

膜分离技术在盐湖提锂应用中的研究进展

余嘉俊, 赵爽, 冯霄

(北京理工大学 化学与化工学院, 北京 100081)

摘要: 近年来, 新能源等行业的迅速发展推动了对锂资源的强烈需求。我国锂资源储备丰富, 但80%分布在盐湖卤水中, 盐湖高的镁锂质量浓度比使锂资源的提取极其困难。因此, 亟须开发低成本、高效率的盐湖提锂技术, 以保证我国锂资源的稳定供应。最近研究显示, 新兴膜分离技术相较于传统工艺有望实现盐湖提锂技术的进一步突破。介绍了盐湖卤水中提取锂的最新膜技术, 从核心膜材料孔道结构、孔内化学环境的精确设计、新型成膜工艺的开发以及多种膜过程耦合的角度讨论了最新的研究成果, 以期新型膜材料的设计提供指导。同时, 进一步归纳总结目前膜分离技术在盐湖提锂过程中遇到的瓶颈问题, 并展望了仿生膜材料的潜在前景。

关键词: 盐湖卤水; Mg^{2+}/Li^{+} 分离; 膜分离技术; 膜材料精细结构; 新成膜工艺; 多过程耦合

中图分类号: TQ131.11

文献标志码: A

doi:10.12422/j.issn.1672-6952.2023.04.005

Research Progress of Membrane Separation Technology in Salt Lake Lithium Extraction

Yu Jiajun, Zhao Shuang, Feng Xiao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In recent years, the rapid expansion of industries such as new energy has significantly heightened the demand for lithium resources. China boasts ample lithium reserves; however, 80% of these reserves are concentrated in salt lake brine, and the high magnesium-to-lithium ratio inherent in salt lakes poses challenges for lithium extraction. To ensure a stable supply of lithium resources in our country, it is imperative to develop cost-effective and highly efficient technologies for lithium extraction from salt lakes. Recent studies have demonstrated that the combination of emerging membrane separation technology with traditional processes holds great potential for achieving significant advancements in lithium extraction from salt lakes. This review aims to present the latest membrane technologies for extracting lithium from salt lake brine. It comprehensively discusses cutting-edge research findings from various perspectives, including the pore structure of membrane, precise design of the chemical environment within the pores, development of innovative membrane fabrication processes, and the integration of multiple membrane processes. By doing so, the review offers valuable insights and guidance for the design of new membrane materials. Furthermore, the review provides a comprehensive overview of the current bottlenecks faced by membrane separation technology in the process of lithium extraction from salt lakes. It also explores the potential prospects of biomimetic membrane materials.

Keywords: Salt lake brine; Separation of magnesium and lithium; Membrane separation technology; Structure of membrane materials; New membrane formation technology; Multi-process coupling

锂是原子半径最小(0.152 nm)、密度最轻(0.534 g/cm³)的金属元素, 被誉为绿色能源金属和“白色石油”, 广泛应用于电子产品、新能源汽车、化工、医药、冶金等领域^[1]。在全球锂最终用途市场中, 有80%的锂资源被用于可充电锂离子电池的制

备。近年来, 世界新能源汽车以及储能系统行业发展迅速, 我国也出台了相应的双碳政策和《中国新能源汽车行业白皮书》^[2-3], 以大力支持相关行业的发展。目前, 我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六成^[4]。在全

收稿日期: 2023-07-03 修回日期: 2023-07-14

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22171022)。

作者简介: 余嘉俊(2002-), 女, 本科生, 强基化学专业, 从事多孔材料方面的研究; E-mail: JiajunYu_2002@163.com。

通信联系人: 赵爽(1991-), 男, 博士, 讲师, 从事多孔材料的设计合成及其分离过程的研究; E-mail: shuangzhao340@163.com。

球市场“绿色低碳”发展趋势下,锂资源在新能源汽车、储能、电动自行车、电动工具等多种应用场景的需求快速提升,锂及其化合物出现供不应求的状况。因此,满足我国以及全球的锂资源需求,保证锂资源的稳定持续供应,是我国乃至全球在电动汽车和储能电池等行业健康发展的前提。

为了应对锂资源需求的扩张,世界多国对锂资源勘探开发的速度逐步加快。根据美国地质调查局(USGS)2023年数据^[5],世界锂资源量约为9 800 t,锂储量2 600万t,锂主要以锂盐湖形式存在于玻利维亚、阿根廷、智利、中国等国家,以锂矿形式存在于澳大利亚以及北美、非洲等国家或地区。我国是世界最大的锂消费国和第三大锂供给国,但锂储量仅占全球的7%,需求与资源的不匹配使锂成为了卡脖子资源,亟须寻求突破点。

对于我国来说,有80%以上的锂储量储存于盐湖卤水中,其具有高镁锂质量浓度比(简称镁锂比)的特征。锂和镁的物理、化学性质相近,特别是 Mg^{2+} 和 Li^+ 的离子半径相似,分别为0.38 nm和0.43 nm^[6],这导致镁锂分离具有很大的难度,所以高镁锂比盐湖提锂是世界性难题^[7]。因此,为了满足我国和全球锂资源的强劲需求,根据我国的锂资源组成结构,开发新型的盐湖提锂技术,对推动新能源汽车等众多行业发展至关重要。

1 盐湖提锂工艺概况

1.1 传统盐湖提锂工艺

盐湖提锂工艺是以含锂盐湖卤水为原料,采用多过程耦合的技术,实现对卤水中锂元素的纯化、浓缩和提取的直接提取工艺。目前,传统的盐湖提锂工艺有沉淀法、盐梯度太阳池法-碳化法、溶剂萃取法和离子交换吸附法等单种或多种的耦合技术。虽然这些工艺已经实现初步的实际应用,但它们在生产过程中仍面临许多瓶颈问题,导致盐湖提锂工艺还有很多研究和优化的空间。

1.1.1 沉淀法 最早用于提取盐湖卤水中锂资源的方法是沉淀法,也被称为盐田富集法。其具体操作步骤是:向盐湖浓缩卤水中加入工业纯碱,使锂沉淀为碳酸锂。该方法适用于低镁锂比卤水以及无镁卤水,其主要原理是用碳酸盐类的碱或铝盐对卤水中的 Li^+ 进行沉淀,是目前工业上广泛应用且技术成熟的方法^[8]。研究表明,南美“锂三角”地区的富锂盐湖具有高锂、低镁锂比等独特资源优势,且矿区气候干燥、少有降雨降雪,拥有建设大规模盐田的条件,非常适合采用传统的沉淀法来实现盐湖卤水提锂^[9]。

虽然传统的沉淀法工艺简单,但由于其在处理过程中可能导致锂的不完全沉淀和溶解,存在锂损失严重、工艺总体收率太低等问题。

1.1.2 盐梯度太阳池法-碳化法 盐梯度太阳池法-碳化法是由于盐湖提锂的常见方法之一。太阳池提锂工艺是基于碳酸锂溶解度的负温度效应提出的,是一种利用太阳能加热盐湖卤水的方法。它的工艺流程包括在多级盐田中对盐湖卤水进行分级滩晒浓缩,获得高锂成卤;然后,将高锂成卤注入盐梯度太阳池中,并在池底布置热交换管道,同时在卤水表面铺设一层淡水;通过太阳能的辐射和地热水的作用,盐湖卤水受热并升温,使其中的锂以碳酸锂的形式结晶析出;最后,通过清洗、分级和脱水等工序,得到锂精矿。碳化法是将锂精矿进一步加工和提纯的方法。首先,碳酸锂与二氧化碳和水反应,生成更可溶性的碳酸氢锂。其次,通过分离除去杂质,最终得到纯净的碳酸锂产品^[9-10]。

目前,西藏扎布耶锂业高科技有限公司已用该方法在扎布耶盐湖进行大规模生产,年产量达到3 000~5 000 t,成为我国最大的工业锂生产基地^[11]。但是,该法具有一定的局限性,仅适用于少部分优质盐湖^[12]。

1.1.3 溶剂萃取法 溶剂萃取法是一种常用于盐湖提锂的技术,特别适用于高镁锂比盐湖卤水提锂。它利用具有高选择性的溶剂萃取剂,将 Li^+ 从盐湖卤水中提取出来,实现 Li^+ 与其他离子的分离。

在盐湖提锂的过程中,有多种萃取剂可供选择,包括醇酮类、冠醚类、有机磷类、季铵盐-偶氮类和离子液体等。醇酮类萃取剂通常存在溶解损失严重的问题,而 β -双酮类的合成成本高且溶损率较高,不适合工业应用。冠醚类萃取剂由于不同大小的环可以与离子半径匹配,具有一定的选择性。然而,大多数冠醚的价格较高,并且通过氢键作用吸引水分子,具有一定的水溶性。目前,冠醚类萃取剂在提锂方面仍处于实验室阶段,尚未有工业化应用的报道。有机磷类萃取剂是目前研究最深入的一类萃取体系,也是高镁锂比盐湖卤水中最有潜力实现工业化的提锂用萃取剂。在中性有机磷类萃取剂中,TBP/ $FeCl_3$ /煤油体系被认为是最有可能实现工业化的提锂体系。然而,实验中TBP溶损的问题较为严重,限制了该方法进一步工业化应用^[11-13]。离子液体萃取剂是一种新型的绿色提取剂,它通过向离子液体中引入具有高亲和力的官能团,使离子

液体可以萃取 Li^+ 。这种方法具有一定的应用前景。然而,目前该方法需要添加大量官能团,导致溶液的分子质量增大,黏度增加,从而影响了镁锂分离的效果。

1.1.4 离子交换吸附法 离子交换吸附法是一种用于盐湖提锂的常见方法之一。该方法利用具有选择性吸附 Li^+ 的吸附剂,从盐湖卤水中吸附 Li^+ ,并通过洗脱过程将其与其他离子分离。在离子交换吸附法中,常见的吸附剂包括无机吸附剂和有机离子交换树脂。无机吸附剂主要有铝系吸附剂、钛盐吸附剂、锰系吸附剂和复合铈酸盐吸附剂等。研究较多的是锰系吸附剂和铝系吸附剂。锰系吸附剂具有较高的选择性和较大的吸附容量,而铝系吸附剂则具有较高的吸附速度和稳定性。有机离子交换树脂是另一种常用的吸附剂,具有优异的选择性和吸附性能。它们可以通过与溶液中的 Li^+ 进行离子交换的方式实现锂的富集与分离。然而,由于吸附树脂需要加入甲醇等有机溶剂来提高吸附效果,因此树脂易受到污染,损耗严重,且复用率较低。

目前,离子交换吸附法在盐湖提锂中还存在一些挑战,如吸附剂的通用性差、实际吸附容量远低于理论吸附容量、吸附剂制备与成型工艺对吸附容量影响大以及吸附剂的复用频率低等问题^[14]。

1.2 膜分离法

膜分离法是当下产业化应用极具前景的工艺之一。相较于传统盐湖提锂工艺,膜分离法具有高效、节能、环保、占地面积小以及操作灵活性高的优势。其中,纳滤技术(Nanofiltration, NF)和电渗析技术(Electrodialysis, ED)用于卤水中 Li^+ 的提纯,正渗透技术(Forward Osmosis, FO)、反渗透技术(Retrieve Osmosis, RO)和膜蒸馏技术(Membrane Distillation, MD)用于 Li^+ 的浓缩。在实际应用过程中,通常采用多过程耦合技术达到更高的镁锂分离要求。目前,膜分离技术虽然具有很好的前景,但其依然存在膜损耗、膜污染、稳定性差和高低价离子截留率优化等问题。因此,膜材料的开发、膜制备工艺的创新以及分离过程的优化对我国盐湖提锂资源供应具有重要意义。

2 膜分离技术及其研究进展

在膜分离技术中,核心膜材料基于分子筛分效应、Donnan效应、介电排斥效应的共同作用,能有效截留 Mg^{2+} ,透过 Li^+ ,表现出良好的选择性。如何进一步提升 Li^+ 的透过性,同时保证 Mg^{2+} 的高截留率,是高效膜材料设计的关键。因此,需要对膜材料的

孔道精细结构进行精确的设计。与此同时,在真实的应用环境中,盐湖卤水成分复杂,大量的污染物会导致严重的膜污染,影响膜材料长期运行的稳定性,因此膜材料表面的改性至关重要。以下将从膜材料精细结构调控、新型膜工艺的开发等方面进行详细的论述。

2.1 膜材料精细结构调控

2.1.1 膜孔道尺寸的精细调控 镁、锂离子水合半径相似,若想实现精确的孔径筛分,需要对膜材料的孔径及孔径分布进行精确的控制。目前,基于薄膜复合聚酰胺(Thin Film Composite-Polyamide, TFC-PA)膜的 NF 膜可以用于从液体溶剂中分离小溶质^[15],在水处理、制药等领域得到了大规模的商业应用。聚酰胺选择性层是通过多孔载体上的界面聚合(Interfacial Polycondensation, IP)形成的。在传统的界面聚合工艺中,水相中的胺单体扩散到有机相中,在有机相中通过 Schotten-Baumann 反应与酰氯在水/有机界面处剧烈反应^[16]。快速的扩散和聚合,导致 PA 层的多尺度异质性和不均匀性。因此,传统界面聚合工艺制备的聚酰胺分离膜难以实现 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 高选择性筛分,需要对 IP 过程进行调控,增强孔径均匀性,以实现 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 的精确筛分。

Y.Z.Liang 等^[17]设计开发了一种利用表面活性剂自组装有序单分子膜调控界面聚合过程制备超窄孔径分布的 TFC-NF 策略,实现了亚埃级离子的高精度分离。与传统界面聚合反应过程和生成的聚酰胺分离层结构不同的是,通过添加十二烷基硫酸钠(Sodium Dodecyl Sulfate, SDS),在水/己烷界面形成自组装有序单分子膜,即孔径分布高度均匀的 PA 活性层。通过该过程制备的膜具有更高的分离选择性。

Y.Cheng 等^[18]对孔道直径的精准构筑进行了研究,研发了一种简便的方法,通过快速重离子辐射,伴随着紫外光敏化和脉冲电蚀刻,在微米厚的聚碳酸酯膜中引入离子选择性通道。通过调节入射离子的能量损失和膜的紫外敏化时间来调节通道的特征尺寸,形成平均通道直径为 $>0.24\sim 0.97$ nm 的亚纳米孔膜。后续的离子筛分实验也证明了该膜具有优异的离子选择性。在亚纳米通道较窄的膜中, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的分离比高达 600。即使是通道直径接近 1 nm 的膜, $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离比仍然高达 40。这种可控、简单的亚纳米孔膜制备方法有可能在未来规模化,并在反渗透膜净化水和电渗析膜卤水提锂方面具有很大的潜力。

虽然目前的一些研究能通过对膜材料结构的精细调控实现 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的有效筛分,但仍面临膜材料制备工艺复杂、难以大规模连续生产的问题。在后续的研究工作中,应权衡 Li^+ 分离效能和相应方法的应用难度,扩大新方法的普适性。

2.1.2 膜材料孔道化学环境的调控 通过调控孔道尺寸虽然可以实现 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的精确筛分,但该策略具有较高的技术壁垒,仍面临非常严峻的挑战。为解决这一问题,可以通过多种分离机制协同作用的方式,来降低对孔道尺寸精确程度的依赖,通常利用Donnan效应来弥补孔径筛分效应的局限性^[19]。Donnan效应的原理是膜将共离子作为多余的电荷排斥并传输反离子^[20-21]。由于分离过程中涉及同种电荷的排斥,当接近带电膜时,共离子的传输变慢,最终实现 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的选择性分离。此外,通过在孔道内部接枝亲锂基团,构筑亲和膜材料,提升对 Li^+ 的透过速率,也是一种提升 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性的策略。两种膜材料的构筑策略均需要对孔道内的化学环境进行精确的设计。

(1)构筑亲和膜。二维共价有机框架(Covalent Organic Frameworks, COFs)是一类由有机构筑单元通过共价键连接的具有结晶性的二维多孔高分子材料^[22],拥有均一的孔径、较高的孔隙率以及易于官能化等优势,是膜材料构筑的理想选择。S.Bing等^[23]在COFs纳米孔道内接枝低聚醚赋予了膜传输的特异性,促进了 Li^+ 在COFs孔道内的扩散。实验结果表明,COF孔道内相对渗透率按照 $\text{Li}^+>\text{K}^+>\text{Na}^+>\text{Ca}^{2+}>\text{Mg}^{2+}$ 的顺序降低。 Li^+ 的传输得到增强,而其他离子的传输则受到阻碍,从而实现了高选择性和渗透性。 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 分离因子达到64,证实了膜材料的高锂亲和力。然而,COFs孔道内聚醚的接枝率会直接影响孔道尺寸,需进一步平衡亲和性基团和孔道尺寸的相互制约效应,实现选择性的最大化。

X.Ruan等^[24]借助柔性机械互锁分子作为构筑单体,破坏了传统三维多孔有机框架的骨架互穿,制备了一种冠醚机械互锁的三维多孔有机框架(3D-Crown-Porous Organic Framework, 3D-Crown-POF)。3D-Crown-POF中冠醚环和吡啶片段分别提供四个冠醚O原子和一个吡啶N原子与 Li^+ 配位,表现出高的 Li^+ 特异性吸附作用。此外,每个POF结构片段上含有四个N原子,在保留 Li^+ 稳定配位结构的同时,有利于离子沿骨架的翻转和穿梭运动,进而实现对 Li^+ 的选择性传输。X.Ruan等^[24]将3D-Crown-POF作为多孔填料与商用高分子聚

二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)互混,均匀地涂覆在PFSA(Nafion 117)膜上制备了复合基质膜。由于3D-Crown-POF骨架显示出快速率、高选择性的 Li^+ 吸附性能,其复合基质膜具备了优异的 Li^+ 特异性传输能力。该研究在高镁锂比卤水中 Li^+ 的定向富集领域具有重要意义。该实验中的POF混合基质膜、POF的负载量决定其离子特异性传输能力。然而,在高负载量的条件下,复合膜的机械性能降低,因此需要对两者进行平衡以满足实际应用需求。

F.Sheng等^[25]在COF的纳米孔道内引入大量氢键位点,由于水合二价阳离子与通道之间更强的氢键作用导致二价阳离子在通过COF通道时的能垒高于一价阳离子,最终实现离子的高选择性。与之前引入静电或阳离子- π 相互作用的方式相比,在亚纳米通道中加入氢键相互作用更有效地实现了高离子选择性和渗透性。通过这种设计策略,可以构建具有丰富氢键位点的多功能COF膜(TpBDMe₂膜),在保持离子渗透速率的同时,可以显著提高离子选择性。

(2)构筑荷电膜。通过在表面和孔道内引入正电荷,利用Donnan效应,可以提升 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的分离选择性。H.Peng等^[26]报道了一种简单的策略来制备带正电的纳滤膜,用于从浓缩的镁/锂混合物中选择性地分离 Li^+ 。实验设计了一种含双齿基团的新型电解质单体(二氨基乙咪唑溴化物, Diaminoethimidazole Bromide, DAIB),并将其用于改性原始聚酰胺复合膜。结构表征和模拟结果表明,DAIB修饰带来了纳米非均质性,不仅提高了表面亲水性,而且降低了水通过约100 nm厚隔离层的传输阻力;改性膜的透水率提高了5倍,在200 h连续纳滤中表现出良好的稳定性;在600 kPa的操作压力下,卤水(镁锂比为20)表现出较高的锂通量(0.7 mol/(m²·h))。W.Wang等^[27]利用一种简便的层层自组装方法制备了没食子酸(Gallic Acid, GA)/聚乙烯亚胺(Polyethyleneimine, PEI)荷正电组装膜。实验结果表明,此荷正电组装膜具有较高的渗透选择性($\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的渗透选择性分别为132.60和17.85)。此外,更大膜面积的没食子酸/聚乙烯亚胺荷正电组装膜应用于实验设计的多级选择性电渗析,具有比商业阳离子交换膜CSO更好的分离性能。其中,通过设计淡化室与浓缩室的体积比为10:1并利用高性能单价选择性阳离子交换膜,可以同步实现锂镁分离和 Li^+ 浓缩。实验利用设计的多级选择性电渗析过程,将模拟的

一级纳滤渗透产水(镁锂比为 1,且 Mg^{2+} 和 Li^+ 质量浓度均为 0.50 g/L)进行浓缩提纯,得到了富锂溶液(Li^+ 纯度大于 96.4%,且 Li^+ 质量浓度为 8.33 g/L),这种富锂溶液可直接用于生产工业级碳酸锂。

综上所述,协同孔径筛分、Donnan 效应以及在孔内引入亲和位点,是提高 Li^+/Mg^{2+} 分离性能的有效方法,但在研发过程中需要考虑分离体系的复杂性,膜受杂离子、pH 等因素影响会使膜孔道对离子的排斥作用或亲和作用严重下降。例如,醚氧键在 pH 较低时易质子化,降低 Li^+ 的透过性能^[23],或者在高盐浓度下产生静电屏蔽作用,降低膜的电荷排斥作用,导致分离性能下降。在这种情况下,膜孔道尺寸应控制在一定范围内,以确保膜材料的分离选择性。

2.2 新型成膜工艺开发

膜材料的成膜工艺直接影响膜的结构、缺陷程度等。同时,简单、可连续化的工艺对膜材料最终的工业化应用具有重要的推动作用。传统的膜材料主要是基于相转化和界面聚合工艺。但是,在这些膜材料制备工艺过程中会产生大量的废液、废气,因此新型成膜工艺的开发势在必行。M. R. Chowdhury 等^[28]抛弃传统的界面聚合法,提出了一种全新的 3D 打印技术,制备出更薄更光滑的聚酰胺膜。实验采用电喷雾技术将反应单体直接沉积到基底上进行反应,制备了聚酰胺超薄膜。电喷雾形成的液滴较小且单体浓度较低,这使 3D 打印的聚酰胺膜厚度最低可达 15 nm,并能以 4 nm 的增量控制膜厚度,表面粗糙度可低至 2 nm。相比之下,传统膜的厚度为 100~200 nm,表面粗糙度一般大于 80 nm。与此同时,3D 打印聚酰胺膜的渗透选择性与商业标准膜相当,脱盐的综合性能明显优于商业标准膜。

2.3 多过程耦合

对于较高镁锂比的盐湖卤水,通常需要将多种膜技术进行耦合才能达到更好的镁锂分离要求。具体而言,采用单一膜工艺可以去除大部分 Mg^{2+} ,但超高 Li^+ 纯度需要通过多级 NF 工艺或多级 S-ED 工艺来实现^[29]。额外的膜工艺,如 RO 工艺和常规 ED 工艺,对浓缩 Li^+ 是必不可少的。除此之外,盐湖卤水的成分复杂,在进入纳滤和反渗透系统之前,需要通过微滤和超滤技术进行简单除杂,以保

证纳滤反渗透系统的安全运行。同时,卤水中存在大量的杂离子(例如, Na^+ 、 B^{3+}),需要去除这些杂离子以提高最终产物碳酸锂和氢氧化锂的纯度。然而,目前常规的 NF、RO、ED 等过程难以实现 Li^+ 和 Na^+ 的分离,通常是通过离子交换树脂实现分离过程。相关膜材料的研发处于初级阶段,这将是未来膜材料研发的重点方向。

3 结语与展望

新能源汽车、储能行业的快速发展推动了我国对锂资源的强劲需求。我国锂资源主要分布在盐湖,具有高镁锂比的特征,开发难度较大。因此,需要发展新型的盐湖提锂技术,以保证我国锂产品的稳定供应。膜分离法是当下产业化应用极具前景的工艺,具有诸多传统工艺无法比拟的优势。但是,核心膜材料的研发仍被国外技术垄断,实现高端盐湖提锂膜材料的突破,对我国新能源领域的发展具有战略性意义。

针对膜分离技术面临的渗透性与选择性之间的“trade-off”效应^[30],本综述从膜精细结构调控的角度出发,总结了基于不同筛分机制,如电荷筛分、亲和作用、孔径筛分以及三者协同作用的膜结构的相关设计思路,并指出在复杂的分离工况下,电荷和亲和作用将受到很大影响。因此,膜材料孔径的优化和控制是不可或缺的。为了实现更高镁锂分离系数、膜稳定性,未来可以考虑从仿生理念出发,研究生物膜的作用机制,设计新一代镁锂选择性膜,以实现高精度、高通量的镁锂高效分离。此外,相比于膜材料的分离选择性,其长循环稳定性在实际应用过程中更应受到关注。因此,相关研究工作需要重视这方面的问题,膜材料的设计与合成应符合实际应用需求。新成膜工艺的开发是膜材料扩大生产的重要环节,且与膜结构的调控具有千丝万缕的联系,简单连续化的制备策略有利于推动盐湖提锂膜材料的发展。为了进一步降低能耗,达到更高的镁锂分离要求,扩大生产,本综述还强调了多膜过程耦合的重要性。

综上所述,盐湖提锂膜技术虽然取得了一定的进展,但其分离选择性以及长循环稳定性还有待提高。新型的膜材料构筑技术对推动整个产业的发展具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国自然资源部. 中国矿产资源报告 2022[R]. 北京:地质出版社, 2022.
- [2] 上海艾瑞市场咨询有限公司. 中国新能源汽车行业白皮书[R]. 上海:[s.n.], 2020.

- [3] 史丹, 李鹏. “双碳”目标下工业碳排放结构模拟与政策冲击[J]. 改革, 2021(12): 30-44.
- [4] International Energy Agency. Global EV outlook 2022, securing supplies for an electric future[R]. Paris: IEA, 2022.
- [5] United States Geological Survey. Mineral commodity summaries 2023[R]. Reston: [s.n.], 2023.
- [6] Xu S, Song J, Bi Q, et al. Extraction of lithium from chinese salt-lake brines by membranes: Design and practice [J]. Journal of Membrane Science, 2021, 635: 119441.
- [7] 王琪, 赵有璟, 刘洋, 等. 高镁锂比盐湖镁锂分离与锂提取技术研究进展[J]. 化工学报, 2021, 72(6): 2905-2921.
- [8] 马珍. 盐湖锂资源高效分离提取技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2022, 54(10):22-29.
- [9] 乜贞, 伍倩, 丁涛, 等. 中国盐湖卤水提锂产业化技术研究进展[J]. 无机盐工业, 2022, 54(10):1-12.
- [10] 苏慧. 多组分协同溶剂萃取体系应用于高镁盐湖卤水提锂的研究[D]. 北京: 中国科学院大学(中国科学院过程工程研究所), 2021.
- [11] 丁涛, 郑绵平, 张雪飞, 等. 盐湖卤水提锂技术及产业化发展[J]. 科技导报, 2020, 38(15): 16-23.
- [12] 于建国, 孙庆, 裘晟波, 等. 支撑国家新能源战略发展的锂资源开发[J]. 无机盐工业, 2023, 55(1):1-14.
- [13] 石成龙. 离子液体体系用于盐湖卤水中提取锂的研究[D]. 西宁: 中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所), 2017.
- [14] 丁涛, 郑绵平, 彭苏萍, 等. 盐湖提锂工艺——高镁锂比盐湖锂盐吸附剂研发进展[J]. 科技导报, 2020, 38(14): 94-101.
- [15] Lau W J, Ismail A F, Misdan N, et al. A recent progress in thin film composite membrane: A review[J]. Desalination, 2012, 287: 190-199.
- [16] 齐云龙. 抗硅垢反渗透复合膜制备研究[D]. 天津: 天津大学, 2020.
- [17] Liang Y Z, Zhu Y Z, Liu C, et al. Polyamide nanofiltration membrane with highly uniform sub-nanometre pores for sub-1 Å precision separation[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 2015.
- [18] Cheng Y, Dong Y, Huang Q, et al. Ionic transport and sieving properties of sub-nanoporous polymer membranes with tunable channel size[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(7): 9015-9026.
- [19] 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.
- [20] Nishizawa M, Menon V P, Martin C R. Metal nanotubule membranes with electrochemically switchable ion-transport selectivity[J]. Science, 1995, 268(5211): 700-702.
- [21] Tagliazucchi M, Peleg O, Kröger M, et al. Effect of charge, hydrophobicity, and sequence of nucleoporins on the translocation of model particles through the nuclear pore complex[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2013, 110(9): 3363-3368.
- [22] Diercks C S, Yaghi O M. The atom, the molecule, and the covalent organic framework[J]. Science, 2017, 355(6328): eaal1585.
- [23] Bing S, Xian W, Chen S, et al. Bio-inspired construction of ion conductive pathway in covalent organic framework membranes for efficient lithium extraction[J]. Matter, 2021, 4(6): 2027-2038.
- [24] Ruan X, Zhang C, Zhu Y, et al. Constructing mechanical shuttles in a three-dimensional (3D) porous architecture for selective transport of lithium ions[J]. Angewandte Chemie, 2023, 135(7): e202216549.
- [25] Sheng F, Wu B, Li X, et al. Efficient ion sieving in covalent organic framework membranes with sub-2-nanometer channels [J]. Advanced Materials, 2021, 33(44): 2104404.
- [26] Peng H, Zhao Q. A nano-heterogeneous membrane for efficient separation of lithium from high magnesium/lithium ratio brine[J]. Advanced Functional Materials, 2021, 31(14): 2009430.
- [27] Wang W, Hong G, Zhang Y, et al. Designing an energy-efficient multi-stage selective electrodialysis process based on high-performance materials for lithium extraction[J]. Journal of Membrane Science, 2023, 675: 121534.
- [28] Chowdhury M R, Steffes J, Huey B D, et al. 3D printed polyamide membranes for desalination[J]. Science, 2018, 361(6403): 682-686.
- [29] Zhao Y, Wang H, Li Y, et al. An integrated membrane process for preparation of lithium hydroxide from high Mg/Li ratio salt lake brine[J]. Desalination, 2020, 493: 114620.
- [30] 赵培侠. 基于Zr-MOFs复合纳滤膜的构筑及分离性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2021.