泛的关注，导致全球对锂的需求旺盛^[4-7]。

随着人类对锂能源需求的逐渐增加，世界锂消耗量（以 Li_2CO_3 计）也在逐年递增。据分析，2014-2020 年世界锂产品的需求量年增长超过 10%^[8,9]。这在全球经济低迷，多种矿石、化工产品价格下降甚至暴跌的大背景下，锂行业领域显得尤为突出，锂产业的发展格外引人关注，而全球锂资源的开发进程将成为决定行业供求格局的关键因素。在 2010-2017 年期间，全球锂消费量每年增长约 6%，预计 2025 年将达到约 95000 吨^[10]。

世界上已实现开采利用的锂资源主要来自于固体锂矿和盐湖卤水，目前，全球从盐湖中生产的锂盐产品占锂产品总量的 80% 以上（中国约为 25%）^[11]。但是目前存在的提锂技术普遍存在成本高、效率低等缺点，所以如何高效低成本提锂成为了各国科研和工程技术人员亟需解决的技术问题。近年来，盐湖提锂技术已取得了重要的技术进展，并开始逐步步入工业化之路。本文综述了在盐湖卤水和海水中提锂的不同方法的研究现状，尤其讨论了膜-吸附法、膜-溶剂萃取法、膜-电渗析法等盐湖卤水提锂方法，重点讨论了无机陶瓷膜材料在盐湖卤水中提锂的研究进展，提出了无机陶瓷膜材料的前景和发展方向。

1 卤水提锂的研究现状

全球富锂盐湖分布极其不均匀，主要分布于南美的安第斯高原、中国的青藏高原和北美的内华达州^[14,15]。南美洲阿根廷的霍姆布雷托盐湖、智利的阿塔卡玛盐湖和玻利维亚乌尤尼盐湖最显著的特点就是 Li^+ 浓度高，原始卤水的 Li^+ 浓度最高能达到 4000mg/L，但作为伴生的 Mg^{2+} 浓度较低，属于典型的低镁锂比硫酸盐型卤水，其中，以阿塔卡玛盐湖的开发较为完善，采用的开发工艺为碳酸钠沉淀法。首先利用太阳池技术在氯化钠池和钾石盐池中先沉淀出 NaCl 和 KCl ，使浓缩液中的锂达到饱和（含 LiCl 约为 38%），再用煤油萃取法去除硼、镁离子。除镁过程中分两步：第一步加入纯碱，使 Mg^{2+} 生成碳酸镁沉淀，这一步可以除去卤水中 80% 左右的镁；第二步加石灰以氢氧化镁的形式除去剩

余约 20% 的镁。固液分离后调节 pH 值，向卤水中加入碳酸钠，使碳酸锂最终析出^[14,16]。该类方法工艺流程较复杂，碱消耗量较大，经过多年来的工艺优化，已成为国外硫酸盐型低镁锂比盐湖卤水提锂的主要方法。

我国锂资源主要分布在青海、西藏、四川、江西、新疆、湖南等地，其中盐湖锂资源的储量占比高达 80.54%^[17]，且绝大多数盐湖锂资源分布在青藏高原生态脆弱地区，卤水类型主要为碳酸盐型和硫酸盐型两种。碳酸盐型锂资源主要集中于藏北西部的扎布耶盐湖和东部的班戈—杜佳里盐湖，硫酸盐型锂资源主要分布于柴达木盆地和藏北碳酸盐型锂资源带的北侧。其中硫酸盐型盐湖均以卤水矿为主，埋藏浅、品位高、水文地质条件简单、容易开采，但是其中伴生的镁的含量很高， $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ （质量比）高达 40~1200^[18,19]。由于镁、锂的化学性质非常相似，使得分离提取锂十分困难，成为难以突破的技术瓶颈，长期制约着我国卤水提锂工业的发展^[20]。西藏扎布耶盐湖则是一个中度碳酸盐型盐湖，锂、硼均达到大型—超大型的规模，除了固相的硼砂、芒硝、石盐等外，卤水中富含锂、硼、钾、铷、铯、溴等多种元素，为世界上少有的碳酸盐型盐湖，其固相沉积物中就含有天然碳酸锂。

青海盐湖卤水中的氯化锂（ LiCl ）资源储量共计约 2400 多万吨，占到我国锂资源储量的一半以上，具有很高的开采价值和巨大的经济效益，柴达木盆地现已开发锂资源的盐湖有东台吉乃尔湖、西台吉乃尔湖、察尔汗湖、一里坪湖和大柴旦湖，主要锂资源分布情况如图 1，盐湖锂资源品位及储量见表 1。

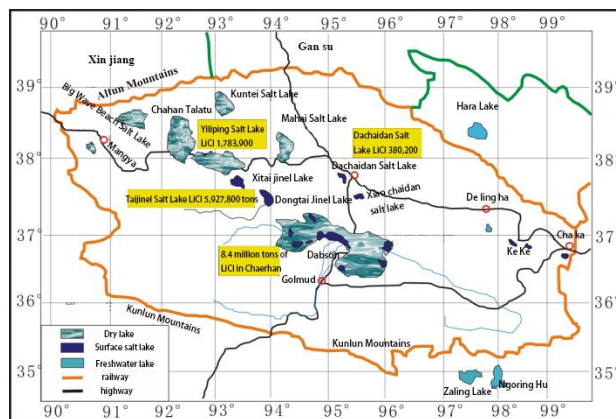


图 1 柴达木盆地 Li 资源分布图（1:500000）
Fig. 1 Distribution map of Li resources in Qaidam Basin (1:500000)

表 1 青海柴达木盆地主要盐湖锂资源品位及储量

Table 1 The grades and reserves of lithium resources in the main salt lakes of Qaidam Basin in Qinghai

Deposit name	Reserves (Ten thousand tons)	Grade of intercrystalline brine g/L
Yiliping Salt Lake	178.39	2.2
Xitaijinel Salt Lake	308	2.57
Dongtai Kinel Salt Lake	284.78	3.12
Dachaidan Salt Lake	38.02	1.34
Chaerhan Salt Lake	840	1.6
total	1583.19	The brine grade is between 1.6-3.12

在盐湖卤水提锂工艺中，通常需要先将其原始卤水通过晒卤池进行蒸发浓缩，然后再采用适宜的分离技术对浓缩卤水中锂进行分离提取。从浓缩盐湖卤水中提取锂盐的工艺技术主要有煅烧浸取法、膜分离法、溶剂萃取法和离子交换吸附法^[21-23]。目前，察尔汗、东台吉乃尔、西台吉乃尔、一里坪和大柴旦等地所采用开发提锂工艺各不相同，且各工艺目前均有其不足存在局限性。

1.1 沉淀法

沉淀法是盐湖卤水提锂应用最广泛的方法。该方法首先使卤水自然蒸发、浓缩，然后经除 B^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等工序得到 Li^+ 浓度较高的浓缩卤水，最后加入 Na_2CO_3 沉淀法制得 Li_2CO_3 产品。该方法工艺路线成熟、易于实现，较适于低镁锂比的各种卤水提锂。然而，对于我国青海察尔汗盐湖、以色列死海等高镁锂比的卤水资源，采用沉淀法则存在纯碱耗量大、生产成本高等问题，这也严重限制了该方法的应用^[24]。

1.2 吸附法

吸附法主要被应用于锂浓度较低的卤水提锂中，该技术的分离原理是利用吸附剂分子之间的微孔结构与 Li^+ 大小相同， Li^+ 正好吸附到微孔结构中使吸附剂对锂离子产生选择性吸附，达到从高镁含量盐湖卤水中分离锂离子的目的，适用于低 Li^+ 浓度盐湖锂开发过程^[25]。通常选用的吸附剂有铝基吸附剂、离子筛型氧化物吸附剂和层状吸附剂等，其中铝基吸附剂已应用于工业化生产。经过蓝科锂业多年的摸索研究，针对察尔汗盐湖低锂浓度、高 Mg^{2+}/Li^+ 比的特点，建立了从盐湖卤水中运用铝酸盐离子交换吸附法提锂的关键技术和设备，结合纳滤膜法、电渗析法和沉淀法成功实现了卤水中锂的提取^[26]。但离子交换吸附法处理卤水量大，其水耗、树脂消耗、动力消耗相应增大，同时存在树脂中毒和破碎等问题还需进一步研究进行改善。吸附法的工艺流程如图 2 所示。

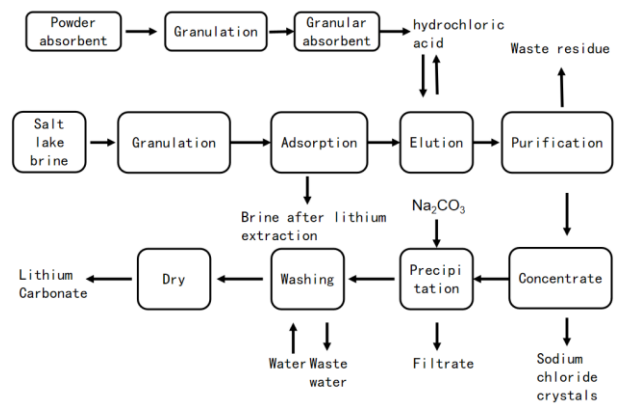


图 2 吸附法提锂流程图

Fig. 2 Flow chart of lithium extraction by adsorption method

锂离子筛吸附剂是在无机化合物中引入锂离子，与无机化合物反应生成复合氧化物，在不改变复合氧化物晶体结构的前提下进行处理，将锂离子抽除，得到具有锂空隙规则结构的多孔材料。在尺寸效应和筛分效应共同作用下，锂离子筛吸附材料对锂离子具有特定的记忆选择性，进而达到锂离子同其他离子分离的目的。传统的离子筛吸附法通过离子筛型氧化物，如 MnO_2 、 TiO_2 等与卤水接触来选择吸附 Li^+ ，吸附结束后，再用酸将所吸附的 Li^+ 溶出，整个过程本质上是通过调整溶液体系的 pH 值实现 Li^+ 的吸附和解吸的。近年来，关于具有吸附锂性质的新型离子筛型吸附材料的研究也得到了学者的关注，钛型锂离子筛 (LISs) 被认为是卤水提锂最有前途的吸附剂。Li 等人通过大量实验发现，利用无定形 TiO_2 和 Li_2CO_3 耦合反应，再经酸洗脱过程获得强亲水性 H_2TiO_3 -锂离子筛 (HTO)，对锂离子的吸附性能大大提高。该锐钛矿型 TiO_2 衍生的 HTO-400 亲水性很强，在溶液中更容易与 Li^+ 接触，表现出很高的吸附容量达 $34.2mg/g$ ^[27]。另外 Li 等人在上述 HTO-400 型吸附剂的研究基础上，又开发了一种以非晶态 TiO_2 和 Li_2CO_3 为原料，通过固相反应制备的纯单斜晶尖晶石型吸附剂 (LTO-Am)，HTO-Am 在 $300 mg/L LiCl$ 溶液中对

锂离子的平衡吸附容量达到 30.03 mg/g，具有较高的吸附率^[28]。锂离子筛吸附剂的研究较为深入，尤其是 H_2TiO_3 -锂离子筛在锂吸附性能上表现出优异的性能，使得锂离子筛吸附法在卤水提锂上的应用具有很高的前景。但是离子筛型氧化物在酸洗脱锂过程中的溶损较大，导致吸附剂寿命短，后续的研究仍需要克服这些缺点，才能够实现工业化应用。

1.3 煅烧浸取法

煅烧法主要适用于高镁锂比的盐湖卤水。中信国安集团公司针对青海西台吉乃尔硫酸盐型盐湖 ($\text{Mg}/\text{Li}=61$)，采用“煅烧浸取法”技术来分离锂、镁。其主要工艺为：以提钾、提硼后的含锂和氯化镁的饱和卤水为原料，经喷雾干燥、煅烧、淡水浸取、石灰乳二次除镁、洗涤、 Na_2CO_3 沉淀等工艺，制得工业级碳酸锂、高纯氧化镁及副产品工业盐酸。但生产过程中产生的 HCl 气体易腐蚀设备，且蒸发水量较大，能耗高，需在节能减排、环境保护和降低生产成本等方面进行改进^[19, 29]。工艺过程如图 3 所示。

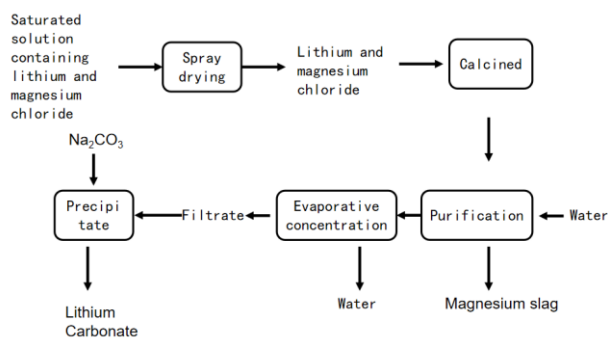


图 3 煅烧法提锂流程图

Fig. 3 Flow chart of lithium extraction by calcination method

1.4 溶剂萃取法

溶剂萃取法是利用有机溶剂对锂的特殊萃取性分离锂的方法，该方法可以有效地分离碱金属和碱土金属，被广泛用于锂含量低、镁锂比 (Mg/Li) 高的卤水提锂，其研究的关键是寻找价格合适、对锂具有高选择性的萃取剂^[30, 31]。溶剂萃取技术具有效率高、连续性强、操作简单、固定成本投入小等优点，在高镁盐湖卤水提锂应用方面得到了快速发展，目前国内采用萃取法提锂的企业有三家，产品均为 LiCl 。除青海柴达木兴华锂盐有限公司 1 万吨/年的项目以外，还有青海博华锂业有限公司和青海中科捷鑫高新技术股份有限公司，其规模均为 1000 吨/年的试验线。近几年萃取提锂研究较多，但有实际应用价值的都是采用 FeCl_3 为共萃剂，由于溶剂

萃取法加入了 FeCl_3 ，导致酸碱量增大，并且溶剂损失严重，科学工作者研究出一种新型的萃取体系，采用协同萃取体系提高锂的萃取效率，减小 TBP 浓度以及反萃液中盐酸的浓度，尽管工艺得到了改进，但 Fe^{3+} 在有机相中循环流动，仍需要较高浓度的 HCl 反萃锂，对设备的性能要求提高。

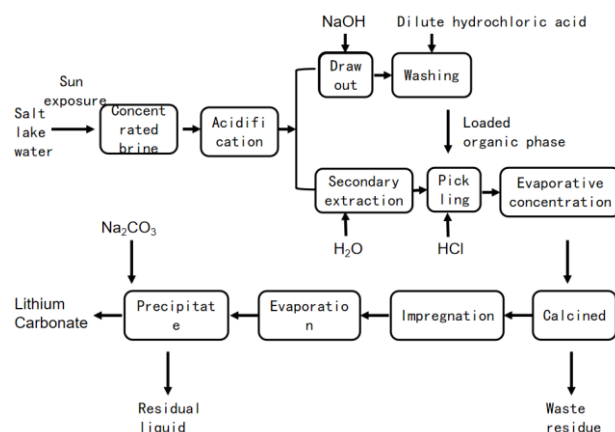


图 4 溶剂萃取法提锂流程图

Fig. 4 Lithium extraction flow chart by solvent extraction

2 膜法提锂

如上所述，尽管在卤水提锂工业技术上进行了大量研究，工业上取得了重要进展，但目前锂提取方法仍存在一些缺点。近年来，膜分离技术作为一种新的分离净化方法，因其效率高、能耗低、工艺操作简便、无二次污染等优点，成为锂分离的一种很有前途的新型技术。采用膜法在盐湖卤水中提锂，可以通过降低卤水中的镁锂比，解决高镁锂比盐湖卤水镁锂分离的难题，根据镁、锂离子化合价和离子半径的不同，利用离子选择性分离装置，在电场力作用下使原料卤水中的镁、锂离子得到迁移，当原料卤水通过离子选择性膜时，锂、钠等一价离子透过膜，镁、钙等二价离子被离子选择性膜隔离，从而实现了镁、锂离子分离的目的，分离后得到了低 Mg/Li 的富锂卤水，对低 Mg/Li 的富锂卤水进行深度除杂后进行加碱沉锂，最终得到电池级碳酸锂。目前，采用膜法提锂的主要方法有膜-吸附、膜-溶剂萃取和膜-电渗析。

2.1 膜-吸附

膜-吸附是通过表面增强作用，增大了锂离子附着面进而实现离子分离。因此，表面积大、粗糙、具有层状结构的纳米聚合物膜是该方法研究的重点^[32, 33]。由于锂锰氧化物对锂离子具有良好的吸附性能，常作为锂离子吸附剂，但因其离子筛颗粒粒径较小，锂锰氧化物不便采用传统吸附柱进行连续和大规模提锂操作。因此，将其制备成聚合物-锂锰

氧化物复合膜，通过膜-吸附过程实现锂离子分离。Zhu 等以尖晶石型锂锰氧化物粉体 ($\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$) 为前驱体，聚氯乙烯 (PVC) 为粘合剂采用溶剂交换法制备了一系列聚氯乙烯-锂锰氧化物复合膜。该方法首先采用盐酸溶液提取前驱膜中的锂离子，得到 $\text{PVC-H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 锂离子筛膜型吸附剂。制备厚度约为 0.1 mm 的膜型吸附剂的液膜最佳厚度为 0.3mm, Li^+ 的吸附容量 (770 mg/m^2) 高于其他共存的金属离子 (小于 50 mg/m^2) [34]。相关机理如图 5 所示。

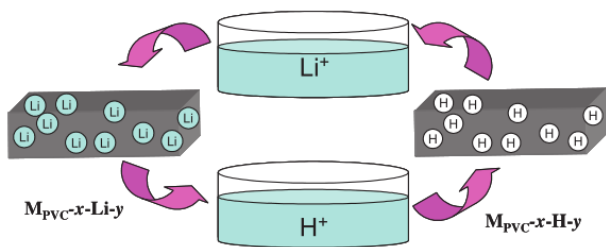


图 5 $\text{M}_{\text{PVC-x-Li-y}}$ 提锂机理图[34]
Fig. 5 Lithium extraction mechanism diagram of $\text{M}_{\text{PVC-x-Li-y}}$ [34]

Ji 等以碳酸锂和碳酸锰为原料，通过 800°C 高温焙烧，制备了高纯度粉末状锂离子筛前驱体 LiMn_2O_4 ，然后将聚氯乙烯(PVC)和粉末状前驱体 LiMn_2O_4 以二甲基甲酰胺(N,N-二甲基甲酰胺)为溶剂混合制备层状锂离子筛，然后用盐酸溶液洗涤得到锂离子筛聚合膜。由于掺杂了大量的聚氯乙烯，该锂离子筛聚合膜的有效膜组分由 20.9 mg/g 降至 10.9 mg/g [35]。

通过近几年的研究发现，聚多巴胺 (PDA) 作为表面粘附材料，由于生长均匀和亲水特性，在膜-吸附过程中体现了重要的应用价值。Sun 等针对高镁锂比卤水，制备了具有高膜通量和高锂离子选择渗透性的无机-有机复合膜材料，膜通量值达 $13.62 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ，10 次循环操作后膜材料仍为最大吸附能力的 90.9%，体现了良好的稳定性[36]。制备路线如图 6 所示。

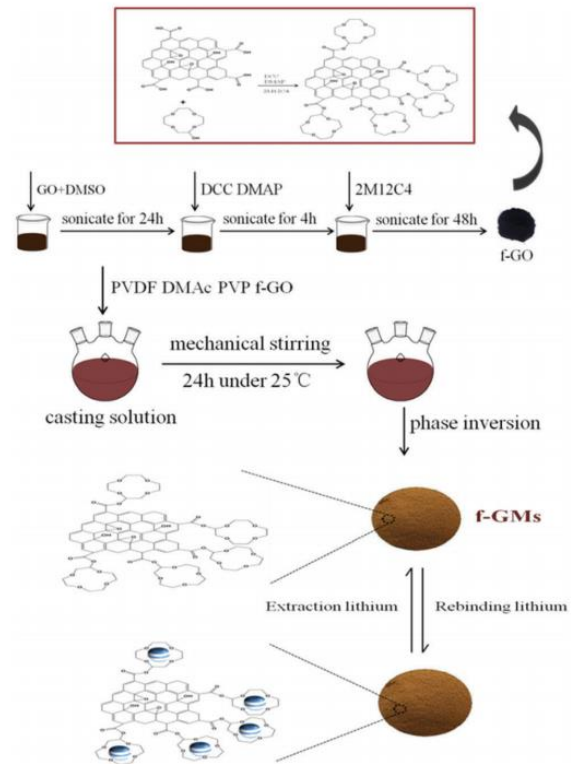


图 6 f-GM 的制备路线和细节示意图[36]

Fig. 6 The preparation route and detailed schematic diagram of f-GM[36]

另外，Sun 等以 PDA 为表面粘附剂，加入了亲水性银纳米颗粒，增强了膜与水之间的相互作用，制备得到了纳米复合膜 (IINcMs)。IINcMs 不仅大大提高了锂的渗透选择性 (渗透系数 β 值为 8.94)，并且具有较高的膜通量，其膜通量值为 $10.8 \text{ mL}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$ ，经过 10 次吸附/解吸循环操作，制得的 IINcMs 可以保持最大吸附容量的 92.1% [37]。

在其他的吸附材料方面，Cheng 等采用低温相分离方法，将具有独特腔结构的 2-(羟甲基)-12 冠 4 醚 ($2\text{H}_{12}\text{C}_4$) 接枝到壳聚糖 (CS) 表面，制备出用冠醚 (CE) 改性的壳聚糖纳米纤维膜 (CS-CE)，其比表面积高达 $111.55 \text{ m}^2/\text{g}$ ，对锂具有高吸附性，如图 7 所示。结果表明，CS-CE 在 $\text{pH}=7.0$ 时从 1000 mg/L 的高浓度 Li^+ 溶液中获得的最大吸附容量为 297 mg/g [38]。

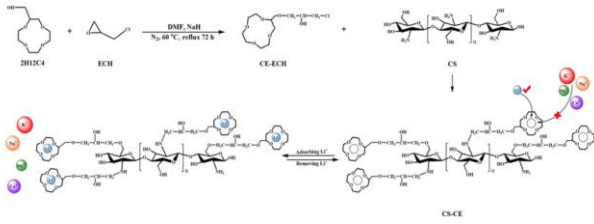


图 7 壳聚糖 (CS) 与 2-(羟甲基)-12-冠-4-醚 (2H₁₂C₄) 反应的示意图^[38]

Fig. 7 Schematic diagram of the reaction between chitosan (CS) and 2-(hydroxymethyl)-12-crown-4-ether (2H₁₂C₄)^[38]

膜-吸附过程可用于海水/卤水体系中锂的提取和富集,膜-吸附法在海水、盐湖卤水等液态锂提取领域具有良好的性能和应用潜力。但是,其在吸附后的有效成分、吸附效率、吸附-脱附过程中及聚合物膜材料的稳定性等方面还存在很多问题,这也是目前研究需要解决的重点。

2.2 膜-溶剂萃取

膜-溶剂萃取法是利用具有均匀界面的支撑液膜 (SLMs) 作为膜接触器,锂离子通过交换作用进入有机相络合,同时膜阻止有机溶剂进入水相而实现分离^[39-42]。膜-溶剂萃取法是在传统的溶剂萃取法上加以改进,考虑到溶剂萃取法的缺点,如溶剂库存高、液泛和萃取过程中的溶剂损失等,新型 SLMs 有望成为提取高纯度锂的重要替代方法。因此,具有萃锂性能的 SLMs 膜的研究与开发受到广泛关注。膜-溶剂萃取传输机制如图 8 所示。

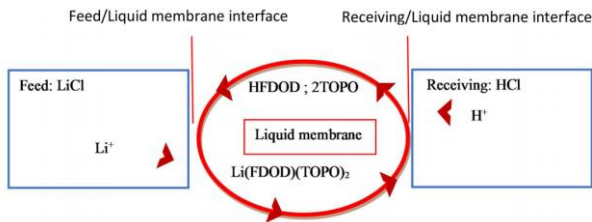


图 8 使用 SLM 提出的运输机制的方案^[43]

Fig. 8 The scheme of using the transportation mechanism proposed by SLM^[43]

工作者对有萃锂性能的新型 SLMs 膜的研究做了大量的工作。Bipan 等利用 LIX54 (主要成分是 α -乙酰基-间-十二烷基苯乙酮)和 TOPO(三正辛基氧化膦)提出了一个用支撑液膜传输锂离子的传输模型,该模型包括进料水边界层的扩散、进料膜界面的界面反应、膜的扩散、带-膜界面的界面反应和带水边界层的扩散几个过程实现锂离子的离子液膜萃取^[44]。Xing 等研究了以嵌段共聚物(乙烯-共-乙烯醇)为原料,采用浸渍沉淀法制备的一种新型耐溶剂膜,作为膜萃取盐湖卤水中锂的载体,当锂离子进料浓度为 0.1 mol/L 时,显示锂离子通量为 2.7×10^{-8}

mol/(cm²·s)^[39]。膜稳定性测试表明,锂离子的高渗透通量可维持约 1037 小时。

Zhang 等将磷酸三丁酯 (TBP)/FeCl₃ 系统掺入聚氯乙烯 (PVC) 基聚合物包裹膜 (PIM) 中,然后从富含 Mg²⁺ 溶液中提取 Li⁺ (初始 Mg²⁺/Li⁺ 摩尔比为 15)。与传统液液萃取相比, PIM 萃取中 Li⁺ 的提取率可以达到 27%, Li⁺ 与 Mg²⁺ 的分离系数提高了 5%。具有 50 wt% TBP/FeCl₃ 的 PIM 的 Li⁺ 与 Mg²⁺ 的分离系数高达 176, Li⁺ 的初始通量为 8.12×10^{-4} mol/(m²·h)^[45]。PIM 膜如图 9 所示。

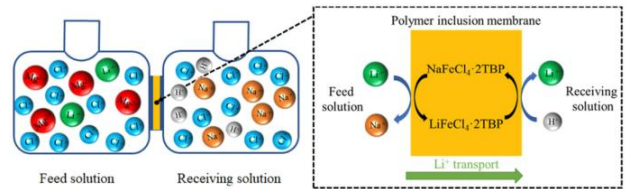


图 9 PIM 膜萃取 Li⁺ 过程示意图^[45]

Fig. 9 Schematic diagram of Li⁺ extraction process with PIM membrane^[45]

SLMs 在海水/卤水提锂中体现出了诸多优势,但由于有机相在相邻水相中的溶解度不同及整个膜的压差存在,造成膜稳定性较差,限制了它们在工业规模上的应用。因此,研究者将继续探究制备高稳定性 SLMs 材料。Song 等通过将结构稳定性高的聚醚砜 (PES) 与磺化聚苯醚酮 (SPPEsk) 混合,制备出了纳米多孔离子交换膜,其应用于液-液膜萃取法提取溶液中的锂离子,结果发现,当 PES/SPPEsk 摩尔比为 6/4 时制备的离子液体效果最佳,在 Li⁺ 浓度为 0.13 mol/L 时 Li⁺ 通量为 1.67×10^{-8} mol/(cm²·s)^[41]。通过静态模拟稳定实验研究表明,该膜在 50 天的萃取试验后仍能保持良好的机械性能,耐溶剂性能很高。萃取过程如图 10 所示。

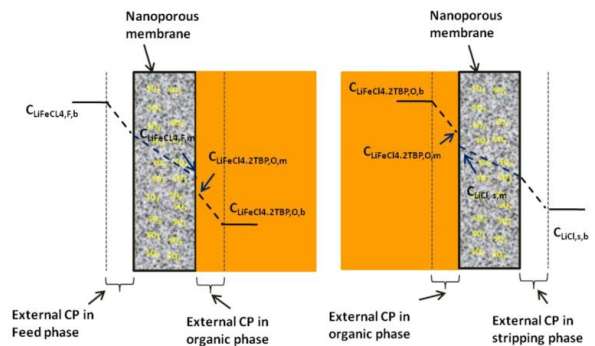


图 10 膜提取过程中 Li⁺ 和 Li⁺ 络合物的浓度曲线^[41]

CP: 浓度极化; F: 进料阶段; O: 有机相; m: 膜; b: 本体相

Fig. 10 Concentration curve of Li⁺ and Li⁺ complexes during membrane extraction^[41]

CP: concentration polarization; F: feeding stage; O: organic phase; m: membrane; b: bulk phase

Guillaume Zante 等使用浸渍有疏水性离子液体

1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰基)酰亚胺([C₄mim][NTf₂])和磷酸三正丁酯(TBP)混合物作为载体的支撑液膜,从含有钠、钴和镍离子的复杂水溶液中选择性分离锂离子,研究了疏水性离子液体的物理化学性质对提锂效果的影响,以及对固体电解质浸渍和稳定性的影响。结果表明,使用该疏水性离子液体制备的 SLMs 可以提高锂离子的转运效率,为离子液膜提锂提供了一种可行的技术方法^[46]。另外,Guillaume Zante 等人发现稳定性好的氟化分子对 SLMs 萃锂具有促进作用,且氟化合物对聚合物具有更高的亲和力,氟化分子在环境中的高度耐久性和耐腐蚀性可有效改善膜的稳定性,从而避免了萃取剂溶损对环境造成的污染。Guillaume Zante 团队搭建的由七氟-二甲基辛二酮(HFDOD)和稀释在十二烷中的三正辛基氧化膦(TOPO)配体组成的协同萃取体系,大大提高了 Li 的萃取性能,锂的渗透系数 P_{Li^+} 高达 5×10^{-3} cm/s,并且稳定性有了很大的提高^[47]。

2.3 膜-电渗析

膜-电渗析是在电压力驱动下利用高锂选择透过性的膜材料实现锂的分离,在过去的几十年中,已成为锂产业最有前景的膜分离技术^[48-50]。关于 NF 膜-电渗析提锂的作用机制,科学工作者已经进行了大量的实验研究。Bi 等研究了 NF 法从高 Mg/Li 比卤水中回收锂的机理研究,结果验证了离子在 NF 膜内的是由空间位阻、唐南排斥和介电排斥共同控制的,且 NF 膜法可以降低卤水 Mg/Li 比,可直接用于 Li⁺ 提取^[51]。Sun 等使用 Desal (DL) NF 膜研究了具有高 Mg/Li 比例卤水中锂的分离富集规律,发现在低 pH 时膜对镁的排斥率高,对锂的排斥率低,有利于分离过程, Mg/Li 比越高,分离效果越差^[52]。Wen 等人考察了 Desal-5 DL NF 膜从含锂溶液中回收氯化锂的作用机制,结果发现在较高浓度时分离效果明显变差,因为离子对、离子簇和小分子微粒的形成促使空间位阻效应异常显著^[53]。NF 膜分离体系各种排斥作用如图 11 所示。

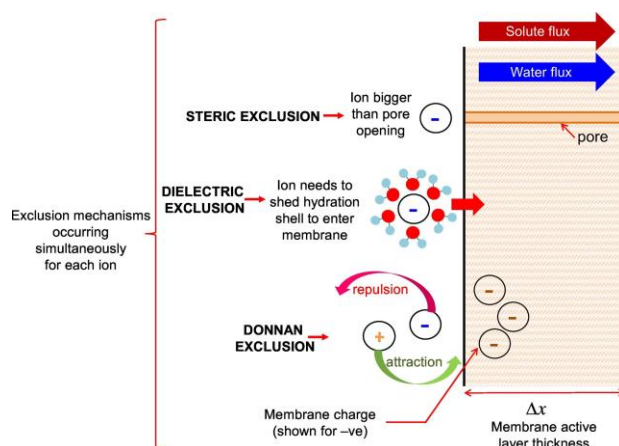


图 11 纳滤过程中溶质排斥机制示意图^[54]

Fig. 11 Schematic diagram of solute rejection mechanism in nanofiltration process^[54]

由于介电排斥作用的限制,带负电荷的膜材料对膜-电渗析提锂过程起到负面影响。因此,由于膜-电渗析技术提锂的不断发展,带正电荷的膜逐渐取代带负电荷的膜成为研究的重点,正电荷膜往往能更有效地分离和回收多价阳离子,如 Mg²⁺和 Ca²⁺等,这一特性对高效分离海水、卤水资源中的锂镁共生离子尤其重要。比如 Li 等人采用 1,4-双(3-氨基丙基)哌嗪(DAPP)和三甲基氯(TMC)在聚丙烯腈(PAN)超滤中空纤维膜上进行界面聚合,制备了带正电荷的聚酰胺复合纳米中空纤维膜,将 MgCl₂ 与 LiCl 混合物中 Mg/Li 比由 20:1 降至 7.7:1^[55]。虽然该膜体现了一定锂分离的效果,但选择性有待提高。Wu 等人将胺功能化离子液体 1-(3-氨基丙基)-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰基)酰亚胺([MimAP][Tf₂N])接枝到聚酰胺(PA)膜表面,制备出了带正电荷的纳滤膜(图 9)。在分离过程中,所制备的膜表现出高水渗透性 37.8 L/(m²·h)和高单/二价阳离子选择性(Li⁺和 Mg²⁺), MgCl₂ 的截留率(83.8%)比 LiCl 的截留率(24.4%)高得多。对于镁锂比为 20 的模拟盐水,优化膜对镁和锂的截留率约为 81.9%和 45.2%,其中获得了镁锂比为 3.5 的渗透物,选择性($S_{Li,Mg}$)为 8.12^[56]。制备过程如图 12 所示。

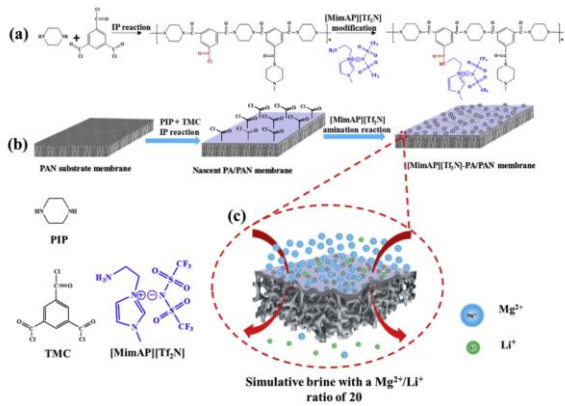


图 12 模拟卤水中分离锂的[MimAP][Tf₂N]-聚酰胺/聚丙烯腈纳滤膜的初步制备^[56]

Fig. 12 Preliminary preparation of [MimAP][Tf₂N]-polyamide/polyacrylonitrile nanofiltration membrane to simulate lithium separation in brine^[56]

随着研究的深入, Zhao 等人开发了一种由聚乙烯亚胺(PEI)层接枝在聚酰胺层上组成的双层纳滤膜, 如图 13 所示。聚酰胺层通过界面聚合赋予纳滤膜亚纳米孔, 而 PEI 层通过酰胺化反应接枝到聚酰胺表面, 进一步赋予膜增强的正电荷, 在聚酰胺层筛分尺寸和 PEI 层静电排斥的协同作用下, 双层纳滤膜对氯化镁的截留率高达 98.5%, 对氯化锂的低截留率为 46.2%, 表明 Mg²⁺/Li⁺选择性高, 体现出良好的应用价值。当使用这种双层纳滤膜从模拟盐水中分离 Li⁺时, Mg²⁺/Li⁺分离因子(S_{Mg, Li})高达 33.4^[57]。

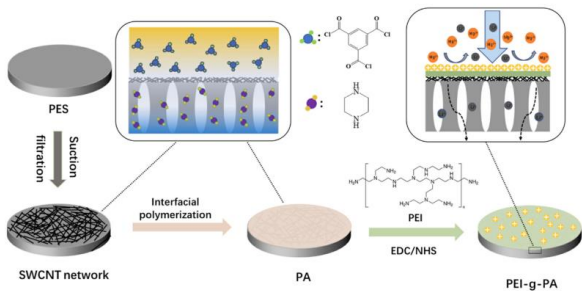


图 13 双层正电纳滤膜制作过程示意图^[57]

Fig. 13 Schematic diagram of the production process of double-layer positive nanofiltration membrane^[57]

另外, Xu 等通过聚乙烯亚胺(PEI)和均苯三甲酰氯之间的界面聚合, 设计并制备了具有丰富的-NH₃⁺和-NH₂⁺的带正电的纳滤膜, 如图 14 所示。结果表明, 用得到的 NF 膜过滤后, Mg²⁺/Li⁺质量比从最初的 20 降低到 1.3, 分离系数 S_{Mg, Li} 低至 0.05, 纯水渗透率为 5.02 L/(m²hbar), Mg²⁺和 Li⁺的排斥率差异高达 76%^[58]。

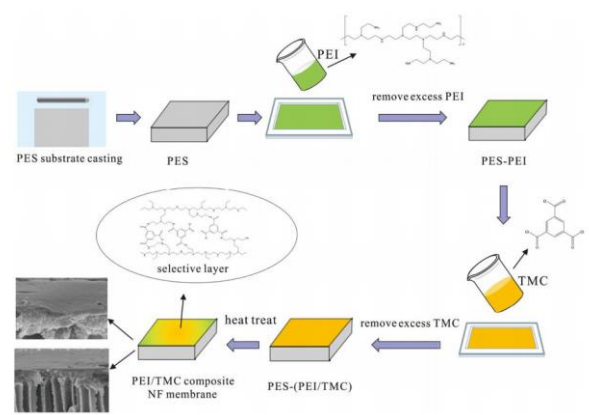


图 14 复合 NF 膜制造的示意图^[58]

Fig. 14 Schematic diagram of composite NF membrane manufacturing^[58]

在液膜萃取和电渗析的理论基础上, Zhao 等又提出了一种 TBP+ClO₄⁻液膜萃取系统结合夹层液膜电渗析系统的想法, 以实现从具有高 Mg/Li 比的盐湖盐水中选择性提取锂, 如图 15 所示。夹层液膜由 2 个阳离子交换膜和负载有 Li⁺的有机液膜构成, 阴极电解液中的 Mg/Li 比从初始盐水中的 100 降低到 2, 能耗低至 0.13 kWh·mol⁻¹ Li^[59]。

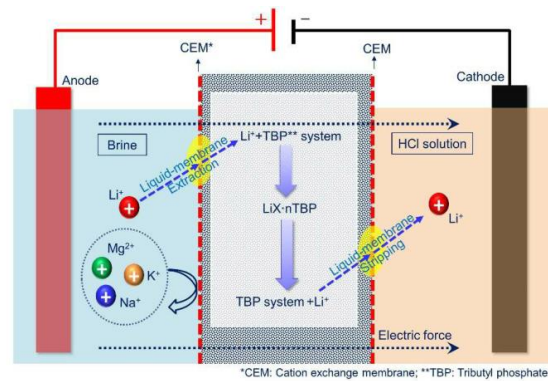


图 15 夹层式液膜电渗析系统示意图^[59]

Fig. 15 Schematic diagram of sandwich liquid membrane electrodesalination system^[59]

科学工作者对 NF 膜法提锂进行了大量的研究, 在新材料的研究方面得到了具有锂选择性的结构, 膜-吸附、膜-萃取、膜-电渗析在提锂工业上都体现了较高的应用前景, 尤其是膜-电渗析技术目前已在高镁锂比盐湖卤水提锂中得到了推广。目前青海锂业有限公司采用 NF 膜-电渗析工艺成功实现了青海东台吉乃尔盐湖卤水提锂, 解决了高 Mg/Li 比分离的技术难题, 与其他提锂方法(吸附、萃取、煅烧)相比, 该方法具有易操作、低能耗、产品纯度高(99.6%碳酸锂)的特点^[60, 61]。但是, 现有的膜法提锂技术存在膜价格昂贵(日本进口)、膜堵塞、有机物溶损等问题, 严重限制了膜法在提锂产业的广泛应用^[62]。因此, 化学结构稳定、力学性能

好、环境友好的新型膜材料开发以及膜法提锂的作用机制研究引起了学界的广泛关注，成为了膜法提锂研究的热点。

3 无机陶瓷膜提锂

无机陶瓷膜按孔径分为微滤、超滤和纳滤，分离过程主要基于“物理筛选”理论，可以看作是膜孔径大小相关的筛分过程，以膜两侧的压力差为驱动力，膜为过滤介质，在一定压力作用下，当料液流过膜表面时，只允许水、无机盐、小分子物质透过膜，而阻止水中的悬浮物、胶体和微生物等大分子物质通过，从而达到分离的目的，如图 16 所示^[63-64]。由于陶瓷膜具有孔径分布窄且清晰、孔隙率高、分离性能好、离子通量大、高亲水性、热稳定性好以及低压力下具有高通量和低污垢等技术优势，使得无机陶瓷膜技术已经在环境、能源、化工中得到广泛研究^[65-67]。

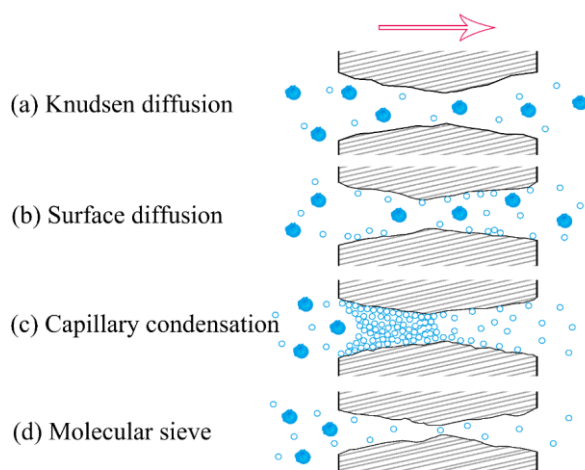


图 16 无机膜的分离原理

Fig. 16 The separation principle of inorganic membranes

液体的分离与净化是目前无机膜技术应用最广泛的领域，且已相当成熟。工业废水污染严重，待处理水量大，且不同行业排放的废水水质差别大、成分复杂，一般生化法难以处理，废水处理不达标会对生态环境造成巨大危害。无机膜因其耐高温、耐酸碱腐蚀、抗微生物污染和可降解等特性，在工业废水的处理中具有明显的优势。目前无机膜分离技术在化工石化含油废水、生活污水、纺织废水、放射性污水处理上发挥着重要作用^[66, 67]。

作为一种新型膜分离技术，无机膜在很短的时间里迅速发展，在许多重要分离领域中显示了其独特的操作特性，其优良性能已经被众多的研究者和使用者所认识，它的研究与应用已成为当代膜科学技术领域中的重要组成部分。与有机膜相比，无机膜具有耐高温、耐有机溶剂、耐酸碱、抗微生物侵

蚀、刚性及机械强度高、孔径分布范围窄、不老化、寿命长等优点，可以满足卤水提锂过程更高的使用要求。

纳米无机陶瓷膜在空间上具有网状或层状的结构，结构中存在着大量的晶格缺陷或平均结构，使得材料对于锂离子具有导电性且对于其他离子具有排斥性，纳米陶瓷膜可在氯化锂提纯过程中的相关环节进行应用^[68, 69]。无机陶瓷膜的结构、锂渗透性和选择性的研究是一个比较新颖的课题。针对无机膜材料在海水提锂过程中的应用，日本已经走在世界的前列，目前，日本原子能研究开发机构（JAEA）曾报道过采用无机纳米陶瓷膜实现了锂分离提取的过程。

据报道，JAEA 开发出了使用离子导体作为分离膜、从海水中分离锂的技术，并成功利用海水制备出了锂离子充电电池的原料-碳酸锂（ Li_2CO_3 ）粉末。该技术的关键是将导电的具有钠超离子导体（NASICON）型晶体结构的含锂氧化物的陶瓷作为分离膜，将海水和不含锂的回收液（稀盐酸）隔开，海水中的锂选择性地流向回收液。离子导体采用 Li 通量高的 L ATP（Li, Al, Ti, Si, P, O）系陶瓷。当锂离子在离子导体中移动时，电子在离子导体两端设置的电极间流动，产生电流，发出的电用于驱动分离回收装置。分离到回收液中的锂为氯化锂（ LiCl ），加入碳酸钠（ Na_2CO_3 ）溶液后，得到 Li_2CO_3 沉淀。将沉淀过滤、干燥，精制成 Li_2CO_3 粉末^[70]。原理如图 17 所示。

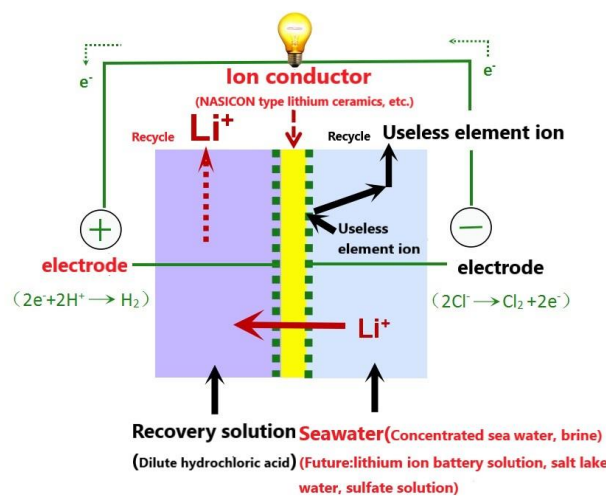


图 17 L ATP 海水提锂原理图

Fig. 17 Principle diagram of L ATP seawater extraction
该法选用的离子导体 L ATP 属于 NASICON 型超锂离子导体材料，L ATP 导体材料结晶在 R3c 空间群菱形晶格中，它的特征结构为氧多面体结构，

由磷-氧四面体和钛-氧八面体组成，一个磷-氧四面体与四个钛-氧八面体相互连接，排列在所谓的“灯笼”结构中，形成稳定、适合低价阳离子迁移的三维骨架网络。

NASICON 型超离子导体体系中，导电锂离子的迁移速率、迁移程度都受三维结构的影响，因其结构是由规则的磷-氧四面体和钛-氧八面体组成，并且在总体结构保持不变的情况下，三价 Al^{3+} 取代了部分四价 Ti^{4+} ，使得三维骨架空隙结构增大，离子迁移率增加，可迁移离子浓度提高，增大了烧结体的致密性，从而使晶界锂离子浓度增加，为 Li^+ 提供迁移通道。

Pfalzgraf 等人^[71]探究了在超离子导体 LATP 中锂离子的迁移过程，在低锂离子浓度下，锂离子以 M2 点位作为过渡状态，从占据的 M1 位置过渡到另一个 M1 空位上，实现锂离子转移；在高锂离子浓度下，一对占有 M1 点位的锂离子，其中一个锂离子会占据之前一个空的 M1 位置，而另一个会与之前未配对的离子形成一个新的 M1/2 对。研究表明这种迁移过程可以有效地降低结构网络的维数，提高锂离子迁移速率。迁移通道如图 18 所示。

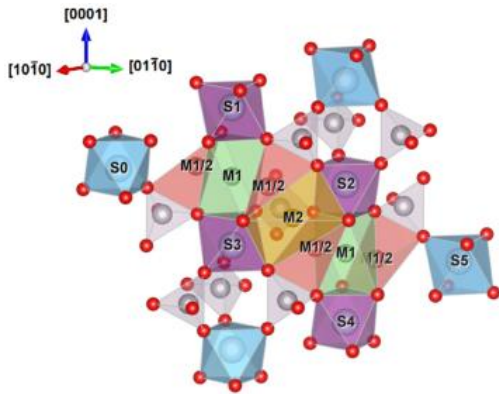


图 18 锂离子的迁移通道示意图^[71]

Fig. 18 Schematic diagram of the migration channel of lithium ions^[71]

另外，2021 年 Li 等人^[72]研制出一种新型具有钙钛矿型晶体结构的 LLTO 玻璃陶瓷膜材料，该材料由 TiO_6 八面体相互连接形成容纳 Li^+ 和 La^{3+} 的立方笼，其中 La^{3+} 作为支撑柱稳定晶体结构。在电场驱动下，该无机陶瓷膜体现出了高锂离子通量， Li/Mg 选择性大于 4.5×10^6 ，从富集溶液中直接得到了纯度为 99.94% 的磷酸锂。成本核算显示，从海水中富集 1kg 锂所需的总电量仅为 76.34kW·h，按美国电价 0.065 美元/kW·h 计算，消耗电费仅有 5.0 美元。并且连续性实验证明，在维持高 Li/Mg 选择性基础上，LLTO 膜可以连续使用超过 2000 小时。

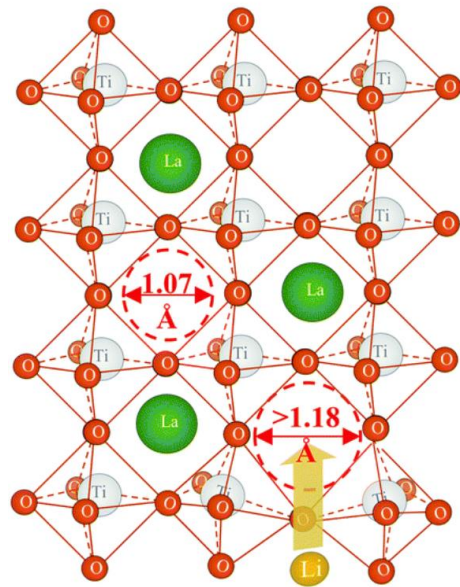


图 19 锂离子在 LLTO 晶格中的渗流图^[72]

Fig. 19 Diagram of the percolation of lithium ions in the LLTO lattice^[72]

实验表明，无机陶瓷膜具有较高的锂渗透速率，并且可以实现锂离子和其他干扰离子之间的有效分离。尽管成本核算上目前仅能计算直接耗电成本，在工业化进程中的其他资本和运营费用仍无法预估，仍需要严格的经济分析，但无机陶瓷膜提锂已经表现出了低能耗的优点。无机膜分离技术是基于有机膜分离，对生产应用提出的更高要求的分离方式。其未引入有机杂质或其他影响离子纯度的物质，具有清洁、环境友好的特征，所以其应用前景十分广阔，尤其近年来锂行业对高纯度、高质量的原料碳酸锂需求日益增加，使得绿色、低能耗的无机陶瓷膜在海水/卤水提锂中具有广泛的应用前景。

4 总结与展望

近年来，锂已成为绿色能源存储系统的重要组成部分。在过去的几十年中，锂电池（LIB）、混合动力汽车电池、储能网格系统和相关工业制造过程中锂的利用呈指数级增长，引起了国际社会的重点关注。从卤水中提取锂的现有技术方法主要存在以下缺点：过度使用化学药品、能耗高、效率低、成本高以及环境污染。目前，国内已经投产的公司如蓝科锂业、中信国安、东台锂资源、五矿盐湖、锦泰锂业、兴华锂业等采用煅烧、萃取、吸附等方法成本均在 3-4 万之间，而恒信融公司采用 NF 膜分离技术在卤水提锂，可将成本控制在 2 万到 3 万之间。

NF 膜分离技术在卤水提锂中体现出运行成本

低、分离效率高、选择性和渗透性极佳、环保等优点,受到了学术界的广泛关注,并且在青海省盐湖卤水提锂中已经得到了工业应用。但是,目前使用的聚合物膜分离体系仍存在膜溶损、膜污染、通量低和环保问题的挑战。NF膜提锂技术的发展应专注于优化膜的稳定结构和提高锂离子通量,同时要提高对单价/二价离子的选择性的要求,从而实现高镁锂比盐湖提锂的低成本、高效率的绿色开采过程。因此,新型NF膜技术的研究主要集中在改善膜的结构稳定性、锂选择性和锂通量方面。在工业化推广应用方面,新型NF膜技术应对自身发展提出更严苛的要求,才能适应锂行业的需求。

无机纳米陶瓷膜具有耐高温、刚性及机械强度高,孔径均匀、孔径分布范围窄、寿命长等众多优点。由于NASICON型晶体结构和钙钛矿型晶体结构对锂离子均有良好的渗透通量和选择性,已经成为无机陶瓷膜法提锂的研究重点,并且可以解决聚合物膜通量低、有机膜损耗等问题,直接成本核算上也体现了低能耗的优点。但因无机膜提锂研究起步晚,目前仅停留在实验室机理研究阶段,实际应用的实例匮乏,在发展生产上还需要进一步的研究。综合膜法提锂技术、成本优势,以及未来锂行业的发展需求,无机纳米陶瓷膜法提锂将成为提锂行业未来的发展趋势。

参考文献:

- [1] 雪晶, 胡山鹰. 我国锂工业现状及前景分析[J]. 化工进展. 2011(04): 97-102.
Xue J, Hu S Y. Current Situation and Prospect Analysis of Lithium Industry in China [J]. Chemical Industry Progress, 2011(04): 97-102. (in Chinese)
- [2] Liu J, Zhao K, Yu M, et al. Effect of surface abrasion on pitting corrosion of Al-Li alloy[J]. Corrosion Science. 2018, 138(JUL.): 75-84.
- [3] Hallmann L, Ulmer P, Kern M. Effect of microstructure on the mechanical properties of lithium disilicate glass-ceramics[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2018: 355-370.
- [4] Manthiram A. An Outlook on Lithium Ion Battery Technology[J]. ACS Central Science. 2017, 3: 1063-1069.
- [5] Hu F, Song T. Application of functionalized ether in lithium ion batteries[J]. RSC Advances. 2017, 7(85): 54203-54212.
- [6] Hyungyeon, Cha, Yoonji, et al. Lithium-Ion Batteries: Flexible 3D Interlocking Lithium-Ion Batteries[J]. Advanced Energy Materials. 2017, 8(10): 1801917.
- [7] Nowak S, Winter M. Elemental Analysis of Lithium Ion Batteries[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. 2017, 32(10): 1833-1847.
- [8] 李法强. 世界锂资源提取技术述评与碳酸锂产业现状及发展趋势[J]. 世界有色金属. 2015(5): 17-23.
Li F Q. Review on Extraction Technology of Lithium Resources in the World and Present Situation and Development Trend of Lithium Carbonate Industry[J]. World Nonferrous Metals. 2015(5): 17-23. (in Chinese)
- [9] Martin G, Rentsch L, H Ck M, et al. Lithium Market Research – Global Supply, Future Demand and Price Development[J]. Energy Storage Materials. 2016: S509519304.
- [10] Li X, Mo Y, Qing W, et al. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review[J]. Journal of Membrane Science. 2019, 591: 117317.
- [11] 李康, 王建平. 中国锂资源开发利用现状及对策建议[J]. 资源与产业. 2016, 18(1): 82-86.
Li K, Wang J P. Development and utilization of lithium resources in China [J]. Resources & Industries, 2016, 18(1): 82-86. (in Chinese)
- [12] He X, Kaur S, Kosteci R. Mining Lithium from Seawater[J]. Joule. 2020, 4(7): 1357-1358.
- [13] Zhang F, Yang S, Du Y, et al. A low-cost anodic catalyst of transition metal oxides for lithium extraction from seawater[J]. Chemical Communications. 2020, 56: 1-4.
- [14] Xu P, Hong J, Qian X, et al. Materials for lithium recovery from salt lake brine[J]. Journal of Materials Science. 2020, 56: 16-63.
- [15] 余疆江, 郑绵平, 伍倩. 富锂盐湖提锂工艺研究进展[J]. 化工进展. 2013, 32(1): 13-21.
Yu J J, Zheng M P, Wu Q. Research progress of lithium extraction process from lithium-rich salt lake [J]. Chemical Industry Progress, 2013, 32(1): 13-21. (in Chinese)
- [16] Zhang Y, Hu Y, Wang L, et al. Systematic review

- of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches[J]. *Minerals Engineering*. 2019, 139: 105868.
- [17] 卞贞, 伍倩, 卜令忠, 等. 国内外盐湖锂资源开发利用进展[J]. *中国盐业*. 2015, 24(253): 44-49.
Nie Z, Wu Q, Bu L Z, et al. Development and utilization of lithium resources in salt lakes at home and abroad [J]. *China Salt Industry*. 2015, 24(253): 44-49. (in Chinese)
- [18] 杨荣金, 李彦武, 田海燕. 青海盐湖锂资源开发的环境影响分析及对策研究[J]. *环境与可持续发展*. 2014, 39(2): 91-94.
Yang R J, Li Y W, Tian H Y. Environmental Impact Analysis and Countermeasures of Lithium Resources Development in Qinghai Salt Lake [J]. *Environment and Sustainable Development*, 2014, 39(2): 91-94. (in Chinese)
- [19] 刘东帆, 孙淑英, 于建国. 盐湖卤水提锂技术研究与发展[J]. *化工学报*. 2017, 69(1): 141-155.
Liu D F, Sun S Y, Yu J G. Research and development of lithium extraction technology from salt lake brine[J]. *CIESC Journal*. 2017, 69(1): 141-155. (in Chinese)
- [20] Song J F, Nghiem L D, Li X M, et al. Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges, and future outlook[J]. *Environmental Science Water Research & Technology*. 2017, 3(4): 593-597.
- [21] 卞贞, 卜令忠, 王云生, 等. 盐湖卤水资源锂镁分离的工艺技术[J]. *无机盐工业*. 2013, 45(5): 1-4.
Nie Z, Bu L Z, Wang Y S et al. Industrial technology for separation of lithium from magnesium rich salt lake brines [J]. *Inorganic Chemicals Industry*. 2013, 45(5): 1-4. (in Chinese)
- [22] Sun Y, Wang Q, Wang Y, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine[J]. *Separation and Purification Technology*. 2021, 256: 117807.
- [23] Guo, X Y, Shao F, et al. Highly Efficient Separation of Magnesium and Lithium and High Utilization of Magnesium from Salt Lake Brine by a Reaction Coupled - Coup Technology[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018, 57(19): 6618-6626.
- [24] 付焯, 钟辉. 沉淀法分离高镁锂比盐湖卤水的研究现状[J]. *矿产综合利用*. 2010(2): 30-33.
Fu Y, Zhong H. Research status of separation of salt lake brine with high Mg/Li ratio by precipitation method [J]. *Comprehensive Utilization of Mineral Resources*, 2010(2): 30-33. (in Chinese)
- [25] Xu X, Chen Y M, Wan P Y, et al. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves[J]. *Progress in Materials Science*. 2016, 84: 276-313.
- [26] 毛新宇. 吸附法盐湖卤水提锂的技术探究[J]. *化工管理*. 2015(24): 96-97.
Mao X Y. Study on the technology of lithium extraction from salt lake brine by adsorption method [J]. *Chemical Industry Management*, 2015(24): 96-97. (in Chinese)
- [27] Li X W, Chao Y H, Chen L L, et al. Taming wettability of lithium ion sieve via different TiO₂ precursors for effective Li recovery from aqueous lithium resources - ScienceDirect[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 392: 1-34.
- [28] Li X, Chen L, Chao Y, et al. Amorphous TiO₂ rived Large Capacity Lithium Ion Sieve for Lithium Recovery[J]. *Chemical Engineering & Technology*. 2020, 43(9): 1784-1791.
- [29] 王卫东, 曹茜. 国内盐湖卤水提取碳酸锂生产工艺及现状[J]. *盐湖研究*. 2010, 18(4): 52-61.
Wang W D, Cao Q. Production Process and Current Situation of Lithium Carbonate Extraction from Salt Lake Brine in China[J]. *Salt Lake Research*, 2010, 18(4): 52-61. (in Chinese)
- [30] Hanada T, Goto M. Synergistic Deep Eutectic Solvents for Lithium Extraction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021, 9(5): 2152-2160.
- [31] Shi D, Cui B, Li L J, et al. Removal of calcium and magnesium from lithium concentrated solution by solvent extraction method using D2EHPA[J]. *Desalination*. 2020, 479: 114306.
- [32] Lu J, Qin Y, Zhang Q, et al. Multilayered ion-imprinted membranes with high selectivity towards Li⁺ based on the synergistic effect of 12-crown-4 and polyether sulfone[J]. *Applied*

Surface Science. 2017: S1052463491.

- [33] Sun D, Meng M, Qiao Y, et al. Synthesis of Ion Imprinted Nanocomposite Membranes for Selective Adsorption of Lithium[J]. Separation and Purification Technology. 2017: S1557627144.
- [34] Zhu G, Wang P, Qi P, et al. Adsorption and desorption properties of Li^+ on PVC- $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ lithium ion-sieve membrane[J]. Chemical Engineering Journal. 2014, 235: 340-348.
- [35] Ji Z Y, Yuan J S, Guo X F, et al. A Preliminary Study on Preparation of Lithium Ion-Sieve Flat Sheet Membrane[J]. Applied Mechanics & Materials. 2012, 161: 144-147.
- [36] Sun D, Meng M, Lu Y, et al. Porous nanocomposite membranes based on functional GO with selective function for lithium adsorption[J]. New Journal of Chemistry. 2018: 10-1039.
- [37] Sun D, Meng M, Qiao Y, et al. Synthesis of Ion Imprinted Nanocomposite Membranes for Selective Adsorption of Lithium[J]. Separation and Purification Technology. 2017: S1557627144.
- [38] Cheng Q, Zhang Y Z, Zheng X D, et al. High specific surface crown ether modified chitosan nanofiber membrane by low-temperature phase separation for efficient selective adsorption of lithium - ScienceDirect[J]. Separation and Purification Technology. 2021, 262(6):118312.
- [39] Xing L, Song J, Li Z, et al. Solvent stable nanoporous poly (ethylene-co-vinyl alcohol) barrier membranes for liquid-liquid extraction of lithium from a salt lake brine[J]. Journal of Membrane Science. 2016, 520: 596-606.
- [40] Cui L, Jiang K, Wang J, et al. Role of Ionic Liquids in the Efficient Transfer of Lithium by Cyanex 923 in Solvent Extraction System[J]. AIChE Journal. 2019, 65(15): 16606.
- [41] Song J, Li X M, Zhang Y, et al. Hydrophilic nanoporous ion-exchange membranes as a stabilizing barrier for liquid-liquid membrane extraction of lithium ions[J]. Journal of Membrane Science. 2014, 471: 372-380.
- [42] Swain, Basudev. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology. 2016, 91(10):2549-2562.
- [43] Zante G, Boltoeva M, Masmoudi A, et al. Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane[J]. Journal of Fluorine Chemistry. 2020, 236: 109593.
- [44] Bansal B, Chen X D, Hossain M M. Transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene[J]. Chemical Engineering and Processing. 2005, 44(12): 1327-1336.
- [45] Zhang C, Mu Y, Zhao S, et al. Lithium extraction from synthetic brine with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio using the polymer inclusion membrane[J]. Desalination. 2020, 496: 114710.
- [46] Zante G, Boltoeva M, Masmoudi A, et al. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes[J]. Journal of Membrane Science. 2019, 580: 62-76.
- [47] Zante G, Boltoeva M, Masmoudi A, et al. Highly selective transport of lithium across a supported liquid membrane[J]. Journal of Fluorine Chemistry. 2020, 236: 109593.
- [48] Xu T. Ion exchange membranes: State of their development and perspective[J]. Journal of Membrane Science. 2005, 263(1-2): 1-29.
- [49] Liu X, Chen X, He L, et al. Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis[J]. Desalination. 2015, 376: 35-40.
- [50] Samuel, Bunani, Kazuharu, et al. Application of bipolar membrane electrodialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions[J]. Desalination. 2017, 424: 37-44.
- [51] Bi Q, Zhang Z, Zhao C, et al. Study on the recovery of lithium from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio brine by nanofiltration[J]. Water Science and Technology. 2014, 70(10): 1690-1694.
- [52] Sun S, Cai L, Nie X, et al. Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane[J]. Journal of Water Process Engineering. 2015, 7: 210-217.
- [53] Wen X, Ma P, Zhu C, et al. Preliminary study on

- recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration[J]. *Separation & Purification Technology*. 2006, 49(3): 230-236.
- [54] Roy Y, Warsinger D M, Lienhard J H. Effect of temperature on ion transport in nanofiltration membranes: Diffusion, convection and electromigration[J]. *Desalination*. 2017, 420: 241-257.
- [55] Li X H, Zhang C J, Zhang S N, et al. Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation[J]. *Desalination*. 2015, 369: 26-36.
- [56] Wu H, Lin Y, Feng W, et al. A novel nanofiltration membrane with [MimAP][Tf2N] ionic liquid for utilization of lithium from brines with high Mg^{2+}/Li^{+} ratio[J]. *Journal of Membrane Science*. 2020, 603: 117997.
- [57] Yang Z, Fang W, Wang Z, et al. Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective Mg^{2+}/Li^{+} separation[J]. *Journal of Membrane Science*. 2020, 620: 118862.
- [58] Xu P, Wang W, Qian X, et al. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li^{+} and Mg^{2+} from brine with high Mg^{2+}/Li^{+} ratio[J]. *Desalination*. 2019, 449: 57-68.
- [59] Zhao Z, Liu G, Jia H, et al. Sandwiched liquid-membrane electrodialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high Mg/Li ratio[J]. *Journal of Membrane Science*. 2019, 596: 117685.
- [60] 张海珍, 丁浩, 许振良. 面向盐湖卤水和海水的锂资源膜法提锂现状与进展[J]. *水处理技术*. 2017, 43(12): 1-7.
Zhang H Z, Ding H, Xu Z L. Current status and progress of lithium extraction from salt lake brine and sea water by membrane [J]. *Water Treatment Technology*, 2017, 43(12): 1-7. (in Chinese)
- [61] 马培华, 邓小川, 温现民. 从盐湖卤水中分离镁和浓缩锂的方法[Z]. CN, 2003.
Ma P H, Deng X C, Wen X M. Separation of magnesium and concentration of lithium from salt lake brine [Z]. CN, 2003. (in Chinese)
- [62] Li X, Mo Y, Qing W, et al. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review[J]. *Journal of Membrane Science*. 2019, 591: 117317.
- [63] Tsuru T. Nano/subnano-tuning of porous ceramic membranes for molecular separation[J]. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008, 46(3): 349-361.
- [64] Salimi M, Pirouzfard V. Synthesis of a novel nano-ceramic membrane for hydrogen separation and purification[J]. *Journal of the Australian Ceramic Society*. 2018, 54: 271-277.
- [65] Zhang G R, Jin W Q, Xu N P. Design and Fabrication of Ceramic Catalytic Membrane Reactors for Green Chemical Engineering Applications[J]. *Engineering*. 2018, 4(6): 848-860.
- [66] Jeong Y, Cho K, Kwon E E, et al. Evaluating the feasibility of pyrophyllite-based ceramic membranes for treating domestic wastewater in anaerobic ceramic membrane bioreactors[J]. *Chemical Engineering Journal*. 2017, 328: 567-573.
- [67] Li C, Sun W, Lu Z, et al. Ceramic nanocomposite membranes and membrane fouling: A review[J]. *Water Research*. 2020, 175: 115674.
- [68] Monchak M, Hupfer T, Senyshyn A, et al. Lithium Diffusion Pathway in $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP) Superionic Conductor[J]. *Inorganic Chemistry*. 2016: 2941-2945.
- [69] Safanama D, Adams S. High efficiency aqueous and hybrid lithium-air batteries enabled by $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ ceramic anode-protecting membranes[J]. *Journal of Power Sources*. 2017, 340: 294-301.
- [70] 杨晓婵. 日本原子能机构用导电 LATP 陶瓷作分离膜从海水中提取锂[J]. *现代材料动态*. 2014(12): 9-10.
Yang X C. Extraction of Lithium from Seawater Using Conductive LATP Ceramics as Separation Membrane by Japan Atomic Energy Agency [J]. *Modern Material Dynamics*. 2014(12): 9-10. (in Chinese)
- [71] Pfalzgraf D, Mutter D, Urban D F. Atomistic analysis of Li migration in $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (LATP) solid electrolytes[J]. *Solid State Ionics*,

2021, 359:115521.

- [72] Li Z, Li C, Liu X W, et al. Continuous Electrical Pumping Membrane Process for Seawater Lithium Mining[J]. Energy & Environmental Science. 2021, 14: 3152-3159.