

膜法盐湖提锂技术研发进展

邓子祺, 程荣, 石磊, 郑祥*

中国人民大学环境学院, 北京 100872

摘要 膜分离技术已成为中国主流盐湖提锂技术。以2023年发表在国际顶级期刊上的研究成果为基础,从膜改性、工艺参数优化和膜法组合工艺3个方面盘点了膜法盐湖提锂领域的研究进展。分析表明,膜改性研究主要围绕增强膜正电性以及渗透性展开,以克服trade-off效应为重要目标;工艺参数的优化有利于发挥高性能膜的分离潜力,亟待进一步深入研究;多级膜法耦合工艺能够实现超高纯度的Li⁺富集,是膜法盐湖提锂走向工业应用的重要途径。

关键词 盐湖卤水; Mg²⁺/Li⁺分离; 膜分离; 纳滤; 膜改性

锂是自然界中最轻的有色金属,具有比热容高、电化学活性高、导电性和延展性好等特点,被普遍誉为21世纪改变世界的“绿色能源金属”“白色石油”和“推动世界进步的重要能源元素”^[1]。美丽中国建设和“双碳”目标对加快规划建设新型能源体系提出新要求,而锂资源是支撑国家新能源战略的重要元素,被广泛应用于核能、储能、电动汽车、化工、航空航天和电子产品等行业^[2]。当前,全球80%的锂资源被最终应用于锂电池的制备,中国新能源汽车销量蝉联全球第一,且占全球新能源汽车市场的比例超过60%。随着新能源汽车和3C产品市场迅速扩大,全球对锂资源的需求激增^[3],锂资源开发利用对中国能源战略及生态文明建设具有重

要意义^[4]。

自然界中锂资源主要赋存于矿石和卤水中,其中卤水中储量可达总储量的80%。如图1所示,中国锂资源储量丰富,约占世界目前已经探明的锂资源储藏量的22.1%,其中85%储量来源于盐湖卤水。然而,中国盐湖卤水镁锂比较高,锂品位低,开发困难,且70%的锂依赖进口,存在严重的“卡脖子”风险,迫切需要通过提高中国自主锂资源开发提取能力与效率^[5]。

目前形成的主要提锂技术包括蒸发沉淀、溶剂萃取、吸附法、电化学法和膜分离法等(表1)。膜分离技术能够同时实现浓缩、分离、纯化及富集,且具有使用简单、易于操控、高效节能等特点,在盐湖

收稿日期:2024-01-10;修回日期:2024-02-19

基金项目:国家自然科学基金项目(52070192)

作者简介:邓子祺,博士研究生,研究方向为膜分离材料与工艺,电子信箱:542950760@qq.com;郑祥(通信作者),教授,研究方向为膜分离技术,电子信箱:zhengxiang@ruc.edu.cn

引用格式:邓子祺,程荣,石磊,等.膜法盐湖提锂技术研发进展[J].科技导报,2024,42(18):5-19;

doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2024.01.00064

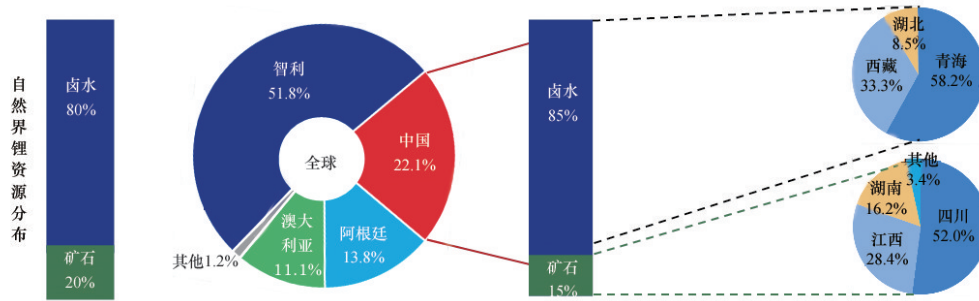


图1 全球及中国锂资源分布特征

表1 典型盐湖卤水提锂技术及其优缺点

提锂技术	优势	局限性
碳酸盐沉淀法	成本低、操作简单、能耗低、易放大	回收率低、生产周期长、废弃物多、占地面积大、耗时长、适用范围窄
铝酸盐沉淀法	回收率高、适合高镁锂比卤水	成本高、能耗高、危害性大
溶剂萃取	选择性高、适应性强、周期短、纯度高、处理规模大、可连续性强	萃取剂昂贵、设备要求高、损耗大、二次污染严重
吸附法	选择性高、能耗低、收率高、适用范围宽	流动性差、速率慢、寿命短、溶损率和成本高
电化学法	环境友好、工艺简单、速率快、纯度高、适用性和选择性强	能耗高、循环利用率低、操作难度较高、产物需二次处理
膜分离法	效率高、操作简单、绿色环保、无相变及二次污染小	膜污染、稳定性低
煅烧法	综合利用率高、工艺成熟	能耗大、环境污染大

卤水提锂领域受到普遍关注,用于除杂、镁锂分离、锂离子浓缩、纯化和富集,已成为盐湖卤水提锂工艺的重要组成部分之一。其中,单价/多价阳离子分离可通过纳滤技术(Nanofiltration, NF)和电渗析技术(Electrodialysis, ED)实现,Li⁺的浓缩则可采用正渗透技术(Forward Osmosis, FO)、反渗透技术(Reverse Osmosis, RO)和膜蒸馏技术(Membrane Distillation, MD)^[6]。在实际应用中膜法往往与其他工艺耦合,以适应不同的卤水特征,提高提锂的效率。

于2024年6月在Web of Science核心合集数据库检索盐湖提锂(检索策略①)和膜法盐湖提锂(检索策略②)的相关文献,并经过人工判读筛选,获得其近15年以来发文分布情况(图2)。由图2可知,近年来盐湖提锂及膜法盐湖提锂相关研究呈现快速增长趋势,其中膜法在所有盐湖提锂研究中所占

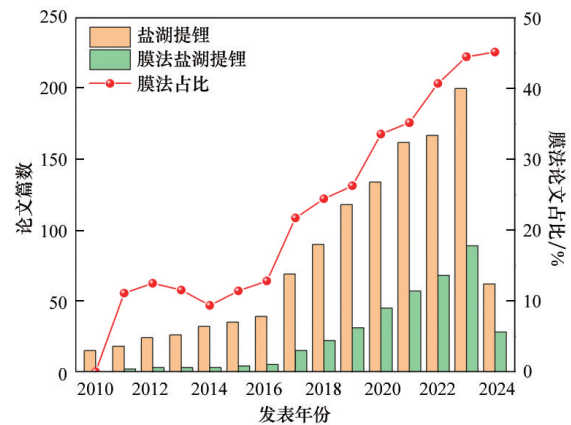


图2 膜法盐湖提锂研究SCI论文年代分布

比例整体呈上升趋势,2023年这一比例已达44.5%,为历年最高。可见膜法盐湖提锂已成为盐湖提锂领域研究热点并处于高速发展阶段。

检索策略具体包括以下2个方面。检索策略①:((salt* OR saline OR Brine)near/2(lake*))and (Lithium or Li) and (separate* or extract* or adsorpt*);检索策略②:((salt* OR saline OR Brine)near/2(lake*))and (Lithium or Li) and (separate* or extract* or adsorpt*) and membrane*。

2023年约有20多个国家在膜法盐湖提锂领域发表SCI论文,其中发文量前十的国家分别是中国、美国、印度、南非、澳大利亚、法国、德国、俄罗斯、新加坡和阿联酋。如图3所示,中国在该主题的研究中占有绝对优势,其发文量约占全部论文数量的71%。

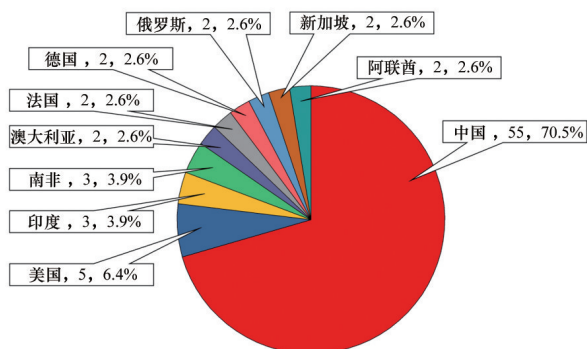


图3 2023年膜法盐湖提锂研究SCI论文的国家(地区)分布、发文量及占比

尽管膜法在盐湖提锂领域有着广阔的应用前景,但仍然存在膜污染、稳定性差以及离子选择性不足等问题,亟待技术与工艺上的创新和优化^[7-8]。本文基于近两年发表在国际顶级学术期刊或具有重大影响力的研究成果,结合新闻报道,回顾2023和2024年膜法盐湖提锂领域的重要研究进展。

1 膜表面改性

膜表面改性具有清洁、节能等特点,常被用于调控膜微观结构,进而实现抗污性能、分离性能等的优化提升。通过表面涂层、接枝和各种处理技术,可实现对膜电荷、膜通量的调控,增强锂分离性能。常用的膜表面改性方法包括膜涂层、表面接枝、交联、电沉积和层层自组装等。基于尺寸排阻

效应,可通过交联增加膜的致密度,以提高一、二价阳离子选择性,但同时也会增加能耗。更多的研究通过表面改性增强膜的正电性,并保持膜结构的疏松性,从而克服 trade-off 效应,实现膜分离选择性与渗透性同时提高。

1.1 磺化PEEK膜涂层促进锂萃取传质

膜萃取(Membrane Extraction, ME)是一种从高镁/锂比的盐湖卤水中高效分离锂的有前途的技术,但其面临着抗有机溶剂膜和高离子扩散阻力的挑战。中国科学院上海高等研究院膜材料与分离工程技术实验室Li Wei团队在前期工作中开发了由疏水-亲水嵌段共聚物(如聚乙烯-共乙醇)(Ethylene-co-vinyl alcohol, EVAL)和半结晶聚醚醚酮(Poly ether ether ketone, PEEK)制成的高耐溶剂膜,可有效分离锂离子,然而锂萃取通量仍需提升^[9-10]。该团队进一步在PEEK膜上涂覆了磺化PEEK(SPEEK)层,有效地将锂萃取通量提高了154%。如图4^[10]所示,SPEEK涂层的存在阻碍了有机相渗透到膜孔中,使得 $\text{Li}^+(\text{H}_2\text{O})_4$ 的扩散系数大于 $\text{LiFeCl}_4 \cdot 2\text{TBP}$,进而提升了锂离子通量。该研究通过防止有机相的渗透来改善PEEK膜的传质性能,为膜萃取走向实际应用提供了助力。

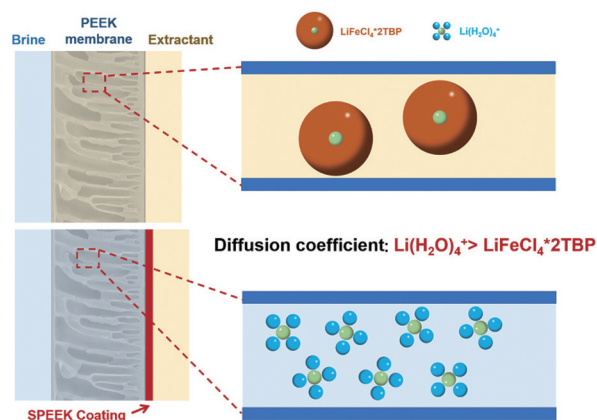


图4 SPEEK涂层提高 Li^+ 萃取通量的示意

1.2 接枝改性制备正电纳滤膜

纳滤作为一种膜分离技术,具有驱动压力低、渗透性好、能耗低、孔径小($<2\text{ nm}$)等特点。在孔径筛选和Donnan斥力的综合影响下,NF膜仅在压

力驱动下可实现混合溶液中多价/单价盐离子的分离。传统的纳滤膜表面在界面聚合中由于未反应的氯酸水解形成羧基而带负电荷。这种结果不利于正电荷离子的分离,甚至会使沉积在纳滤膜表面的 Ca^{2+} 在长时间纳滤过程中降低膜的分离效率和稳定性。为了解决上述问题,一些研究者开始关注通过在聚酰胺(Polyamide, PA)分离层中引入大量

的氨基来制备带正电荷的纳滤膜。中国海洋大学化学化工学院的朱桂茹团队^[11]将聚乙烯亚胺(PEI)接枝到原始 NF 膜的活性层上,提高了膜的密度,降低了膜表面的电负性(图 5)^[11]。改性纳滤膜对 Mg^{2+} 的去除率可达 97.2%, Li^+ 的纯度可达 63%, 分离系数 $S_{\text{Li}, \text{Mg}}$ 达到 33.6, 且具有可观的通量。

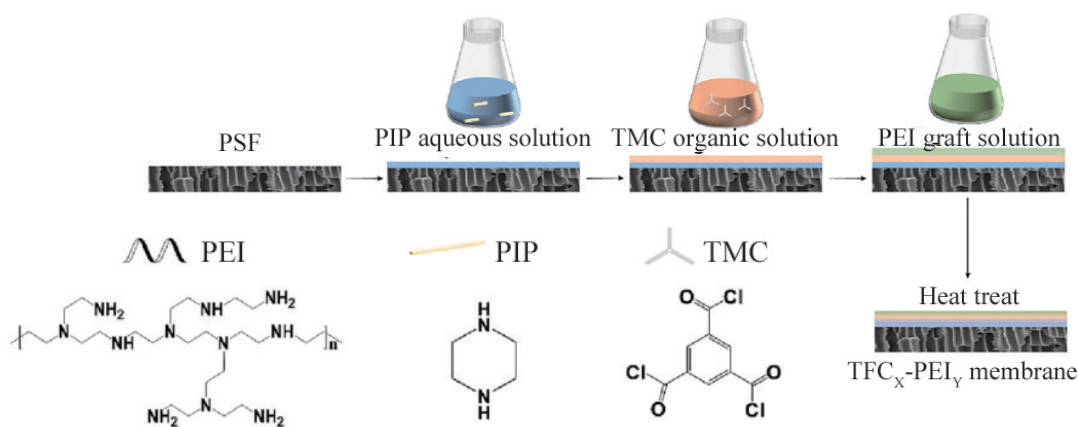


图5 PEI接枝于原TFC膜表面工艺示意

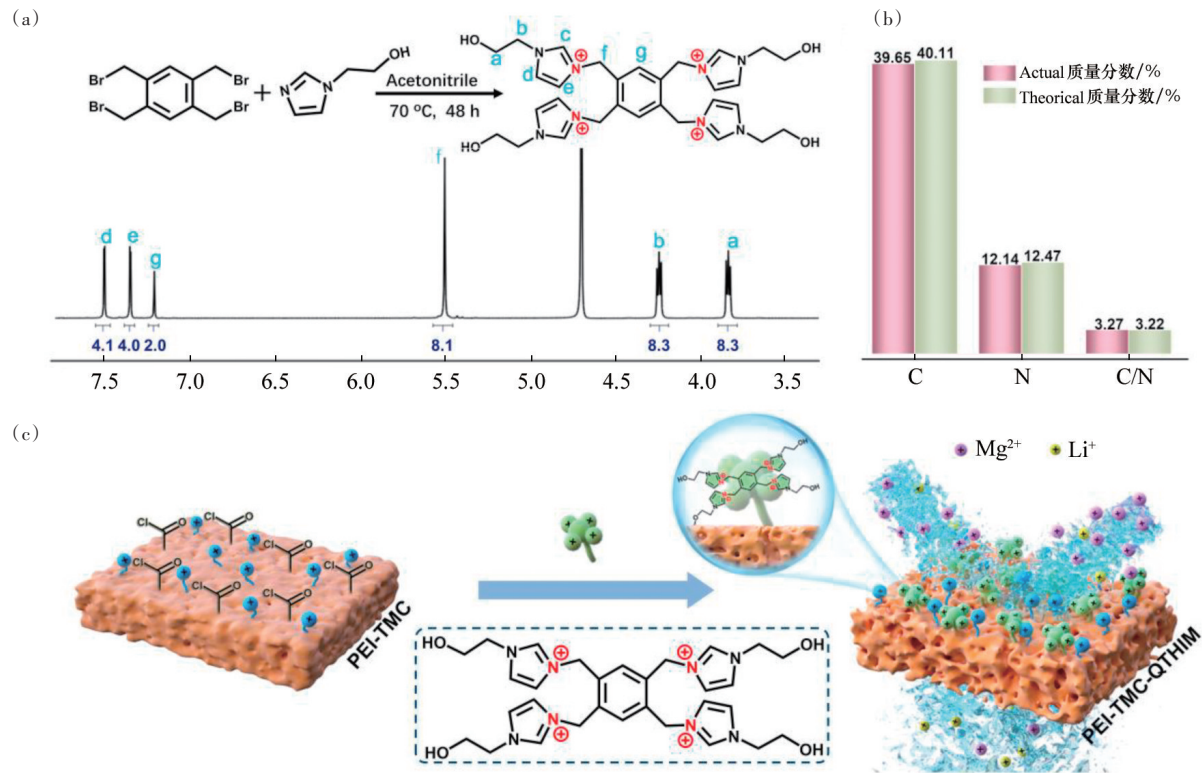
1.3 表面改性纳滤膜兼具高通量及分离性能

为制备可用于 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离的高性能带正电纳滤膜, 各类纳米材料掺杂以及电解质表面改性等方法已被广泛应用。然而, 这些电解质中的大多数是带有单正电荷或双正电荷的季铵盐, 不足以调和 Donnan 排斥和尺寸筛分。设计含有多个官能团和正电荷的新单体进行表面改性或许可以缓解这些问题, 这种方法可以更有效地增强纳滤膜的正电荷, 有望制备出高渗透性的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离膜。华中科技大学化学与化工学院赵强团队^[12]设计合成了一种新的单体, 季铵化四羟基乙基咪唑鎓(Quaternized tetrahydroxyethyl imidazolium, QTHIM)。由图 6^[12]可知, 与以往研究中在每个分子中含有单电荷或双电荷的电解质单体不同, QTHIM 单体含有四重咪唑和羟基, 其通过“羟基-酰基”缩合作用锚定在聚乙烯亚胺-均苯三甲酰氯(Polyethylenimine-trimesoyl chloride, PEI-TMC)膜上, 赋予原始 PEI-TMC 膜正电荷和松散结构。与 PEI-TMC 对照膜相

比, PEI-TMC-QTHIM 的透水性高出约 6 倍, 且无明显的脱盐率下降现象。

类似地, 该研究团队利用铈盐对纳滤膜进行改性, 制备出具有高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离性能的铈-聚酰胺膜(M-SOH)^[13]。由于铈盐改性, 聚酰胺膜的正电荷和松散结构都得到了增强, 导致渗透性提高了约 4.3 倍(图 7^[13])。改性膜的透水性($\sim 26.4 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)在最新膜中属于顶级水准, 在分离高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 比例进料(~ 103)时具有良好的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 选择性(~ 11)。此外, 改性膜在一个月的连续运行中表现出良好的稳定性。

工业分离膜通常在横流条件下运行, 其性能稳定性对实际应用至关重要。改性 M-SOH 膜具有疏松的结构, 而疏松膜易发生结构压实, 在较高压力或延长时间内通量下降^[14]。研究验证了 M-SOH 的稳定性, 当操作压力在 2~7 bar 上下循环时, M-SOH 的通量和 MgCl_2 截留率均表现出良好的再现性, 表明 M-SOH 膜具有良好的抗压稳定性和操作



(a) QTHIM分子的 ^1H NMR 光谱(在 D_2O 中);(b) 有机元素分析;(c) 通过表面改性制备
图 6 PEI-TMC-QTHIM膜的示意

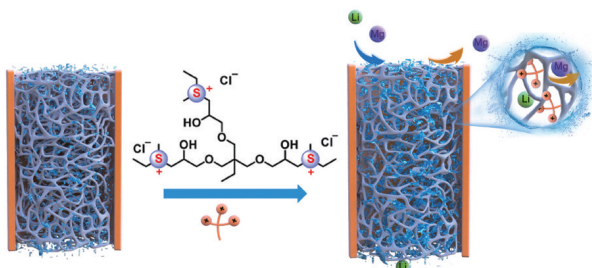


图 7 铈盐改性 PEI-TMC 膜示意

时间稳定性。与最近报道的尖端聚合物膜相比, M-SOH 膜具有优异的渗透性和良好的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 选择性。

2 膜基体改性

与上述方法相比,通过修饰底物制备具有高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离选择性的纳滤膜报道较少。然而,作为复合纳滤膜的重要组成部分,底物性质的细微

变化可能会引起纳滤膜性能的剧烈变化,这对于提高纳滤膜的 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离选择性具有非常大的潜力。基体改性可大致分为共混掺杂和共聚改性两类,以大自然为灵感来源的仿生改性研究也大放异彩。由相转化法制备的超滤基膜表面孔道结构不均匀且孔隙率较低,在基膜上添加亲水中间层来调节 NF 膜的孔径也是一种非常有效的改善 NF 膜性能的方法。

2.1 共混改性

近年来,共混掺杂得到广泛关注,这种方法是将功能材料(纳米材料、聚合物、小分子物质等)掺入传统制膜材料,以调节带电性、亲水性、交联度和孔径大小等结构功能。改性在成膜过程中完成,不需要繁琐的后续处理步骤,很适合工业化生产。所制备的膜既具有传统膜的物理、化学和机械性能,又具备所添加的共混物功能,取长补短。

多面体低聚倍半硅氧烷(Polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS)是一种零维纳米颗粒,具有

笼状结构和优异的有机-无机相容性^[15]。新加坡国立大学化学与生物分子工程系的Zhang团队^[16]探索了8NH₂-POSS纳米笼用于设计Mg²⁺/Li⁺分离的正电荷PA膜。具体而言,8NH₂-POSS在PEI和TMC的界面聚合中用作双功能填料(图8)。它不仅在PA

层内创造了额外的水输送途径,而且还增强了表面的电正性。因此,最佳的POSS-PA膜在单溶质分离中对1 g/L MgCl₂的截除率为98.1%,纯水渗透率为12.0 L·m⁻²·h⁻¹·bar⁻¹,在混合溶质分离中,超低Li⁺/Mg²⁺质量比为1:150时,分离因子 $S_{Li,Mg}$ 为13.9。

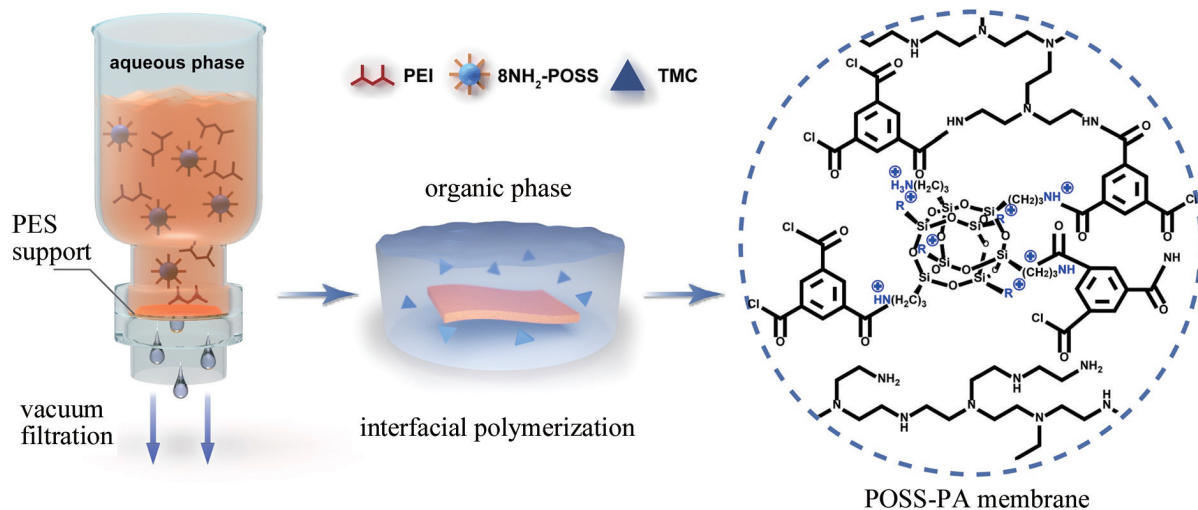


图8 POSS-PA膜的制备示意

以Nafion等离子交换膜(Ion exchange membranes, IEMs)为基础的电渗析(Electrodialysis, ED)在海水淡化和离子分离中得到了广泛的应用。但是,传统的IEMs对Li⁺的选择性不足难以满足工业锂萃取的要求。因此,设计和开发锂选择膜是非常重要的。华南师范大学的陈福明团队^[17]以聚偏氟乙烯-共六氟丙烯(PVDF-HFP)为柔性骨架,以Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃(LATP)为材料制备柔性LATP/PVDFHFP复合膜(LATP/PVDF-HFP composite membrane, FLCM)。与商用阳离子交换膜(Cation-exchange membrane, CEM)相比,FLCM在电渗析驱动的锂提取装置中表现出优异的锂离子选择性(图9)。在1.5 V下,厚度~65 μm的FLCM-2对Li⁺/Na⁺和Li⁺/Ca²⁺的选择性分别是CEM的1198.291倍和130.191倍, Li⁺/Ca²⁺和Li⁺/Mg²⁺的选择性分别高达8424.706和853.395。这一具有Li⁺选择性的柔性FLCM膜在锂提取中有广阔的应用前景,有助于解决锂短缺问题。

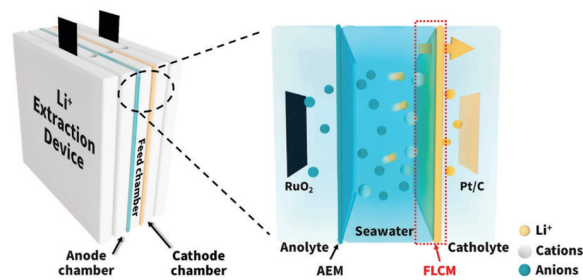


图9 电催化驱动的锂离子萃取装置的结构示意

2.2 共聚改性

纳滤膜通常由基底层和薄聚酰胺层组成,膜的分离子性能主要由聚酰胺膜决定。这一层主要是由胺和酰氯单体之间的界面聚合(Interfacial polymerization, IP)形成的,过量的-COCl基团可以被水解成羧基,为膜提供负电荷^[18]。因此,在IP过程中,TMC和IPC的结合有望改变总酰氯密度,从而调节聚酰胺NF膜的微观结构组成和宏观性能。神户大

学膜与膜技术研究中心的 Matsuyama 团队^[19]以聚烯丙胺(PAA)大分子为胺单体,与TMC和IPC单体完成IP反应,得到带正电的纳滤膜(图10)。与常用的胺类单体(如哌嗪和PEI)相比,含有大量伯胺($-NH_2$)的聚烯丙胺是一种很有前途的替代胺类单体,可以产生高正电荷的聚酰胺层。该研究比较了不同IPC摩尔掺杂比对IP过程的影响及其对聚酰胺层结构和表面性能的影响。最佳的NF膜IPC33具有99.3%的 $MgCl_2$ 截留率和 $9.3 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ 的高透水性,展现出极高的 Mg^{2+}/Li^+ 选择性($S_{Li,Mg}=117$)。

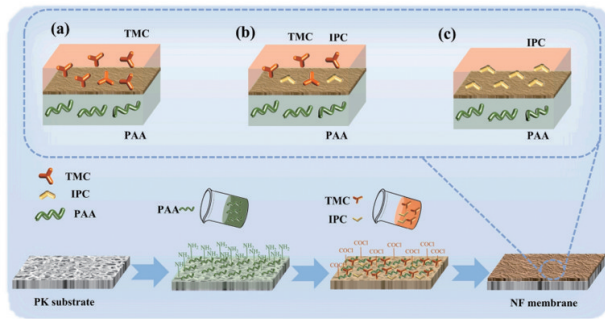


图10 界面聚合膜改性示意

对高价阳离子具有静电排斥效应的带正电膜可改善 Li^+/Mg^{2+} 分离性能,通常选择具有丰富胺基

的PEI作为构建带正电选择层的首选材料。然而,由PEI单体制备的NF膜虽然具有优异的分选性能,但由于过度交联结构,其透水性较低^[20]。近年来,研究者在聚酰胺选择层中引入无孔或多孔纳米颗粒以提高其渗透性^[21]。除纳米粒子外,具有特殊空腔结构的环状分子(如冠醚)最近也被引入到NF膜中,并作为传输通道进行传导^[22]。然而,大多数冠醚与膜基质的相互作用较弱。作为12-冠-4醚(12C4)的四氮杂类似物,1,4,7,10-四氮杂环十二烷(Cyclen)也具有特定的空腔结构,并且对 Li^+ 具有选择性配位性质。此外,Cyclen结构中丰富的仲胺基团可通过更稳定的共价键提供反应位点以结实固定膜基质中。天津大学Zhao团队^[23]以Cyclen为结构调节剂,PEI和TMC为反应单体,采用传统的IP工艺制备了精细调控的NF膜。

通过高斯程序计算静电势(ESP)、凝聚双描述子(CDD)和凝聚局部亲核指数(CLNI)确定了单体之间的反应位点。如图11(a)~(c)所示,Cyclen中的胺基表现出与PEI相似的反应性。图11(d)显示了TMC分子的酰氯基团与PEI和Cyclen分子的氨基通过IP过程生成的交联聚酰胺结构。Cyclen结构中丰富的仲胺基团可以通过共价键将反应位点牢固地固定在膜基质上。

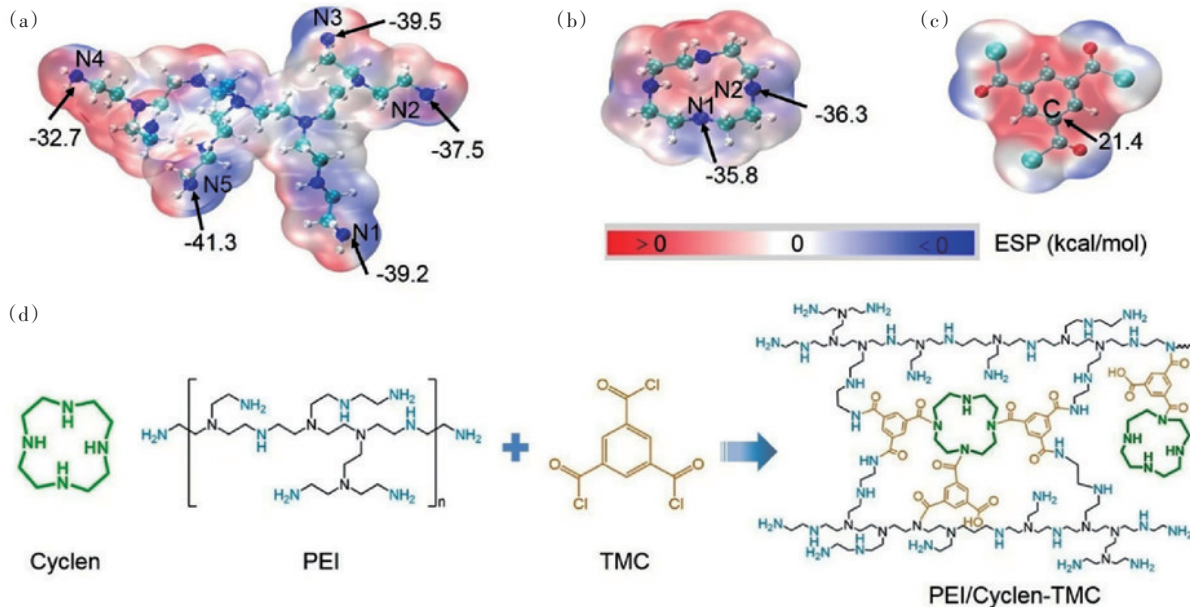


图11 (a)~(c)PEI、Cyclen和TMC的分子范德华面;(d)PEI、Cyclen和TMC分子反应生成的聚酰胺结构

PEI/Cyclen-TMC 复合膜优异的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离性能可归因于筛分效应和 Donnan 效应的综合作用。离子水化能和水化结构主要决定了粒径筛分作用力。密度泛函理论(DFT)计算表明, Cyclen 的模拟分子腔直径(0.38 nm)大于脱水后 Li^+ 的模拟分子腔直径(0.16 nm)。Cyclen 分子对 Li^+ 具有一定的亲和力, 吸附能为 -75.0 kJ/mol , 且 Cyclen 分子可以与 Li^+ 形成一定的络合。因此, 掺杂的 Cyclen 可以为 Li^+ 的运输提供一个专用通道。

2.3 仿生改性

生物膜具有高度选择性和高渗透率等合成高分子膜无法比拟的优势, 其中膜蛋白是生物膜功能的主要体现者, 可以形成离子通道、受体、离子泵等重要结构。值得注意的是, 纳米级蛋白质通道在离子选择性中起着至关重要的作用, 在极端受限的空间中, 短程力(如范德华力、配位键和氢键)的影响尤为显著^[24]。受生物离子通道的启发, 已经制造出具有可调表面电荷的人造纳米通道来模拟自然纳米通道的静电相互作用, 以控制离子传输。

有研究报道一系列高效的离子筛选 MOF(即 ZIF-7), 这些 MOF 具有基于冠状阳离子的可调节带电膜(图 12(b))^[25]。带负电荷的 ZIF-7 具有合适的空腔大小, 可以封装冠醚, 冠醚与阳离子结合成为带电的客体。这些客体可以灵活地调节 MOF 通道的电荷特性, 甚至可以通过一些三价阳离子使表

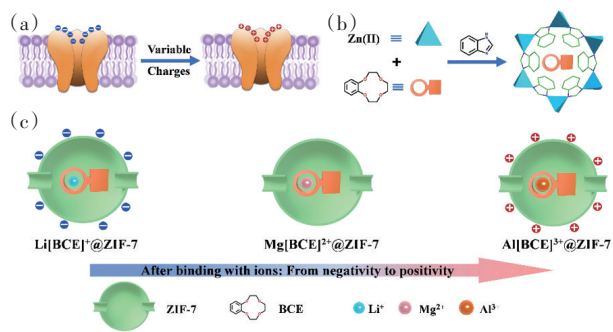


图 12 $\text{M}[\text{BCE}]^{m+}@ZIF-7$ ($\text{M}=\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}$) 的制备方案图解

面电荷由负向正倒转(图 12(c))。与带负电的通道相比, 带正电的通道相较于 Li^+ , 对 Mg^{2+} 提供了更强的静电斥力, 并使 Mg^{2+} 需要更高的进入能量。这种罕见的 MOF 通道电荷反转使 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的选择性从 25 提高到 125。

生物膜中无处不在的智能纳米通道可以响应外部刺激, 如光、热、pH 和氧化还原等, 以满足各种生命过程所需。这种在纳米密闭空间内的高效渗透性和可调选择性引起了研究者对于开发人工合成智能膜的广泛兴趣, 其中光响应膜具有绿色环保、非接触刺激和快速响应等优点, 因而受到越来越多的关注。共价有机骨架(Covalent organic frameworks, COFs)作为一种新兴的多孔晶体材料, 具有清晰、可调节和坚固的孔隙结构, 已成为纳米通道膜结构最有潜力的候选材料之一。

河北工业大学陈建新教授团队^[26]提出了一种仿生纳米通道调制(Biomimetic nanochannel modulation, BNM)策略, 通过在通道中引入带电的偶氮苯衍生物来构建智能 COF 膜。在不同波长的光下, COF 内壁接枝的光响应分子可以通过异构化调节通道的有效孔径和性质, 从而实现离子选择性的按需转换, 促进目标离子的富集(图 13^[26])。在不同波长的光下, 智能 COF 膜同时表现出较高的 K^+/Li^+ 选择性(17.9)和 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性(24.9), 在多种混合盐溶液中展现出优异的 Li^+ 富集能力, 为高效提取锂提供了新的可能性。

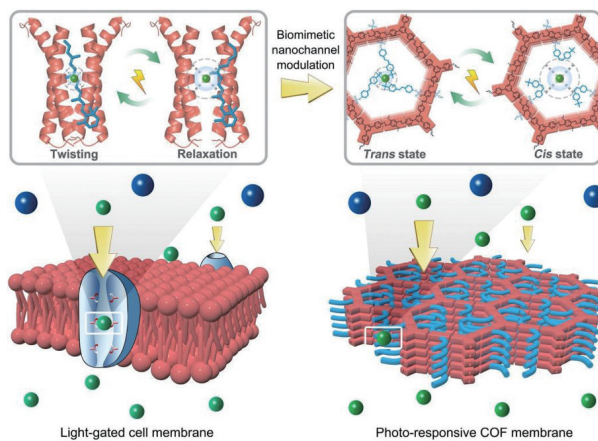


图 13 BNM 策略构建光响应 COF 膜

3 工艺参数优化

3.1 进料盐度和 pH 对纳滤膜离子选择性的影响

纳滤膜分离 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 受到越来越多的关注,然而大多数研究所使用的双阳离子(即 Li^+ 和 Mg^{2+})进料溶液不一定能反映出实际多组分盐湖卤水的传输动力学。传统聚酰胺纳滤膜的离子分离是通过空间、介电和 Donnan 排斥机制的组合实现的,其离子选择性和透水系数依赖于固有膜参数、进料组成、盐度和 pH 值等参数,但具体影响尚不明确。

美国麻省理工学院机械工程系的 Lienhard 团队^[27]采用实验和计算方法来分析 pH 值和进料盐度对纳滤分离 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的影响,并阐明关键的选择性机制(图 14^[27])。他们根据 3 个盐湖(智利 Salar de Atacama、中国柴达木湖和美国 Salton Sea)的卤水组成配制盐水溶液,记录了 5 个盐度和 2 个 pH 水平下共 750 次离子分离测量的数据。结果表明,在酸预处理给料溶液中(pH=2),聚酰胺膜的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性可提高 13 倍。这种选择性的增强归因于低溶液 pH 值下羧基和氨基电离产生的 Donnan 电位的放大。另一方面,当进料盐度从 10 g/L 增加到 250 g/L 时, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的选择性降低了 43%,这是由于离子对的形成和双电层重叠的缩小。该研究同时指出,如果使用具有适当 $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比的进料溶液, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因数可提高 80%,这揭示了阳离子-阴离子输运耦合和明显的介电选择性之间的潜在因果关系,有利于纳滤膜离子选择性的正确评估以及工业应用。

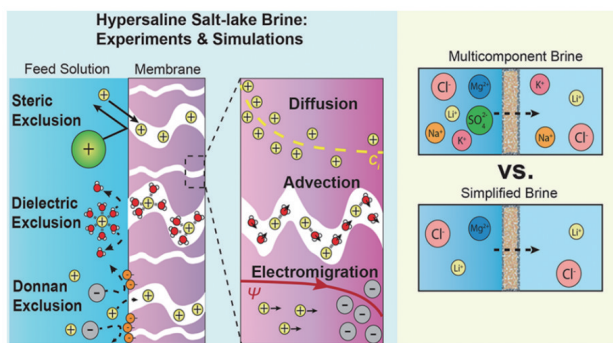


图 14 纳滤分离模拟盐湖卤水中 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的实验与模拟

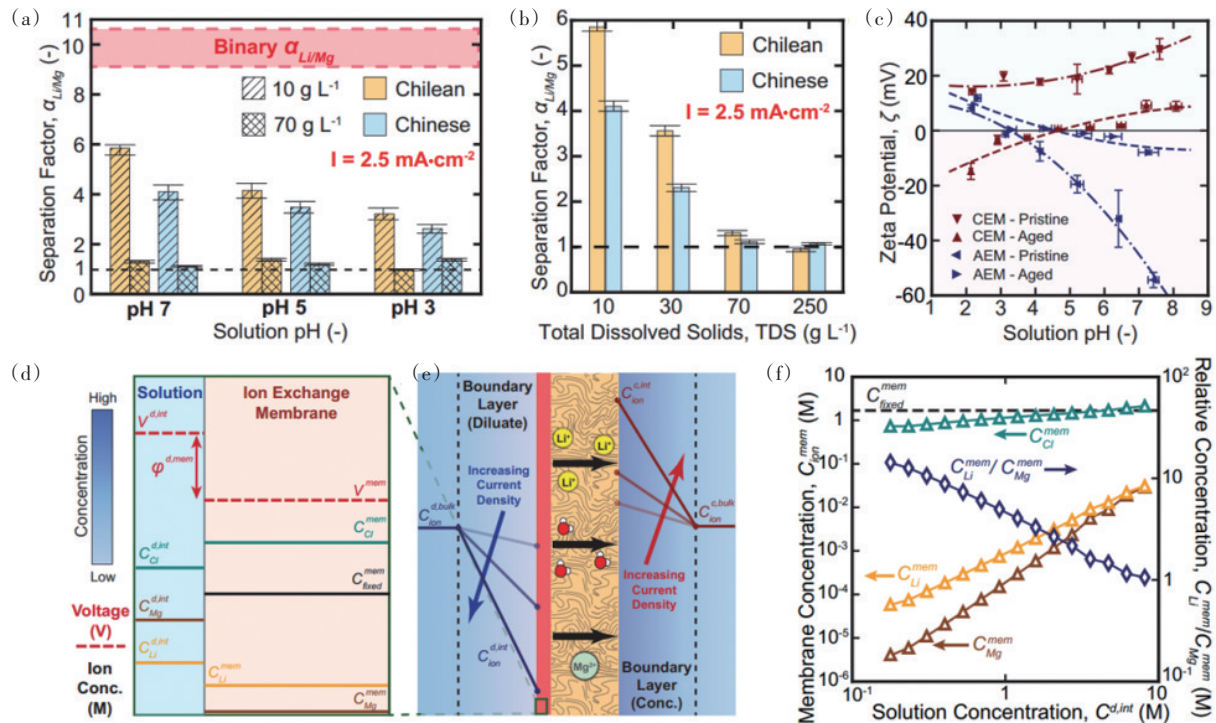
3.2 盐水-膜相互作用对电渗析的影响

盐湖提锂的蒸发技术加剧了淡水短缺和湿地破坏,并使生产周期延长^[3]。电渗析为连续锂提取提供了一种对环境无害的替代方案,并适用于可再生能源的使用。然而,盐湖卤水是高盐度的多组分混合物,复杂的盐水-膜相互作用的影响仍知之甚少。

麻省理工学院机械工程系的 Lienhard 团队^[28]量化了离子在复合离子交换膜上传输的动力学,并揭示了热力学效率和离子选择性对固有膜性质、施加的电流密度以及溶液组成、盐度和酸度的内在依赖性。他们使用跨越了 4 个饲料盐度、3 个 pH 水平和 5 个电流密度的 1250 个原始盐湖卤水测量值校准多离子传输模型,采用智利和中国的盐湖卤水以及文献中常用的二元阳离子溶液来评估分离因子。结果表明,由于忽略了 Na^+ 和 K^+ 的竞争效应,二元阳离子溶液将 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子高估了 3 倍。在盐湖成分的实验中, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子随着进料浓度和酸度的增加而衰减(图 15(a)和(b))。

在盐湖锂提取中,高盐水通常被酸预处理至 pH 为 3 或更低,以减轻碳酸盐和磷酸盐的结垢风险^[29]。然而,当与酸化盐湖卤水接触时,阳离子交换膜(CEM)的单价选择性与溶液 pH 呈递减的函数关系;当 pH 从 7 降低到 3 时,测得的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子下降了 41.7%。如图 15(c)所示,使用原始 CEM 和阳离子交换膜(AEM)的 Zeta 电位实验用于评估双电层特性,测量结果显示扩散层的界面电位降低了 37.9%,可能是由于在酸性条件下表面层的带电部分的去质子化削弱了 Donnan 排斥效应的结果。这与 Mg^{2+} 渗透增加 18% 和 Li^+ 、 Na^+ 和 K^+ 渗透减少 14% 相符,证实了 Donnan 排斥减弱是观察到的选择性降低的主要原因。

在高进料盐度下,选择性下降进一步加剧,智利和中国盐湖卤水的实验 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子分别从 10 g/L 时的 5.85 和 4.10 衰减到 250 g/L 时的 0.93 和 1.07。如图 15(f)所示,在溶液浓度为 10 g/L(0.35 eq/L)时,由于 Donnan 排斥,在分配的 Li^+ 和 Mg^{2+} 之间获得了 9.58 的摩尔分配比。作为单价离子,Donnan 排斥在影响 Na^+ 和 K^+ 相对于 Li^+ 的相对分配率方面是无效的。然而,对于 250 g/L 盐湖卤水,当进料



(a) 盐湖卤水的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子与溶液pH和(b) 进料浓度的关系;(c) 界面 ζ 电位与溶液pH和成分的函数关系;(d) 沿着溶液-膜界面的各个参数;(e) 稀释剂和浓缩电解质流的边界层内的耗尽区和浓缩区的示意;(f) Li^+ 、 Mg^{2+} 和 Cl^- 离子的浓度与外部溶液浓度的关系

图 15 盐水后处理对 IEM 选择性的影响

摩尔浓度超过 CEM 的电荷密度时,分配离子的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 摩尔比降至 1.45,这说明在高盐条件下,Donnan 排斥作用减弱^[30]。

在实验基础上,该研究还量化了上述因素对电渗析盐湖提锂工艺生产周期和土地占用面积的影响。结果表明,下一代 IEM 的某些关键进步可以显著提高 ED 的技术经济可行性。为了避免盐湖 (≥ 4.0 eq/L) 固有的选择性-效率权衡,在高盐条件下开发体积电荷密度为 5.0 eq/L 或更高的 IEM 可能会将土地面积的影响降低 2/3。使用 Na^+ 和 K^+ 排斥的 CEMs 时,标准化土地需求进一步降低了 95.3%,表明 Na^+ 和 K^+ 传输的控制是优化盐湖锂提取的最敏感变量。

4 基于膜法的组合工艺

4.1 改性 NF 膜耦合多级 S-ED

NF 和 S-ED 等膜工艺可去除大部分 Mg^{2+} ,但超

高 Li^+ 纯度通常需要多级 NF 工艺或多级 S-ED 工艺。为了获得工业应用的锂富集解决方案,研究人员还开发了多级 NF+RO+ED 或多级 S-ED+RO+ED 等耦合膜工艺,以降低 Mg/Li 质量比并富集 Li^+ 。目前,多级膜耦合工艺仍面临膜分离性能差、能耗大、过程不连续、占用空间大以及工艺复杂等诸多障碍。

哈尔滨工业大学化工与化学学院的邵路团队^[31]以贻贝为灵感,制备了具有特定性能和功能的没食子酸/聚乙烯亚胺组装膜(M-GA/PEI),该组装膜具有低膜面积电阻、高单价阳离子通量和高单/多价阳离子的热选择性等具有实际应用价值的优点。该团队进一步探索了高性能 M-GA/PEI 应用于多级耦合膜工艺(一级 NF+一级 S-ED+二级 S-ED)的可行性(图 16)^[32]。

对膜材料的表征发现,GA/PEI 选择层的存在使得 M-GA/PEI 的表面比原始 CEM 更加光滑,且具有更高的 Zeta 电位。实验结果表明,M-GA/PEI 在

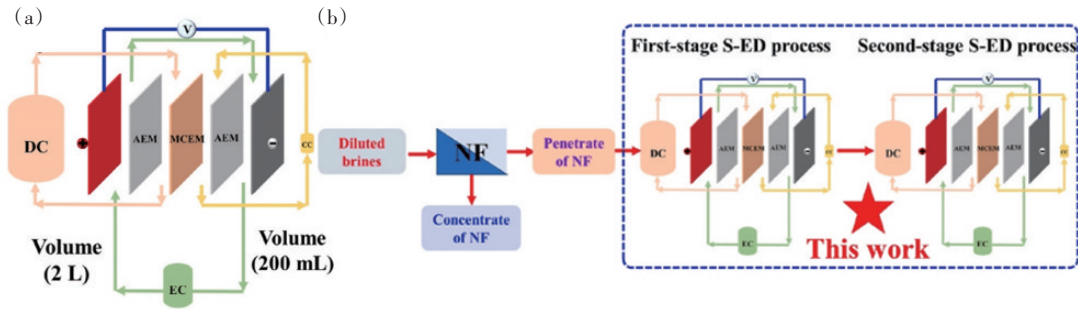


图 16 (a) 选择性电渗析结构示意图; (b) 多级耦合膜工艺示意(一级NF+一级S-ED+二级S-ED)

多级S-ED过程中的分离性能优于CSO(一种商用一价阳离子交换膜),且能耗更低(分别为 $0.029\sim 0.039\text{ kWh}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ Li}$ 和 $0.011\sim 0.014\text{ kWh}\cdot\text{mol}^{-1}\text{ Li}$)。这主要是因为膜面积电阻直接影响S-ED工艺的能耗。M-GA/PEI的膜面积阻力($2.99\ \Omega\cdot\text{cm}^2$)低于CSO的膜面积阻力($5.48\ \Omega\cdot\text{cm}^2$),使得M-GA/PEI的第一阶段S-ED工艺能耗更低。该研究表明,膜耦合工艺结合MCEMs(一价阳离子交换膜)的设计可以实现特定的性能目标,克服分离性能差、能耗大、占用空间大、工艺复杂等障碍,更重要的是,其他具有不同化学结构和性质的多酚/PEI膜可能会产生更好的性能,从而进一步扩大膜技术在节能锂提取中的应用前景。

4.2 多级NF实现超高 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性

大多数商业和实验室制造的纳滤膜的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性通常低于30,一些特殊的膜可以达到80~

100,这种选择性对应于在单次过滤中处理具有高镁锂比(例如10~120)的典型盐水时, Li^+ 纯度(即渗透液中 Li^+ 质量与 Li^+ 和 Mg^{2+} 的总和之比)为10%~90%,如果不进行额外的化学净化,则无法满足工业对 Li^+ 产品纯度(例如98%~99.9%)的要求。

在水处理工艺中,多级过滤是提高水纯度的有效方法。例如,在海水淡化和废水净化中采用两级甚至三级反渗透,以去除进料液中含有的小而中性的化合物(如硼和一些微污染物);实验室中四级电渗析工艺可将 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的选择性提高几个数量级。然而,若将多级纳滤工艺简单串联, Li^+ 的总体回收率可能会受到影响。

为解决上述问题,美国范德比尔特大学的Lin团队^[33]提出了一种带盐水再循环的多级纳滤工艺,在不牺牲 Li^+ 回收率的情况下实现高 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性(图17)。在该工艺中,第 N 级的渗透液是第 $(N+1)$ 级的

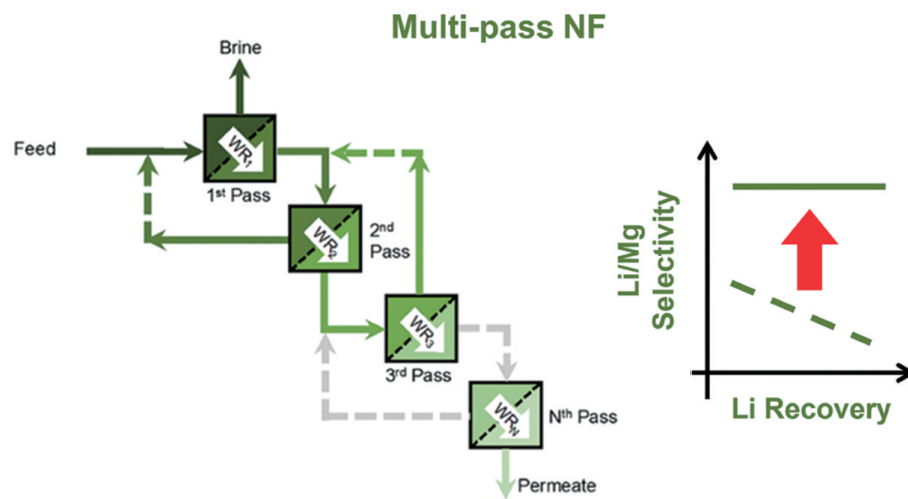


图 17 多级NF实现高 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性及 Li^+ 回收率

进料,第 N 级的卤水再循环回第 $N-1$ 级的进料。每个通道可以在不同的压力和水回收率下操作。

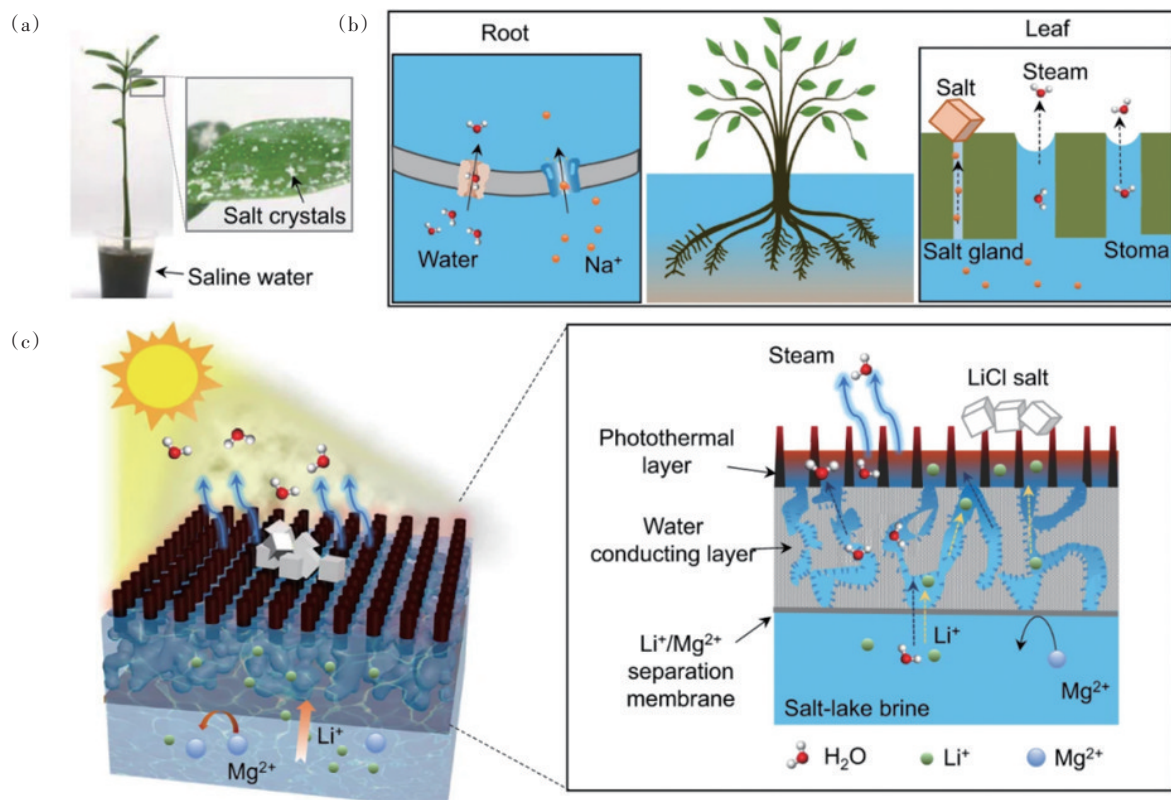
该研究通过实验证明,尽管共存阳离子会降低 Li^+ 的回收率,但商用NF膜的三级NF工艺的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性可以超过1000。理论分析进一步预测,采用卤水再循环的四级NF工艺可以同时实现超过4500的超高 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性和超过95%的 Li^+ 回收率。该方法可能促进基于NF的溶质-溶质的高效分离,并有助于新型膜法分离技术的发展。

4.3 太阳能驱动膜分离直接提取 Li^+

NF膜已在 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离领域取得重大进展,但NF膜分离工艺只能得到 Li^+ 富集溶液,为进一步浓缩得到固体锂产品,需要结合热蒸馏或高压反渗透等高能耗工艺。因此,有必要设计开发新的材料和分离工艺,实现更有效和更具成本效益的 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离。界面太阳能蒸发是一种可持续且具有成本效益的清洁水生产技术,它利用太阳能并集中产生

的热量来促进水蒸发,为从海水和盐水中回收盐资源提供了一条很有前景的途径。

苏州大学靳健教授团队^[34]受红树林选择性离子吸收和盐分泌过程的启发(图18(a)和(b)^[34]),利用离子分离膜和太阳能蒸发器的协同作用,实现了从盐湖盐水中直接提取氯化锂(LiCl)粉末。图18(c)^[34]展示了基于膜的太阳能驱动蒸发器的结构,它由3个功能层组成。选择了垂直排列的聚苯胺纳米纤维阵列作为上层光热层以实现较高的光热转换效率。在中间,具有相互连接的导水通道的亲水聚醚砜(Polyethersulfone, PES)大孔膜产生毛细管压力,作为水输送的驱动力。底部是超薄PA离子分离膜,允许 Li^+ 通过并阻断 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等多价离子。当处理 $\text{LiCl}/\text{MgCl}_2$ 混合溶液时,水和 Li^+ 在毛细压力下穿过PA膜到达光热层。随着水的不断蒸发,固体 LiCl 粉末可以直接收集在蒸发器表面上。这种基于离子分离膜的太阳能蒸发器即使在处理



(a) 红树植株和叶片;(b) 红树植株调节水和离子的摄入和释放的示意;(c) 聚酰胺膜太阳能驱动锂提取的工作原理

图18 太阳能膜分离法提取锂的设计

高浓度盐溶液时也能保持稳定的锂富集。该研究为利用可持续能源直接从盐湖卤水中获取高纯度锂提供了一种有效途径。

5 结论

随着新能源行业的飞速发展,中国对锂资源的需求激增。为克服中国盐湖卤水镁锂比高、锂开发难度大的难题,摆脱对锂资源进口的依赖,国内正不断提高盐湖卤水自主开发利用能力,但仍落后于市场需求。膜技术具有能耗低、选择性强等传统工艺无法比拟的优势,有望大规模工业应用,成为中国新能源行业发展的重要推动力。

近年来,膜法盐湖提锂领域研究发展迅猛,发文章量年年攀升,近两年科研人员致力于提高膜法盐湖提锂的综合性能,克服 trade-off 效应,相关成果发表于《Nature Communications》《Angewandte Chemie-international Edition》《Journal of Membrane Science》《Desalination》《Chemical Engineering Journal》《Environmental Science & Technology》等顶级国际期刊,其中大多数为中国研究人员所发表。

在盐湖提锂领域使用的膜分离技术中,纳滤和电渗析受到更广泛的关注。研究者往往从膜精细结构调控出发,设计制备具有更高 Mg^{2+}/Li^+ 分离选择性及水通量的纳滤膜,其中,更多的目光投向基于 Donnan 效应的带正电纳滤膜。接枝改性、新单体设计、共混改性和界面聚合等方法均被用于带正电纳滤膜的制备。另一方面,改性离子交换膜也推动了电渗析技术的优化。为进一步发挥高性能膜的锂分离潜力,工艺参数的优化以及预处理是非常重要的但鲜有人涉足的领域。尽管新型改性膜已有较高的 Mg^{2+}/Li^+ 分离选择性,为满足实际工业应用的要求,还需积极开发膜法耦合工艺,进一步提高分离效率,降低能耗,扩大生产规模。

参考文献 (References)

- [1] Zhang Y, Sun W, Xu R, et al. Lithium extraction from water lithium resources through green electrochemical-battery approaches: A comprehensive review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, 285: 124905.
- [2] Manthiram A. A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 1550.
- [3] Vera M L, Torres W R, Galli C I, et al. Environmental impact of direct lithium extraction from brines[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2023, 4: 149–165.
- [4] Zhu R, Wang S X, Srinivasakannan C, et al. Lithium extraction from salt lake brines with high magnesium/lithium ratio: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023, 21(3): 1611–1626.
- [5] Nie X Y, Sun S Y, Sun Z, et al. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes[J]. *Desalination*, 2017, 403: 128–135.
- [6] Razmjou A, Asadnia M, Hosseini E, et al. Design principles of ion selective nanostructured membranes for the extraction of lithium ions[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 5793.
- [7] Zhao Y, Gu Y N, Liu B, et al. Pulsed hydraulic-pressure-responsive self-cleaning membrane[J]. *Nature*, 2022, 608 (7921): 69–73.
- [8] Xie H P, Zhao Z Y, Liu T, et al. A membrane-based seawater electrolyser for hydrogen generation[J]. *Nature*, 2022, 612(7941): 673–678.
- [9] Huang T, Song J F, He S F, et al. Enabling sustainable green close-loop membrane lithium extraction by acid and solvent resistant poly (ether ether ketone) membrane [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 589: 117273.
- [10] Li W, Bai B Y, Song J F, et al. Positive role of sulfonated PEEK coating for PEEK membrane in mass transfer of lithium extraction[J]. *Desalination*, 2023, 552: 116451.
- [11] Li L L, Zhu G R, Tong Y B, et al. Polyethyleneimine modified polyamide composite nanofiltration membrane for separation of lithium and magnesium[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2023, 54: 103894.
- [12] Liu X F, Feng Y X, Ni Y X, et al. High-permeance Mg^{2+}/Li^+ separation nanofiltration membranes intensified by quadruple imidazolium salts[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 667: 121178.
- [13] Peng H W, Hu Y J, Li S P, et al. Sulfonium-polyamide membranes for high flux Mg^{2+}/Li^+ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 674: 121515.
- [14] Zhang W H, Yin M J, Zhao Q, et al. Graphene oxide

- membranes with stable porous structure for ultrafast water transport[J]. *Nature Nanotechnology*, 2021, 16(3): 337–343.
- [15] Dalwani M, Zheng J M, Hempenius M, et al. Ultra-thin hybrid polyhedral silsesquioxane–polyamide films with potentially unlimited 2D dimensions[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(30): 14835–14838.
- [16] Zhang S Y, Jiang Y R, Yue X L, et al. Bifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane engineered polyamide membrane for efficient Mg^{2+}/Li^+ separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 327: 124875.
- [17] Shen K X, He Q Y, Ru Q, et al. Flexible LATP composite membrane for lithium extraction from seawater via an electrochemical route[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 671: 121358.
- [18] Zheng J F, Zhang X, Li G C, et al. Selective removal of heavy metals from saline water by nanofiltration[J]. *Desalination*, 2022, 525: 115380.
- [19] Xu P, Guan K C, Chiao Y H, et al. Fine-tuning polyamide nanofiltration membrane for ultrahigh separation selectivity of Mg^{2+} and Li^+ [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 688: 122133.
- [20] Xu P, Wang W, Qian X M, 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.
- [21] Guo C S, Li N, Qian X M, et al. Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li^+ and Mg^{2+} : "Drag" effect from carboxyl-containing negative interlayer[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 230: 115567.
- [22] Li H W, Wang Y, Li T Y, et al. Nanofiltration membrane with crown ether as exclusive Li^+ transport channels achieving efficient extraction of lithium from salt lake brine[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 438: 135658.
- [23] Li T Y, Zhang X Z, Zhang Y, et al. Nanofiltration membrane comprising structural regulator Cyclen for efficient Li^+/Mg^{2+} separation[J]. *Desalination*, 2023, 556: 116575.
- [24] Robin P, Kavokine N, Bocquet L. Modeling of emergent memory and voltage spiking in ionic transport through angstrom-scale slits[J]. *Science*, 2021, 373(6555): 687–691.
- [25] Li J, Shi Y Y, Qi C Y, et al. Charging metal–organic framework membranes by incorporating crown ethers to capture cations for ion sieving[J]. *Angewandte Chemie (International Ed in English)*, 2023, 62(40): e202309918.
- [26] Ren L, Chen J X, Han J, et al. Biomimetic construction of smart nanochannels in covalent organic framework membranes for efficient ion separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 482: 148907.
- [27] Foo Z H, Rehman D, Bouma A T, et al. Lithium concentration from salt–lake brine by donnan-enhanced nanofiltration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(15): 6320–6330.
- [28] Foo Z H, Thomas J B, Heath S M, et al. Sustainable lithium recovery from hypersaline salt–lakes by selective electro dialysis: Transport and thermodynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(39): 14747–14759.
- [29] Alkhadra M A, Su X, Suss M E, et al. Electrochemical methods for water purification, ion separations, and energy conversion[J]. *Chemical Reviews*, 2022, 122(16): 13547–13635.
- [30] Fan H Q, Yip N Y. Elucidating conductivity–permselectivity tradeoffs in electro dialysis and reverse electro dialysis by structure–property analysis of ion–exchange membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 573: 668–681.
- [31] Wang W G, Zhang Y Q, Li F R, et al. Mussel-inspired polyphenol/polyethyleneimine assembled membranes with highly positive charged surface for unprecedented high cation perm–selectivity[J]. *Journal of Membrane Science*, 2022, 658: 120703.
- [32] Wang W G, Hong G H, Zhang Y Q, et al. Designing an energy-efficient multi-stage selective electro dialysis process based on high-performance materials for lithium extraction[J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675: 121534.
- [33] Wang R Y, Alghanayem R, Lin S H. Multipass nanofiltration for lithium separation with high selectivity and recovery[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(38): 14464–14471.
- [34] Zhang S X, Wei X, Cao X, et al. Solar-driven membrane separation for direct lithium extraction from artificial salt–lake brine[J]. *Nature Communications*, 2024, 15(1): 238.

Research progress on membrane based lithium extraction from salt lakes

DENG Ziqi, CHENG Rong, SHI Lei, ZHENG Xiang*

School of Environment and Natural Resource, Renmin University of China, Beijing 100872, China

Abstract Membrane separation technology, the mainstream of lithium extraction from salt lake brine in China, has a great strategic significance for the development of lithium resources and new energy in China. Based on the research results published in top international journals in 2023, this paper reviews the important studies of lithium extraction from salt lake brine by membrane method from the aspects of membrane modification, process parameter optimization, and multiple membrane processes, and provides a reference for the latest developments in the field. Membrane modification research mainly focuses on enhancing the electropositivity and permeability of the membrane, which aims to overcome the trade-off effect. The optimization of process parameters, which is conducive to the separation potential of high-performance membranes, requires further in-depth research. Being capable of realizing ultra-high purity Li⁺ enrichment, the multistage membrane coupling process is an important way for membrane lithium extraction from saline lakes towards industrial application.

Keywords salt lake brine; separation of magnesium and lithium; membrane separation; nanofiltration; membrane modification ●



(责任编辑 赵庆圆)