

# 盐湖锂资源现状及提锂技术研究进展

陈 仰<sup>1,2)</sup>, 李 欢<sup>1,2)</sup>✉, 顾升波<sup>1,2)</sup>, 马钟琛<sup>3,4)</sup>✉

1) 湖南工商大学资源环境学院, 长沙 410205 2) 碳中和与智慧能源湖南省重点实验室, 长沙 410205 3) 中冶长天国际工程有限责任公司, 长沙 410119 4) 中南大学冶金与环境学院, 长沙 410083

✉通信作者, 李欢, E-mail: 2849@hutb.edu.cn; 马钟琛, E-mail: mahuancontact@sina.com

**摘 要** 锂广泛应用于新能源汽车、电子产品、储能等诸多领域, 在能源结构转型中是一种关键战略资源. 从盐湖卤水中提取和分离锂, 具备资源储量大、成本低等特点, 引起了世界范围内的广泛关注. 中国盐湖资源丰富, 主要分布于青海和西藏等地, 但存在锂浓度较低、镁锂比高和分离难度较大的问题. 同时, 不同地区盐湖成分差异大, 技术通用性差, 阻碍了我国盐湖提锂的发展. 本文从盐湖锂资源的分布、禀赋特征和提取方法以及发展方向等方面, 综述了盐湖卤水提锂的主要研究进展. 重点介绍了沉淀法、溶剂萃取、吸附法、膜分离和电化学提锂的基本原理、操作和发展趋势, 分析了不同提取方法的优缺点、分离效果和适用条件. 传统的沉淀法和萃取法均存在药剂用量大, 环境污染严重的问题; 吸附法用水量大, 吸附剂易溶损, 导致其生产应用受限. 而新兴的膜分离和电化学方法具有分离效果好、药剂添加需求少、产生废物少、适用性广等优点, 在分离 Mg/Li 或 Na/Li 方面表现出优异的性能, 展现出较好的工业应用潜力. 最后对盐湖提锂技术未来的发展方向和研究重点进行了展望.

**关键词** 盐湖; 锂资源; 选择性分离; 沉淀法; 萃取; 吸附; 膜分离; 电化学

**分类号** TF826.3

## Present situation of salt-lake lithium resources and research progress of lithium extraction technology

CHEN Yang<sup>1,2)</sup>, LI Huan<sup>1,2)</sup>✉, GU Shengbo<sup>1,2)</sup>, MA Zhongchen<sup>3,4)</sup>✉

1) School of Resource and Environment, Hunan University of Technology and Business, Changsha 410205, China

2) Hunan Provincial Key Laboratory of Carbon Neutrality and Intelligent Energy, Changsha 410205, China

3) Zhongye Changtian International Engineering Co., Ltd, Changsha 410119, China

4) School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410083, China

✉Corresponding author, LI Huan, E-mail: 2849@hutb.edu.cn; MA Zhongchen, E-mail: mahuancontact@sina.com

**ABSTRACT** Motivated by the electric vehicle revolution, the demand for lithium (Li) has significantly increased during the last decade. Li is the key strategic resource in energy structure transformation to be extensively employed in several fields, such as new energy vehicles, electronic products, and energy storage. For sustainable Li supply, developing cost-effective and green methods to extract Li from various sources is urgently needed. Due to the abundant reserves and low cost, the recovery of Li from salt-lake brines has garnered immense attention globally. China is rich in salt-lake resources; among them, brine Li resources are mainly distributed in Qinghai and Xizang, but the separation is difficult because of low concentration and high Mg/Li ratio. Moreover, the composition of salt lakes in different regions varies, and the poor technical universality restricts the development of Li extraction from salt lakes in China. This review summarizes the major developments in Li recovery from brines. An overview of the Li distribution, endowment

收稿日期: 2023–12–08

基金项目: 湖南省教育厅科学研究资助项目 (22C0336)

characteristics, extraction methods, and development direction is presented, concentrating on the mechanisms, operation and development of precipitation, solvent extraction, adsorption, membrane separation, and electrochemical Li extraction. The advantages and disadvantages, separation effects, and applicable conditions of the extraction methods are examined. Although the prevalent precipitation, extraction, and adsorption methods are appropriate for the mass extraction of Li from brine sources with low Mg/Li ratios, they are not ecofriendly and typically show low Li recovery. For example, precipitation and extraction methods have issues with large dosages of chemicals and severe environmental effects; meanwhile, adsorption methods have drawbacks of intensive water use and easy dissolution of adsorbents, greatly limiting industrial application. The emerging membrane separation and electrochemical methods have good separation effects, limited requirements for additional chemicals, minimal waste production, wide applicability, and outstanding performance in Mg/Li or Na/Li separation, thereby demonstrating broad application prospects. However, these methods are limited by the poor technical maturity for large-scale lithium recovery. We underscore the most pressing challenges that these technologies encounter, including limited electrode capacity, poor electrode stability, and limited Li selectivity between homovalent ions. Then, potentially effective strategies are systematically described to overcome these challenges. Finally, future development directions and research focus on Li extraction technology from salt-lake brines are prospected.

**KEY WORDS** salt lakes; lithium resource; selective separation; precipitation; solvent extraction; adsorption; membrane separation; electrochemical

锂作为原子质量最小的金属元素,具有很高的电荷质量比,被誉为“白色石油”。近年来,随着锂离子动力电池的爆发式增长以及储能设备的兴起,在新能源材料领域受到广泛关注<sup>[1]</sup>。相比于其他稀有金属,锂资源并不稀缺,据 2023 年美国地质调查局公布数据显示<sup>[2]</sup>,全球已探明锂资源量约 9800 万吨,其中盐湖型锂资源储量占 78%,硬岩型锂资源占 22%(主要包括锂云母、锂辉石等),盐湖提锂的成本仅为矿石提锂的三分之一。在资源规模和提取成本上具备明显优势,是未来锂生产的主要趋势途径。

我国锂资源供需严重失衡。2022 年我国锂电池出货量同比增长 100%,连续八年稳居全球第一大新能源汽车市场,预计仍将保持 40% 以上的高速增长。与快速扩充的产品端相比,资源供应端形势不容乐观。我国锂资源储量并不贫瘠,约占全球储量的 6.9%,其中 80% 以上都分布在盐湖中,而生产的锂盐产品仅有 36% 来自于盐湖,更多依赖澳洲、智利和墨西哥等国进口的锂精矿,对外依存度超过 55%<sup>[3]</sup>。随着各国锂矿管理政策进一步紧缩,锂资源持续稳定供应受到严重影响。因此,突破盐湖提锂技术瓶颈,加快盐湖提锂产业发展,对于缓解锂资源供需矛盾,破解资源约束难题具有重要意义。

## 1 盐湖锂资源概况

锂资源的存在形式主要有三种:封闭盆地内的盐湖卤水锂矿、伟晶岩型的硬岩锂矿、沉积岩型的粘土锂矿,主要分布于玻利维亚、阿根廷、美

国、智利、澳大利亚等国,其中卤水锂矿资源高度集中于北半球和南半球干旱带<sup>[4]</sup>,超过 100 万吨金属锂资源的盐湖仅有 5 个,10 万吨以上的仅有 16 个<sup>[5]</sup>,分别位于玻利维亚(1 个)、智利(2 个)、中国(5 个)、阿根廷(3 个)、美国(4 个)、加拿大(1 个)。

从储量上看,我国已探明锂资源 680 万吨<sup>[2]</sup>,包括盐湖、硬岩型锂矿等。盐湖卤水是我国锂资源主要矿产形式,以青海、西藏内陆高原盐湖为主。从矿产品位来看,我国硬岩型锂矿以品质较低的锂云母为主,而盐湖卤水矿锂含量普遍较低,如 K、Na、Ca、Mg 等杂质含量高,提取难度大,一部分优质的盐湖锂资源分布在西藏、四川等生态环境脆弱或自然条件恶劣地区,开发利用进程缓慢,在一定程度上导致我国锂资源提取成本高,矿产盈利能力远低于国际水平。

2015 年以前,锂主要用于陶瓷和玻璃生产(图 1(a)),锂资源的开发并没有受到重视,但随着新能源汽车被广泛应用,锂消耗量在短时间内激增,带动了全世界锂生产行业,根据英国石油公司《世界能源统计评论》公布的数据<sup>[6]</sup>,2021 年全球锂产量首次超过 10 万吨,且在未来一段时间内继续保持增产趋势。从资源储量和产量来看,两者并不匹配,如澳大利亚锂资源仅占全球资源的 8.1%,却生产了全球 52.3% 的锂(图 1(b),以锂金属量计,下同),这与盐湖锂资源开发进度缓慢有一定的关联。澳大利亚锂矿资源主要为品质较高的锂辉石,与盐湖锂相比,矿石提锂工艺成熟,技术通用性强,生产周期短,而盐湖中存在的大量杂质离子导致选择

分离存在难点. 以我国为例, 超过 80% 锂资源分布在盐湖中, 但盐湖生产的锂仅占生产总量不到 50%, 长期依赖于国外进口锂精矿将对我国锂资源供应安全和下游市场造成严重威胁<sup>[3]</sup>.

2 盐湖锂资源禀赋特征

盐湖卤水锂矿主要分布在高原内部地区. 高原的形成与板块俯冲和碰撞有关, 由此造成岩浆侵入和火山喷发, 引发大量温热带活动, 使锂、钾、铷、铯等成矿物质进入盆地盐湖, 为盐湖卤水提供了物质来源. 高原地形阻挡了湿润的大洋水汽, 在内部形成干旱气候, 为盐湖形成提供了条件. 地表物质低温风化也被认为是锂的来源之一, 如火山岩和其他富锂岩石等. 因此, 板块间的物质成分背景对盐湖卤水成分变化有一定影响.

按照卤水组分和成盐规律通常分为碳酸盐型、硫酸盐型和氯化物型, 表 1 中展示了各地区典型盐湖的组分特征, 不同地域间的盐湖成分差异

明显, 直接导致盐湖提锂技术通用性差, 一定程度上限制了盐湖提锂产业的发展. 其中  $Mg^{2+}$  与  $Li^+$  具有近似的原子半径和化学性质, 是目前分离的主要难点与挑战所在, 也被视为评价富锂盐湖卤水矿品质的重要指标之一.  $Mg/Li$  比指代卤水中  $Mg$  与  $Li$  的质量浓度比. 对于  $Mg^{2+}$  含量较低的卤水 ( $Mg/Li < 6$ ), 传统的太阳能蒸发沉淀法是生产锂最有效的方法. 如, 北美和南美地区一些卤水盐度低于  $100\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ , 锂质量浓度在  $262\sim 535\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  之间<sup>[7]</sup>, 利用蒸发浓缩结晶技术即可得到高纯度  $Li$  盐产品<sup>[8]</sup>; 伍倩等<sup>[9]</sup> 针对低  $Mg/Li$  比盐湖开发的太阳池法, 在西藏扎布耶盐湖应用. 当卤水中  $Mg/Li$  比较高时, 蒸发沉淀法就失效了, 超过 50% 的  $Li$  粘附在杂质晶体表面流失, 降低了锂的萃取率<sup>[10]</sup>. 我国青藏高原地区除大柴旦盐湖盐度略低外, 其他盐湖均处于过饱和状态, 且  $Mg/Li$  普遍较高, 察尔汗部分盐湖甚至超过 1500, 进一步阻碍了我国的盐湖提锂产业发展.

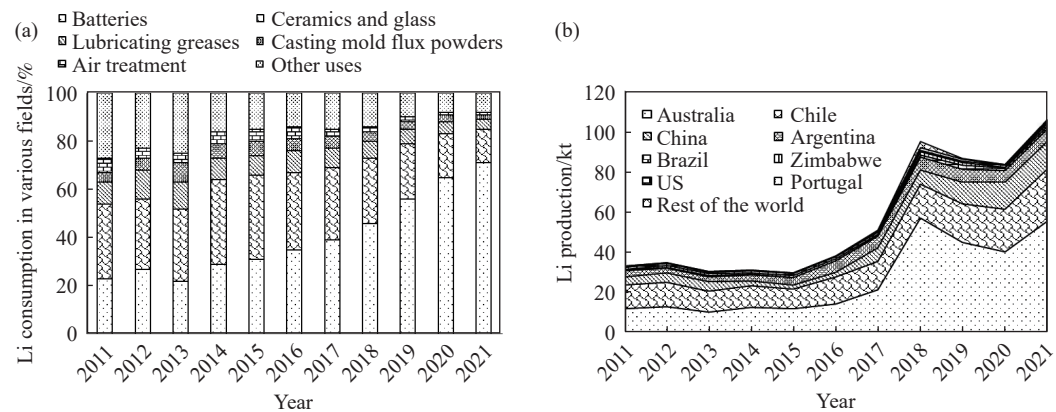


图 1 (a) 2011 ~ 2021 年锂消费的主要行业; (b) 2011 ~ 2021 年世界各国的锂产量<sup>[6]</sup>  
Fig.1 (a) Major industries of lithium consumption in 2011–2021; (b) lithium production by countries in 2011–2021<sup>[6]</sup>

表 1 世界主要富锂盐湖卤水化学组成<sup>[11–13]</sup>

Table 1 Compositions of main lithium-enriched brines of salt lakes globally<sup>[11–13]</sup>

| Area                               | Salt lake      | Concentration/(g·L <sup>-1</sup> ) | Mass fraction/% |                 |                |                  |                  |       |       | Mg/Li | Hydrochemical type |
|------------------------------------|----------------|------------------------------------|-----------------|-----------------|----------------|------------------|------------------|-------|-------|-------|--------------------|
|                                    |                |                                    | Li <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | B     |       |       |                    |
| Western highlands of North America | Searles Lake   | 329                                | 0.071           | 10.59           | 2.66           |                  |                  | 0.355 |       |       | Carbonate brine    |
|                                    | Silver Peak    |                                    | 0.006           | 6.20            | 0.80           | 0.05             | 0.04             |       | 6.667 |       | Chloride brine     |
|                                    | Clayton Valley | 186                                | 0.023           | 6.20            | 0.53           | 0.02             | 0.033            | 0.008 | 1.43  |       | Sulfate brine      |
| South American Andean Plateau      | Atacama        | 206                                | 0.15            | 7.60            | 1.80           | 0.03             | 0.96             | 0.064 | 6.4   |       | Sulfate brine      |
|                                    | Uyuni          | 231                                | 0.05            | 10.08           | 0.70           | 0.12             | 0.40             | 0.02  | 8.4   |       | Sulfate brine      |
|                                    | Olaroz         | 305                                | 0.08            | 11.25           | 0.53           | 0.17             | 0.25             |       | 2.8   |       | Chloride brine     |
| Tibet Plateau                      | Zabuye         | 390                                | 0.05            | 7.29            | 1.66           | 0.01             | 0.002            |       | 0.053 |       | Carbonate brine    |
|                                    | Taiji’naier    | 340                                | 0.031           | 5.63            | 0.44           | 0.02             | 2.02             |       | 65.2  |       | Sulfate brine      |
|                                    | Qarhan         | 358                                | 0.003           | 2.37            | 1.25           | 0.05             | 4.89             | 0.009 | 1577  |       | Chloride brine     |

我国西藏盐湖资源丰富, 氯化锂(LiCl)资源储量 1738.34 万吨, 以硫酸盐型和碳酸盐型盐湖为主。其碳酸盐型盐湖具有 Li 含量高, Mg/Li 比低的资源特点, 经过自然蒸发即可得到碳酸锂, 如扎布耶、当雄错等地, 但受到环境条件限制, 开发程度和产量增长缓慢。青海盐湖资源是我国卤水提锂的主战场, 与西藏相比环境条件更加便捷, LiCl 资源储量约 1982 万吨, 主要为硫酸镁亚型和氯化物型, 但青海地区的盐湖镁锂比高, 且伴生硼、钾、钠、铷、铯、溴等众多元素, 成分复杂, 锂的分离纯化难度大, 技术要求更高<sup>[9]</sup>。

### 3 盐湖提锂技术方法

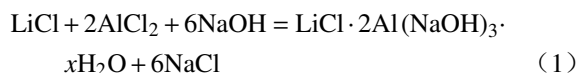
由于不同盐湖的资源特征和地区特点差异, 盐湖提锂技术工艺并不通用, 其中几个关键的因素对提锂工艺流程有重要的影响。(a) 卤水中锂的浓度。锂浓度不同对应着不同的提取工艺, 如, 萃取法一般适合锂质量浓度较高的卤水( $\geq 2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 而吸附法更适用于浓度较低的卤水; (b) 其他金属与锂的比例。Mg 含量是其中影响最大的因素, 如我国青海地区 Mg/Li 比超过 50, Mg/Li 选择性分离是当前技术突破的主要难点; (c) 所在地区太阳能蒸发的适用性。盐湖提锂目前主要从老卤开始, 经过浓缩、蒸发后制取碳酸锂, 而对于锂含量较高、品质较好的盐湖, 老卤蒸发晒制之后经过简单的处理即可得到锂盐产品; (d) 相化学的差异性和复杂性。利用相图和热化学建模指导盐湖卤水的蒸发结晶, 预测各种盐类的析出顺序, 对于预处理过程中去除钠和钾, 并减少锂损失具有重要意义。通常在选择提锂工艺技术时, 需要综合考虑这几个要素。目前的技术工艺主要包括, 沉淀法、萃取法、吸附法、膜分离法和电化学方法。

#### 3.1 沉淀法

碳酸盐沉淀法是最早用于盐湖卤水提锂的方法, 利用太阳能蒸发浓缩得到老卤水, 去除硼之后, 加入碱去除掉钙镁杂质, 再加入碳酸盐沉淀干燥即可制得碳酸锂。盐湖地区高海拔和降雨量少的特征, 为太阳能蒸发结晶提供了基础条件, 对于 Mg/Li 比低的高品质盐湖, 如, 扎布耶盐湖、Atacama 盐湖、Silver Peak 盐湖等, 这种方法成本更低<sup>[14]</sup>。但随着钙镁浓度增高, 碱的使用量增大, 成本增加, 且蒸发结晶周期很长, 一般需要 1.5 年至 2 年<sup>[11]</sup>, 因此, 研究人员开发了更多高效的沉淀剂。

铝盐沉淀剂的作用效果得到了大量研究人员的验证。AlCl<sub>3</sub> 和强碱在盐溶液中可以形成无定形

Al(OH)<sub>3</sub>, 通过控制 Al/Li 摩尔比, 反应 pH 和温度, 使其与卤水中的锂以 LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 的形式沉淀(如公式(1)所示)。它可以在较高的 Mg/Li 比条件下运行, Hamzaoui 等<sup>[15]</sup>在强碱条件下制备了氢氧化铝凝胶用于 Mg/Li>260 的卤水中沉淀锂, 并对比了模拟卤水和实际卤水中的沉淀效果。其结果表明, 杂质硼对锂的沉淀效果影响较大, 在天然卤水中锂沉淀效果仅有 60%。LiCl·2Al(OH)<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O 是一种锂铝双氢氧化物, 在 pH 值 3~8 中性范围内较为稳定, 当 pH 值>8 时, 沉淀向碳酸盐形态转变, 而 pH 值<3 时则会发生溶解。适当提高 Al<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>比可以提高沉淀物中 Li 的回收率。Yang 等<sup>[16]</sup>的研究表明, 当 Al<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>为 4.5 时, 锂的沉淀回收率为 75.6%, 6.5% 的钙随之沉淀; Heidari 和 Momeni<sup>[17]</sup>使用铝酸盐沉淀法从 Urmia 湖中(Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>=328)回收锂时发现, 当 Al<sup>3+</sup>/Li<sup>+</sup>为 5 时, 沉淀中锂的回收率为 76.4%。



直接从溶液中沉淀回收锂的效果并不理想, 如将镁沉淀去除, 降低卤水 Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>比, 减小处理难度的同时还可以将镁资源化, 是沉淀法提锂的另一种途径。草酸盐在高钙镁卤水中优先与钙镁形成沉淀, 是降低 Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>比的有效途径, 在这个过程中 pH 的控制尤为重要, 在 3~5.5 的 pH 范围内, Mg 的回收率约为 95%, 但在草酸镁形成过程中, 部分锂嵌入其晶体结构中, 导致 10%~30% 的 Li 损失<sup>[18]</sup>。碳酸盐也是常用的 Mg 沉淀剂, 但无一例外地造成过高的 Li 损失<sup>[19-20]</sup>。Alessia 等<sup>[10]</sup>使用石灰和草酸钠两步沉淀法, 提高镁的去除率降低锂的损失。卤水中加入石灰生成 Mg(OH)<sub>2</sub>-石膏混合沉淀, 并吸附去除硼, 而第二阶段草酸钠与残留的钙镁, 形成草酸钙-镁沉淀, 经过焙烧后转化为 CaO 和 MgO, 可在前一阶段重复使用, 锂的回收率达到 90% 以上, Mg 和 B 的回收率分别为 98.98% 和 71.43%。除此之外, 磷酸铵也具有较好的 Mg 沉淀效果<sup>[21]</sup>。He 等<sup>[22]</sup>使用磷酸铵从卤水中选择性去除 Mg 取得了不错的效果, Mg 的去除率为 99.92%, Li 的回收率为 98.91%, 但这种方法仅适合于低 Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>条件。考虑到高 Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup>是更为常见的状况, Guo 等<sup>[23-24]</sup>采取了一种耦合工艺, 通过成核-结晶分离的方法, 使 Mg 和 Li 以层状双金属氢氧化物(LDHs)形式分步沉淀, 在 Mg 含量较高的卤水中, Li 无法进入 Mg/Al-LDHs 插层, 而被留在溶

液中,再利用 Li 被吸收到 Li/Al-LDHs 空缺结构,结晶沉淀分离 Na/Li,经两步优化后可以除去大部分 Mg,而 Li 的损失率低于 12%。

### 3.2 溶剂萃取

溶剂萃取效率高效果好,是应用于金属分离纯化最广泛、成熟的技术之一。基于不相溶的待处理水相和有机萃取相高度水和,金属离子与萃取剂配位形成疏水配合物,并从水相转移至有机相中。目前萃取剂主要包括:中性萃取剂、协同萃取剂、螯合萃取剂和离子液体。

中性萃取剂磷酸三丁酯(TBP)/煤油+氯化铁( $\text{FeCl}_3$ )的萃取体系有较好的锂萃取效果,受到了研究人员的广泛关注<sup>[25]</sup>。TBP 作为有机磷萃取剂,煤油为稀释剂, $\text{FeCl}_3$  为共萃取剂可以有效提升锂的萃取量,提取机制主要为阳离子交换,这个过程需要  $\text{Cl}^-$  辅助,因此适用于高 Mg/Li 比卤水, $\text{MgCl}_2$  可以为萃取提供足够的  $\text{Cl}^-$  浓度<sup>[26]</sup>。但洗涤和剥离过程存在设备腐蚀和萃取剂损失的问题,加入增效剂与中性配体形成协同萃取体系可有效缓解这些问题出现,并提升萃取锂的性能<sup>[27]</sup>。Li 等<sup>[28]</sup> 研究发现,将乙酸乙酯(EA)、丁酸酯(BA)、甲基异丁酮(MIBK)和二异丁酮(DIBK)为有机增效剂加入 TBP- $\text{FeCl}_3$  萃取体系中,Mg/Li 分离质量比显著提高,增效剂对有机相和水相的分离起主要作用。但含有 TBP 的体系多次使用后容易产生第三相,影响萃取效率。Zhang 等<sup>[29]</sup> 研究发现,苯甲酰三氟丙酮(HBTA)和氧化三辛基膦(TOPO)协同萃取体系在萃取过程中不会形成第三相或者乳化,使用  $2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  盐酸即可完全剥离有机相中的 Li,避免了设备腐蚀和萃取剂损失问题。增效剂与中性溶剂形成配合物明显提升锂的萃取效率和选择性。Pranolo 等<sup>[30]</sup> 使用 LIX 54 和 Cyanex 923 协同萃取体系分离卤水中的锂,提取率达到 97%,Na/Li 比超过 80 时,分离系数仍高达 1100,钠可以用水从负载的有机溶剂中洗涤。螯合萃取剂独特的结构对金属离子有较好的选择性,提锂过程遵循硬软酸碱原理,冠醚以醚氧作为供体与  $\text{Li}^+$  形成配合物,锂位于冠醚中心,根据尺寸筛选概念,不同直径大小离子与冠状环尺寸结合能力不同, $\text{Li}^+$  直径为  $1.48 \text{ \AA}$ ,可以进入空腔大小  $1.20 \sim 1.50 \text{ \AA}$  的 12-冠-4 醚内部,并排斥其他离子,但尺寸斥力不是绝对的,部分大尺寸离子仍可以和冠醚形成夹层架构,与目标离子产生竞争关系,通过增加冠醚侧链则可有效提高螯合萃取剂的容量和选择性能<sup>[31]</sup>。相较于传统挥发性溶剂,离子液体更加稳定,被认

为是化工领域的新一代绿色介质。Hua 等<sup>[32]</sup> 使用离子液体替代传统溶剂萃取 Li,展现出较好的效果和循环性能。

### 3.3 吸附法

吸附是一种从溶液中提取分离不同离子的高效手段,利用特异性吸附剂选择吸附  $\text{Li}^+$ ,并在一定条件下洗脱,完成提锂的过程。这种方法可以从盐湖中实现一步提锂过程,具有突出的成本优势,对于不同品质盐湖适用性好,被广泛应用于提锂工艺。其关键在于吸附剂的容量提升和使用寿命强化,目前常用的吸附剂主要有铝基吸附剂和离子筛(锰基和钛基)等。

铝基吸附剂主要指的是 Li/Al 双金属氢氧化物(Li/Al-LDHs),是目前工业化应用最广泛的提锂吸附剂之一。Li/Al-LDHs 是由氢键连接的三维氢氧化铝层状板组成, $\text{Li}^+$  填充在氢氧根离子八面体空隙中,可以灵活地从空位中脱嵌;此外,层板间的空位也可以最为  $\text{Li}^+$  吸附位点,层间的阴离子则在间隙中以保持电中性,同时依靠空间位阻效应排斥其他竞争阳离子,赋予其优异的选择性能<sup>[33]</sup>,其原理如图 2 所示。Zhong 等<sup>[34]</sup> 研究人员的结果表明, Li/Al-LDHs 的  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  分离因子为 125,在实际盐湖卤水中可将  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  从 301.58 降至 0.43。脱附过程只需使用清水或者低浓度的 Li 盐溶液,具备突出的循环性能优势<sup>[35]</sup>,是 Li/Al-LDHs 材料被广泛应用的主要原因。但 Li 在 LDHs 表面过度脱插,会使吸附剂结构发生转变,从而缩短使用寿命<sup>[36]</sup>,对其形貌结构和载体进行改进,如制备成磁性颗粒、使用树脂或海藻酸钠造粒等<sup>[37-39]</sup>,可以提高 LDHs 的实用性,降低吸附-脱附过程材料结构变化的风险。然而这些过程都无疑对吸附剂的吸附效果造成一定的负面影响<sup>[40]</sup>,而且 Li/Al-LDHs

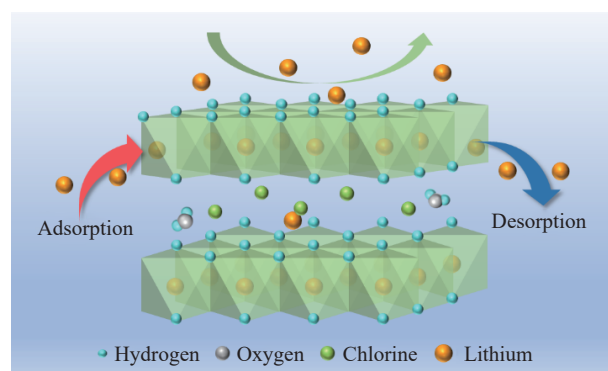


图2 Li/Al-LDHs 结构及吸附解吸原理示意图

Fig.2 Schematic of Li/Al-LDHs structure and adsorption and desorption



在应用中的吸附容量始终无法突破, 成为当前最主要限制因素.

近年来, Li 离子筛因其突出的吸附容量和优异的选择性能, 是目前富集材料研究的主要方向. Li 离子筛主要有锰基离子筛(LMO)和钛基离子筛(LTO), 两者具备不同的优势特征.

锰基离子筛是一种尖晶石型锂锰氧化物( $\text{Li}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$  ( $0 \leq x \leq 1.33$ )), 较高的锂离子吸附速率和出色的选择性能使其成为当前研究的重点. LMO 经过酸性溶液处理后,  $\text{Li}^+$  从尖晶石结构中脱嵌, 形成具有记忆效应的空腔, 在富锂溶液中选择性与锂结合(如图 3 所示), 但对于  $\text{Li}^+$  吸附-脱附过程机理的认识仍然存在争议. 一部分研究者认为, LMO 表面  $\text{Mn}^{3+}$  向  $\text{Mn}^{4+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  歧化过程产生自由电子, 是  $\text{Li}^+$  吸附-脱附的主要驱动力<sup>[41-42]</sup>, 基于这种氧化还原机制, Mn 在循环再生中逐渐被溶损, 造成吸附性能下降. 但这种机制显然不能阐明 LMO 随 pH 增加吸附容量增大的机理. 有学者提出另一种基于离子交换的反应机理<sup>[43]</sup>. LMO 经过酸处理后,  $\text{Li}^+$  被洗脱, 形成特异性 HMO 用于  $\text{Li}^+$  吸附, 再重复质子化过程实现  $\text{Li}^+$  吸附-脱附循环, 但对于 Mn 的溶损却没有给出较为合理的机制. 更多研究人员认为<sup>[44-45]</sup>, 两种机制在反应过程是并存的, 锂的交换位点存在多种类型, 包括氧化还原型和离子交换型.

循环性能是影响 LMO 工业化的主要原因, 一些研究结果表明<sup>[47-50]</sup>, 在 5 次吸附-脱附循环之后, Li 吸附容量会有 8% ~ 35% 的衰减, 这与 Mn 溶解密切相关, 经过改性后的材料每次循环都会有约

3.0% ~ 6.9% 的 Mn 损失, 不仅影响 LMO 的使用寿命, 也对水体环境污染造成一定的影响<sup>[46]</sup>. 除了交联或开发复合材料等方法以提高 LMO 稳定性, 减少 Mn 损失率外<sup>[51-52]</sup>, 钛基离子筛(LTO)具有高选择性和稳定性, 成为当前提锂吸附剂新的选择<sup>[53]</sup>, 据报道, 每个循环中仅有 0.25% ~ 0.31% 的 Ti 溶损<sup>[54]</sup>. 而对于粉末吸附剂而言, 成型或者载体选择是工业化的另一个重要问题, 随着纳米合成技术的发展, 已有造粒、发泡、成膜、纤维化、磁化等常用成型方法, 但这些技术都面临使用寿命和吸附性能的平衡问题, 更为有效的成型技术是未来工业化研究的主要方向.

3.4 膜分离

膜分离技术在分离提纯领域具有操作连续、过程绿色环保的优势, 近年来在盐湖提锂中受到了广泛关注, 特别是在 Mg/Li 分离方面, 膜技术取得了不错的效果<sup>[55]</sup>. 主要包括纳滤和电渗析两常用工业化膜分离方法, 尽管正渗透、膜蒸馏等其他技术形式在卤水提锂中也有不错的性能, 但普遍存在效果和应用上的难点, 因此不在本文中进行讨论.

基于 Donnan 效应、静电排斥和空间位阻等膜分离原理, 压力驱动的纳滤装置可以有效分离溶液中的盐分. Mg/Li 分离纳滤膜的选择渗透性、渗透通量和抗污染性是设计和制备需要考虑的重点. 常用带负电荷的商业纳滤膜如, NF90 系列、DL-2540、DK-1812、3B02S 等, 对多价离子具有良好的截留效果, Li 的回收率保持 85% 左右<sup>[46, 56]</sup>, 但单价离子如 Li 和 Na、K 等分离效果并不理想, 且存在

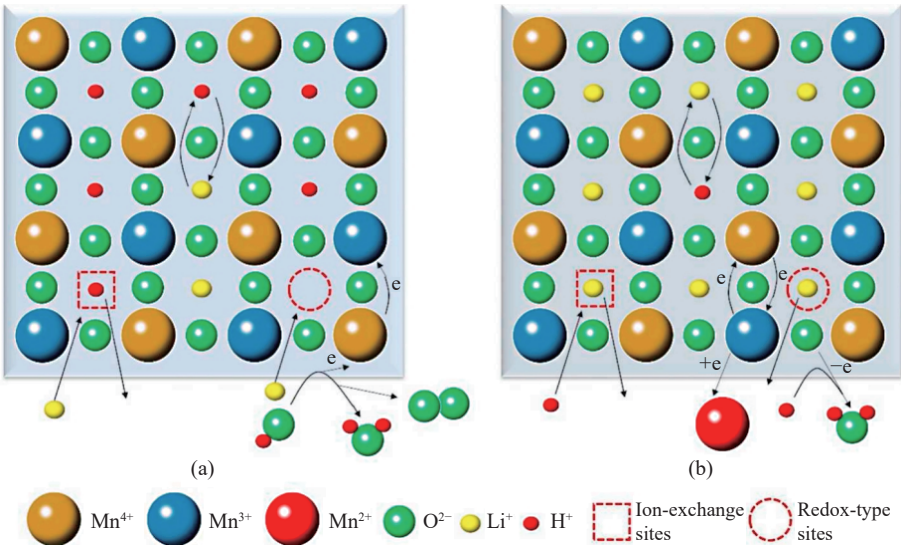


图 3 尖晶石锰氧化物复合机理示意图<sup>[46]</sup>. (a)  $\text{Li}^+$  嵌入反应; (b)  $\text{Li}^+$  脱嵌反应

Fig.3 Schematic of spinel manganese oxide composite mechanism<sup>[46]</sup>. (a)  $\text{Li}^+$  intercalation reactions; (b)  $\text{Li}^+$  deintercalation reactions

严重的污染与结垢的问题. 大部分研究人员认为 Donnan 效应在离子分离机理中占主导地位<sup>[57-59]</sup>, 因此, 带正电荷的纳滤膜处理阳离子溶质具备理论更优效果<sup>[60]</sup>, 其制备过程和改性研究受到广泛关注. 通过界面聚合以及表面功能化改性方法, 制备带正电荷纳滤膜, 可有效提升  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$  分离性能<sup>[61]</sup>, 但需要考量渗透通量与选择性之间平衡的问题. 除此之外, 将 GO、CNTs、MOFs 等功能性材料添加到膜基质中, 也是提高纳滤膜选择分离性能和渗透通量的方法<sup>[58]</sup>, Zhang 等<sup>[62]</sup> 发现 Li 和 Na、K 在 MOFs 膜中的选择性传质差异, 为 Li 与其他单价金属离子分离提供了新的思路. 在面成分复杂的实际卤水时, 纳滤对预处理的要求高, 更多用于耦合工艺提锂, 一方面在高浓度浓缩卤水中, 浓差极化现象导致膜污染加剧, 严重影响使用寿命; 另一方面, Li/K、Li/Na 等单价阳离子之间的选择性研究还有待进一步发展.

与纳滤相比电渗析技术对溶液浓度和杂质的适应性更强, 选择性电渗析(S-ED)的出现, 使其用于 Mg/Li 分离成为可能, 核心在于单价选择性离子交换膜(sCEM). 在阳离子交换膜(CEM)和阴离子交换膜(AEM)作用下, 溶液中阳离子通过 CEM 向阴极移动, 但并不具备选择性, 而在阳离子交换膜表面负载一层带正电荷的功能层并置于阳极侧(如图 4 所示), 由于 Donnan 效应的存在, 阳离子跨膜传质存在能量屏障,  $\text{Mg}^{2+}$  的电荷密度高于  $\text{Li}^{+}$  而被阻隔, 提高操作电压会增加  $\text{Li}^{+}$  的过电选择性, 从而获得更好的分离效果, Nie 等<sup>[63]</sup> 的研究结果表明, 该方法适宜于 Mg/Li 比小于 300 的环境. 通过组装质子化或铵化功能层可以提高 S-ED 的静电排斥效果<sup>[64-65]</sup>, 此外, 有研究认为改变 sCEM 表面

的疏水性和孔径大小同样有助于提高 S-ED 的 Mg/Li 分离性能<sup>[57]</sup>, 但与纳滤一样, 溶液中的  $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$  等同价阳离子, 无法进一步分离. 离子液体膜在这方面展现出更好的效果, Hoshino 等<sup>[66]</sup> 将离子液体与传统电渗析相结合, 成功使  $\text{Li}^{+}$  渗透至阴极侧, 截留了  $\text{K}^{+}$ 、 $\text{Na}^{+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等阳离子. 除了在膜材料上进行创新外, 改变电渗析的过程也能产生不错的效果. Jiang 等<sup>[67]</sup> 将离子交换膜按照“同侧同膜”串联堆叠, 开发了一种“离子蒸馏”工艺, Li/Mg 分离系数达到 26177, 可直接获得电池级 LiCl 产品.

### 3.5 电化学方法

电化学方法提取卤水或海水中的锂具有效率高、能耗低的特点, 近年来的研究热度较高. 在分离阶段, 卤水中的锂被吸附嵌入工作电极中, 然后通过交换电极或者电流被释放在富集溶液中, 其本质为锂离子脱嵌和电子转移, 因此选择合适的工作电极材料是关键. 尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO) 具有三维隧道结构,  $\text{Li}^{+}$  可以在材料中自由扩散, 用于阴极材料时, 可显著提升  $\text{Li}^{+}$  的吸附-解吸速率<sup>[68]</sup>, 氧化还原和离子交换分离机制, 导致长时间使用会出现性能下降的问题, Fang 等<sup>[69]</sup> 制备了一种聚吡咯(PPy)衍生的碳包覆 LMO 电极, 循环 50 次后其充放电容量分别保持 79.58% 和 82.38%, 与未改性电极相比性能提高 20% 以上, 同时具备优异的选择性能. Xu 等<sup>[70]</sup> 使用  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  作为阳极, 构建了一种电化学脱嵌法用于提取盐湖中的 Li, 可将 Li 浓缩至  $1.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而 Mg/Li 从 147.8 降低至 0.37, 每个循环 Mn 的溶出率仅为 0.077%. 掺杂低价金属离子如 Ni、Co 等可以降低 LMO 中 Mn 的含量, 从而减少 Mn 溶损, Shang 等<sup>[71]</sup> 制备了含 Ni 的 LNMO 材料, 经过 100 次循环保留了 86% 的性能, 远超过 LMO 性能. 橄榄石结构的  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) 在电池上的应用展现了它优异的电化学性能, 具有稳定性好、循环寿命长、环境友好等特点. 离子扩散速率和导电性是限制其应用的主要因素, Kim 等<sup>[72]</sup> 使用碳和聚多巴胺涂层增强 LFP 的导电性和亲水性,  $\text{Li}^{+}$  更容易跨过电极-电解质界面进入电极, 获得更高的迁移率和电化学性能. 除了材料本身外, 电极结构和形貌同样会影响电化学效果. Xie 等<sup>[73]</sup> 研究表明, 纳米棒状 LMO 工作电极比表面积增大, 电子转移速度加快, 可以提高电荷运输效率和锂的富集性能. Sun 等<sup>[74]</sup> 使用聚乙二醇制孔剂制备了一种蜂窝状结构的 LFP 电极用于卤水提锂, 结果表明, 增加孔隙率有助于提升电极的富集性能, 与原电极相比, 蜂窝状 LFP 锂吸附量提高了 57%.

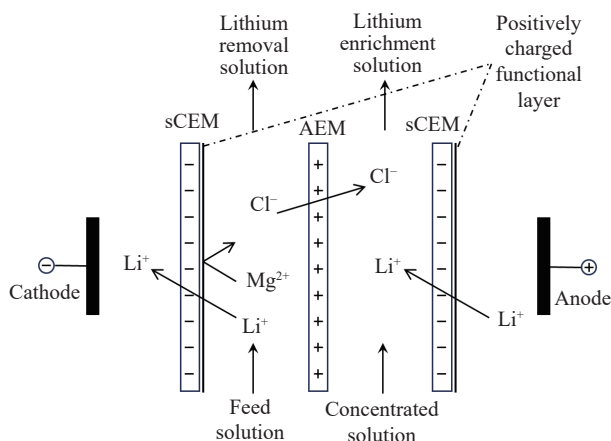


图4 选择性电渗析工艺示意图

Fig.4 Schematic of the selective electrodialysis process

辅助电极的作用是捕获阴离子, 保持溶液电中性, 同时形成闭合回路, 不同辅助电极材料电化学提锂过程的能耗和效果不同, 目前主要有金属、碳材料、导电聚合物等. 铂是最早用于电化学提锂的辅助电极, 电极表面发生电解水反应, 导致整个过程能耗较高<sup>[75]</sup>. 银电极与的  $\text{Cl}^-$  的亲和性而被用于替代铂, Kim 等<sup>[76]</sup> 开发了  $\lambda\text{-MnO}_2/\text{Ag}$  的电化学提锂系统, 在模拟多种阳离子共存条件下, 实现了低能耗提锂, 但当  $\text{Cl}^-$  浓度过高时, Ag 会发生溶解, 同时成本问题限制了银电极的发展. 采用活性炭作为辅助电极可以降低成本, 避免电极溶损问题, 碳材料的问题在于吸附没有选择性, 必须要加入相应的离子交换膜防止 Li 被吸附在电极表面<sup>[77]</sup>. 一些导电聚合物也被用于电极材料, 如, 聚苯胺 (PANI) 和聚吡咯 (PPy) 等<sup>[78]</sup>, 尽管能够捕捉溶液中的  $\text{Cl}^-$ , 但其使用寿命以及与其他阴离子之间的相

互作用还需要进一步研究. Zhao 等<sup>[79]</sup> 基于摇椅电池原理, 采用  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  为电极材料开发了一种新的提锂方法, 在施加电压条件下, 盐水中的  $\text{Li}^+$  插入  $\text{FePO}_4$  负极中形成  $\text{LiFePO}_4$ , 同时正极  $\text{LiFePO}_4$  中的 Li 被释放回到溶液中, 只需要交换电极方向即可完成循环过程, 这种技术比传统方法更具商业化前景.

除材料本身外, 合适的充放电压/电流也十分关键, 当施加电流过高, 电极表面的  $\text{Li}^+$  会迅速耗尽, 其他离子共插入电极表面, 造成 Li 的吸附量下降, 电流过低锂的回收率变小. 在充电过程中控制电流, 在放电过程中适当增加电流, 加速解吸过程增加整体效率, 是权衡电流与处理容量的有效方法<sup>[68]</sup>.

对上述几种处理方法涉及的代表性材料、适用范围和处理效果进行了总结, 结果如表 2 所示.

表 2 不同处理方法与不同材料的提锂性能比较

| Table 2 Comparison of lithium extraction performance between different treatment methods and different materials |                                                |                                                                |                                                           |                                    |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------|------|
| Method                                                                                                           | Materials                                      | Application condition                                          | Performance                                               | Regeneration                       | Ref  |
| Precipitation                                                                                                    | $\text{Al}(\text{OH})_3$                       | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 5.2; \text{Ca}/\text{Li} \leq 72.7$  | Li recovery 75.6%                                         |                                    | [16] |
|                                                                                                                  | $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $17 \leq \text{Mg}/\text{Li} \leq 26$                          | Li recovery 90%                                           |                                    | [18] |
|                                                                                                                  | $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$                   | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 4$                                   | Li recovery 98.9%                                         |                                    | [22] |
|                                                                                                                  | Mg/Al-LDHs                                     | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 13$                                  | Li recovery 92%                                           |                                    | [23] |
|                                                                                                                  | Li/Al-LDHs                                     | $\text{Na}/\text{Li} \leq 49; \text{Mg}/\text{Li} \leq 0.08$   | Li recovery 96.1%                                         |                                    | [24] |
| Solvent extraction                                                                                               | TBP-kerosene- $\text{FeCl}_3$                  | $\text{Na}/\text{Li} \leq 8; \text{Mg}/\text{Li} \leq 388.8$   | Li recovery 87.9%                                         | 89%                                | [26] |
|                                                                                                                  | HBTA + TOPO                                    | $\text{Na}/\text{Li} \leq 33.2; \text{Mg}/\text{Li} \leq 0.01$ | Li recovery 95.5%                                         | $\geq 30$                          | [29] |
|                                                                                                                  | LIX 5-Cyanex 923-ShellSol D70                  | $\text{Na}/\text{Li} \leq 22.8$                                | Li recovery 97%                                           | 98%                                | [30] |
|                                                                                                                  | [Bmim] $_3$ PW $_{12}$ O $_{40}$ -TBP-DMP      | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 78.3$                                | Li recovery 69.2%                                         | 99%                                | [32] |
| Adsorption                                                                                                       | Li/Al-LDHs                                     | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 301.6$                               | Adsorption capacity $7.27 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 12 cycles 96.3%                    | [34] |
|                                                                                                                  | Magnetic Li/Al-LDHs                            | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 284$                                 | Adsorption capacity $6.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  | 8 cycles                           | [37] |
|                                                                                                                  | Li/Al-LDHs particles                           | $\text{Na}/\text{Li} \leq 67.4; \text{Mg}/\text{Li} \leq 34.2$ | Adsorption capacity $14.5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 6 cycles 92.2%                     | [39] |
|                                                                                                                  | LMO-Na                                         | $\text{Na}/\text{Li} \leq 18.6; \text{Mg}/\text{Li} \leq 0.87$ | Adsorption capacity $33.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 6 cycles 87%<br>(Mn loss 4.4%)     | [48] |
|                                                                                                                  | HTO-400                                        | Li : Na : K = 1 : 1 : 1                                        | Adsorption capacity $34.2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 8 cycles 90.6%<br>(Ti loss 0.3%)   | [54] |
| Membrane separation                                                                                              | NF90                                           | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 10$                                  | Mg/Li decline 0.7                                         |                                    | [58] |
|                                                                                                                  | CNTs-MPMC                                      | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 21.4$                                | Mg/Li decline 1.3                                         |                                    | [61] |
|                                                                                                                  | S-ED, Asahi Glass Selemion (CSO/ASA)           | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 150$                                 | Mg/Li decline 8.0                                         |                                    | [63] |
|                                                                                                                  | Ion-distillation, ASTOM CIMS(CSO)              | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 31.6$                                | Mg/Li decline 0.01                                        |                                    | [67] |
| Electrochemical process                                                                                          | LMO@CN    Ag/AgCl                              | Li : Na : Mg = 1 : 20 : 20                                     | Adsorption capacity $34.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 50 cycles 80%                      | [69] |
|                                                                                                                  | $\text{LiMn}_2\text{O}_4$    Graphite          | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 147.8$                               | Mg/Li decline 0.37                                        | 100 cycles 91%<br>(Mn loss 0.077%) | [70] |
|                                                                                                                  | LNMO    AC                                     | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 30$                                  | Adsorption capacity $11.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ | 100 cycles 86%                     | [71] |
|                                                                                                                  | $\lambda\text{-MnO}_2$    Ag                   | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 2107$                                | Adsorption capacity $7.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ |                                    | [76] |
|                                                                                                                  | $\text{LiFePO}_4$    $\text{FePO}_4$           | $\text{Mg}/\text{Li} \leq 60$                                  | Adsorption capacity $38.9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ |                                    | [79] |



## 4 结论与展望

### 4.1 结论

随着新能源动力电池和储能设备不断发展,锂离子的需求不断增长,并且在很长一段时间内将会继续保持增长的趋势。相比矿石提锂,盐湖卤水的资源、成本优势以及更小的环境影响,将是未来主要的发展重点。我国盐湖锂浓度不高,成分复杂,特别是Mg/Li高,技术通用性差,且部分盐湖分布在生态环境脆弱的地区难以开采。现有提锂技术中,沉淀法在低Mg/Li卤水中具有较好的应用效果,但提锂周期长,Mg/Li过高沉淀剂消耗量大,提锂效率得不到保障;溶剂萃取提锂效率较高,可以根据卤水的类型选择不同的萃取剂,但萃取-反萃过程萃取剂损失较大;吸附法操作简单,选择性较好,Mg/Li适应范围广,但吸附剂多为粉末状,成型和造粒过程降低了富集容量。新兴的提锂技术中,纳滤可以实现高效提锂,但Mg/Li升高之后会显著降低其分离效果;电渗析也展现出较好的提锂应用前景,但同价离子选择性分离效果仍有待提升;以“摇椅电池”为代表的电化学方法,在卤水提锂实际应用中的效果还需要进一步研究。

### 4.2 展望

如前所述沉淀法、萃取法、吸附法、膜分离和电化学法等工艺各有优势,因地制宜选择合适的技术,实现高效、绿色和低成本提锂是保障锂资源供应的关键。基于以上研究,对盐湖提锂技术的未来发展趋势进行展望:

(1)传统方法如沉淀、萃取、吸附是工业上应用最为广泛的生产技术,研究人员在新材料开发和工艺改进等方面开展了大量研究,并取得了不错的效果,但没有从实质上解决性能突破、成本控制和寿命延长的问题。可以预见,传统方法中材料的分离效率、循环性能,仍然是改进的重点方向;整个工艺流程中的环境影响评估和处理,如脱附过程巨量淡水消耗对区域水环境造成的影响,蒸发浓缩卤水的生态可持续发展,以及萃取/脱附循环留下的有机或重金属等污染问题,值得进一步研究探讨。

(2)膜分离和电化学方法在应用中取得了突破,涌现了如耦合膜系统、“摇椅电池”等提锂新技术,有望成为主流提锂工艺之一,但商业化普及还需要得到更多实际效果的验证。在未来的研究中,成本控制是关注的重点。如开发化繁为简的新型改性工艺,减少膜污染风险,选择稳定性高容量

大的活性电极材料,降低膜和电极的使用成本。同时研发协同处理新模式,以及一体化膜分离/电化学装置,并开展能耗和回收率等方面研究,将加速新技术的工业化进程。

(3)针对盐湖中Mg/Li分离性能和机理进行了系统研究,并取得了较好的效果,Li与K、Na同价阳离子之间的竞争关系也有一些报道,但效果并不理想。使用选择性电渗析、纳滤分离等方法时,无法实现锂离子的精确、高效分离,同时分离面临通量和选择性平衡的问题,因此,有必要发展具有特异性分离功能的膜材料。此外, $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等阴离子对提锂效果的影响及作用机理尚不明确,实际盐湖体系中锂的提取效果研究还较为缺乏,盐湖资源中可能还含有钾、硼、溴、碘、铷和铯等有价值元素,加强综合利用集成技术开发,将是工业化的改进方向。

### 参 考 文 献

- [1] Vera M L, Torres W R, Galli C I, et al. Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nat Rev Earth Environ*, 2023, 4: 149
- [2] U. S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2023 [R/OL]. *U. S. Geological Survey* (2023-01-31)[2023-12-08]. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023.pdf>
- [3] Nie Z, Wu Q, Ding T, et al. Research progress on industrialization technology of lithium extraction from salt lake brine in China. *Inorganic Chem Ind*, 2022, 54(10): 1  
(乜贞, 伍倩, 丁涛, 等. 中国盐湖卤水提锂产业化技术研究进展. *无机盐工业*, 2022, 54(10): 1)
- [4] Dwight B, LeeAnn M, Hillary J, et al. A preliminary deposit model for lithium brines [R/OL]. *U. S. Geological Survey* (2013)[2023-12-08]. <https://pubs.usgs.gov/publication/ofr20131006>
- [5] Hou L S, Li X G, Jin R S, et al. China's saline lithium resources and suggestion. *Resour Ind*, 2016, 18(5): 55  
(后立胜, 李效广, 金若时, 等. 中国盐湖卤水锂资源禀赋分析与策略建议. *资源与产业*, 2016, 18(5): 55)
- [6] BP Amoco. BP statistical review of world energy [R/OL]. *BP p. l. c* (2022-06-28) [2023-12-08]. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2022-full-report.pdf>
- [7] Lucrecia López Steinmetz R, Salvi S, Gabriela García M, et al. Northern Puna Plateau-scale survey of Li brine-type deposits in the Andes of NW Argentina. *J Geochem Explor*, 2018, 190: 26
- [8] Zhao X, Zhang Q, Wu H H, et al. Extraction of lithium from salt lake brine. *Progress Chem*, 2017, 29(7): 796  
(赵旭, 张琦, 武海虹, 等. 盐湖卤水提锂. *化学进展*, 2017, 29(7): 796)
- [9] Wu Q, Liu X F, Zheng M P, et al. Present situation, existing

- problems and countermeasures of development of salt lake lithium resources in China. *Mod Chem Ind*, 2017, 37(5): 1  
(伍倩, 刘喜方, 郑绵平, 等. 我国盐湖锂资源开发现状、存在问题及对策. 现代化工, 2017, 37(5): 1)
- [10] Shi C L, Jing Y, Jia Y Z. Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid. *J Mol Liq*, 2016, 215: 640
- [11] Alessia A, Alessandro B, Maria V G, et al. Challenges for sustainable lithium supply: A critical review. *J Clean Prod*, 2021, 300: 126954
- [12] Zhang Y, Hu Y H, Wang L, et al. Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches. *Miner Eng*, 2019, 139: 105868
- [13] Fu Y, Deng M, Huang D G, et al. Research progress of lithium extraction technology from salt lake brine. *Inorg Chem Ind*, 2023, 55(9): 9  
(付煜, 邓冕, 黄冬根, 等. 盐湖卤水提锂技术研究进展. 无机盐工业, 2023, 55(9): 9)
- [14] Talens Peiró L, Villalba Méndez G, Ayres R U. Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook. *JOM*, 2013, 65(8): 986
- [15] Hamzaoui A H, Hammi H, M'nif A. Operating conditions for lithium recovery from natural brines. *Russ J Inorg Chem*, 2007, 52(12): 1859
- [16] Yang H J, Li Q H, Li B, et al. Optimization of operation conditions for extracting lithium ions from calcium chloride-type oil field brine. *Int J Miner Metall Mater*, 2012, 19(4): 290–4.
- [17] Heidari N, Momeni P. Selective adsorption of lithium ions from Urmia Lake onto aluminum hydroxide. *Environ Earth Sci*, 2017, 76(16): 551
- [18] Tran K T, Van Luong T, An J W, et al. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate. *Hydrometallurgy*, 2013, 138: 93
- [19] Tran K T, Han K S, Kim S J, et al. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as hydrated magnesium carbonate. *Hydrometallurgy*, 2016, 160: 106
- [20] Wang Y, Li Z B, Demopoulos G P. Controlled precipitation of nesquehonite ( $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) by the reaction of  $\text{MgCl}_2$  with  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . *J Cryst Growth*, 2008, 310(6): 1220
- [21] Xiao C, Xiao L S, Zeng L, et al. Thermodynamic study on removal of magnesium from lithium chloride solutions using phosphate precipitation method. *Chin J Rare Met*, 2016, 40(2): 149  
(肖超, 肖连生, 曾理, 等. 氯化锂溶液磷酸盐沉淀法除镁的热力学分析. 稀有金属, 2016, 40(2): 149)
- [22] He L H, Xu W H, Song Y F, et al. Selective removal of magnesium from a lithium-concentrated anolyte by magnesium ammonium phosphate precipitation. *Sep Purif Technol*, 2017, 187: 214
- [23] Guo X Y, Hu S F, Wang C X, et al. Highly efficient separation of magnesium and lithium and high-valued utilization of magnesium from salt lake brine by a reaction-coupled separation technology. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57(19): 6618
- [24] Sun Y, Guo X Y, Hu S F, et al. Highly efficient extraction of lithium from salt lake brine by LiAl-layered double hydroxides as lithium-ion-selective capturing material. *J Energy Chem*, 2019, 34: 80
- [25] Nguyen T, Lee M. A review on the separation of lithium ion from leach liquors of primary and secondary resources by solvent extraction with commercial extractants. *Processes*, 2018, 6(5): 55
- [26] Shi D, Bin C, Li L J, et al. Lithium extraction from low-grade salt lake brine with ultrahigh Mg/Li ratio using TBP-kerosene- $\text{FeCl}_3$  system. *Sep Purif Technol*, 2019, 211: 303
- [27] Li H F, Li L J, Peng X W, et al. Extraction kinetics of lithium from salt lake brine by N, N-bis(2-ethylhexyl) acetamide using Lewis Cell. *Hydrometallurgy*, 2018, 178: 84
- [28] Li H F, Li L J, Peng X W, et al. Selective recovery of lithium from simulated brine using different organic synergist. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27(2): 335
- [29] Zhang L C, Li L J, Shi D, et al. Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system. *Sep Purif Technol*, 2017, 188: 167
- [30] Pranolo Y, Zhu Z W, Cheng C Y. Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 2015, 154: 33
- [31] Swain B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: A review. *J Chem Technol Biotechnol*, 2016, 91(10): 2549
- [32] Hua J Y, Ma X H, Ji W H, et al. Unveiling the mechanism of liquid-liquid extraction separation of  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  using tributyl phosphate/ionic liquid mixed solvents. *J Mol Liq*, 2022, 365: 120080
- [33] Paranthaman M P, Li L, Luo J Q, et al. Recovery of lithium from geothermal brine with lithium-aluminum layered double hydroxide chloride sorbents. *Environ Sci Technol*, 2017, 51(22): 13481
- [34] Zhong J, Lin S, Yu J G.  $\text{Li}^+$  adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines. *Desalination*, 2021, 505: 114983
- [35] Zhong J, Lu Q W, Lin S, et al. Washing and desorption procedures research on granulated lithium aluminum layered double hydroxides for lithium recovery from low-grade brine. *Chem Ind Eng Prog*, 2021, 40(8): 4638  
(钟静, 陆旗玮, 林森, 等. 锂铝层状吸附剂超低位品卤水提锂冲洗和解吸过程. 化工进展, 2021, 40(8): 4638)
- [36] Zhong J, Lin S, Yu J G. Effects of excessive lithium deintercalation on  $\text{Li}^+$  adsorption performance and structural stability of lithium/aluminum layered double hydroxides. *J Colloid Interface Sci*, 2020, 572: 107
- [37] Chen J, Lin S, Yu J G. High-selective cyclic adsorption and magnetic recovery performance of magnetic lithium-aluminum layered double hydroxides (MLDHs) in extracting  $\text{Li}^+$  from ultrahigh Mg/Li ratio brines. *Sep Purif Technol*, 2021, 255: 117710
- [38] Zhong J, Lin S, Yu J G. Lithium recovery from ultrahigh  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$

- ratio brine using a novel granulated Li/Al-LDHs adsorbent. *Sep Purif Technol*, 2021, 256: 117780
- [39] Li J, Luo Q L, Dong M Z, et al. Synthesis of granulated Li/Al-LDHs adsorbent and application for recovery of Li from synthetic and real salt lake brines. *Hydrometallurgy*, 2022, 209: 105828
- [40] Zhang R, Zhong J, Lin S, et al. Study on the influence of granulation conditions on Li/Al-LDHs for lithium recovery from low grade brine. *CIESC J*, 2021, 72(12): 6291  
(张瑞, 钟静, 林森, 等. 盐湖铝系提锂吸附剂成型条件的影响研究. *化工学报*, 2021, 72(12): 6291)
- [41] Ooi K, Miyai Y, Katoh S, et al. Topotactic  $\text{Li}^+$  insertion to  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  in the aqueous phase. *Langmuir*, 1989, 5(1): 150
- [42] Yu H W, Naidu G, Zhang C Y, et al. Metal-based adsorbents for lithium recovery from aqueous resources. *Desalination*, 2022, 539: 115951
- [43] Shen X M, Clearfield A. Phase transitions and ion exchange behavior of electrolytically prepared manganese dioxide. *J Solid State Chem*, 1986, 64(3): 270
- [44] Ooi K, Miyai Y, Sakakihara J. Mechanism of  $\text{Li}^+$  insertion in spinel-type manganese oxide. Redox and ion-exchange reactions. *Langmuir*, 1991, 7(6): 1167
- [45] Feng Q, Kanoh H, Miyai Y, et al. Alkali metal ions insertion/extraction reactions with hollandite-type manganese oxide in the aqueous phase. *Chem Mater*, 1995, 7(1): 148
- [46] Liu G, Zhao Z W, Ghahreman A. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review. *Hydrometallurgy*, 2019, 187: 81
- [47] Su Y F, Qian F R, Qian Z Q. Enhancing adsorption capacity and structural stability of  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  adsorbents by anion/cation co-doping. *RSC Adv*, 2022, 12(4): 2150
- [48] Qian F R, Zhao B, Guo M, et al. Surface trace doping of Na enhancing structure stability and adsorption properties of  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  for  $\text{Li}^+$  recovery. *Sep Purif Technol*, 2021, 256: 117583
- [49] Qian F R, Zhao B, Guo M, et al. Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery. *Mater Des*, 2020, 194: 108867
- [50] Xue F, Wang B, Chen M M, et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -doped lithium ion-sieves for lithium adsorption and magnetic separation. *Sep Purif Technol*, 2019, 228: 115750
- [51] Hong H J, Park I S, Ryu T, et al. Granulation of  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  (LMO) through the use of cross-linked chitosan for the effective recovery of  $\text{Li}^+$  from seawater. *Chem Eng J*, 2013, 234: 16
- [52] Hong H J, Ryu T, Park I S, et al. Highly porous and surface-expanded spinel hydrogen manganese oxide (HMO) / $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite for effective lithium (Li) recovery from seawater. *Chem Eng J*, 2018, 337: 455
- [53] Orooji Y, Nezafat Z, Nasrollahzadeh M, et al. Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies. *Desalination*, 2022, 529: 115624
- [54] Li X W, Chao Y, Chen L L, et al. Taming wettability of lithium ion sieve via different  $\text{TiO}_2$  precursors for effective Li recovery from aqueous lithium resources. *Chem Eng J*, 2020, 392: 123731
- [55] Li X H, Mo Y H, Qing W H, et al. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review. *J Membr Sci*, 2019, 591: 117317
- [56] Bi Q Y, Zhang Z Q, Zhao C Y, et al. Study on the recovery of lithium from high  $\text{Mg}(2+)/\text{Li}(+)$  ratio brine by nanofiltration. *Water Sci Technol*, 2014, 70(10): 1690
- [57] Ying J D, Lin Y Q, Zhang Y R, et al. Developmental progress of electrodialysis technologies and membrane materials for extraction of lithium from salt lake brines. *ACS EST Water*, 2023, 3(7): 1720
- [58] Zhang T, Zheng W J, Wang Q Y, et al. Designed strategies of nanofiltration technology for  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  separation from salt-lake brine: A comprehensive review. *Desalination*, 2023, 546: 116205
- [59] Xu S, Song J F, Bi Q, et al. Extraction of lithium from Chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice. *J Membr Sci*, 2021, 635: 119441
- [60] Childress A E, Elimelech M. Relating nanofiltration membrane performance to membrane charge (electrokinetic) characteristics. *Environ Sci Technol*, 2000, 34(17): 3710
- [61] Zhang Y, Wang L, Sun W, et al. Membrane technologies for  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  separation from salt-lake brines and seawater: A comprehensive review. *J Ind Eng Chem*, 2020, 81: 7
- [62] Zhang H, Hou J, Hu Y, et al. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores. *Sci Adv*, 2018, 4(2): 1
- [63] 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. *Desalination*, 2017, 403: 128
- [64] Ding D, Yaroshchuk A, Bruening M L. Electrodialysis through nafion membranes coated with polyelectrolyte multilayers yields >99% pure monovalent ions at high recoveries. *J Membr Sci*, 2022, 647: 120294
- [65] Hu Y, Wang M, Wang D, et al. Feasibility study on surface modification of cation exchange membranes by quaternized chitosan for improving its selectivity. *J Membr Sci*, 2008, 319(1-2): 5
- [66] Hoshino T. Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Desalination*, 2013, 317: 11
- [67] Jiang C X, Chen B L, Xu Z A, et al. Ion-“distillation” for isolating lithium from lake brine. *AIChE J*, 2022, 68(6): e17710
- [68] Wu L, Zhang C Y, Kim S, et al. Lithium recovery using electrochemical technologies: Advances and challenges. *Water Res*, 2022, 221: 118822
- [69] Fang J W, Wang J, Ji Z Y, et al. Establishment of PPY-derived carbon encapsulated  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  film electrode and its performance for efficient  $\text{Li}^+$  electrosorption. *Sep Purif Technol*, 2022, 280: 119726
- [70] Xu W H, He L H, Zhao Z W. Lithium extraction from high  $\text{Mg}/\text{Li}$

- brine via electrochemical intercalation/de-intercalation system using  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  materials. *Desalination*, 2021, 503: 114935
- [71] Shang X H, Hu B, Nie P F, et al.  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ -based hybrid capacitive deionization for highly selective adsorption of lithium from brine. *Sep Purif Technol*, 2021, 258: 118009
- [72] Kim J S, Lee Y H, Choi S, et al. An electrochemical cell for selective lithium capture from seawater. *Environ Sci Technol*, 2015, 49(16): 9415
- [73] Xie N, Li Y Q, Lu Y, et al. Electrochemically controlled reversible lithium capture and release enabled by  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  nanorods. *Chem Electro Chem*, 2020, 7(1): 105
- [74] Sun S, Yu X P, Li M L, et al. Green recovery of lithium from geothermal water based on a novel lithium iron phosphate electrochemical technique. *J Clean Prod*, 2020, 247: 119178
- [75] Kanoh H, Ooi K, Miyai Y, et al. Selective electroinsertion of lithium ions into a  $\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$  electrode in the aqueous phase. *Langmuir*, 1991, 7(9): 1841
- [76] Kim S, Joo H, Moon T, et al. Rapid and selective lithium recovery from desalination brine using an electrochemical system. *Environ Sci Process Impacts*, 2019, 21(4): 667
- [77] Zhou G L, Chen L L, Chao Y H, et al. Progress in electrochemical lithium ion pumping for lithium recovery. *J Energy Chem*, 2021, 59: 431
- [78] Zhao X Y, Yang S, Hou Y D, et al. Recent progress on key materials and technical approaches for electrochemical lithium extraction processes. *Desalination*, 2023, 546: 116189
- [79] Zhao Z W, Si X F, Liu X H, et al. Li extraction from high Mg/Li ratio brine with  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  as electrode materials. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 75