

王武斌,王 锦,窦蒙蒙,等.纳滤膜镁锂分离机理与选择渗透性研究进展 [J]. 中国环境科学, 2023,43(8):3983-3993.

Wang W B, Wang J, Dou M M, et al. Research progress on separation principle and selective permeability of magnesium and lithium by nanofiltration membrane [J]. China Environmental Science, 2023,43(8):3983-3993.

纳滤膜镁锂分离机理与选择渗透性研究进展

王武斌,王 锦*,窦蒙蒙,张清云,王晓月,霍凯利,韩 超 (北京交通大学环境学院,水中典型污染物控制与水质保障北京市重点实验室,北京 100044)

摘要: 回顾了近几年关于纳滤膜分离镁锂的研究报道,主要从纳滤膜理化特征、离子电性及水合特性入手,阐述了复合纳滤膜在盐湖提锂中的主要机制.以界面聚合法为基础,梳理了近年来水相单体设计、油相单体设计、聚酰胺层表面接枝、反向界面聚合、引入中间层以及支撑层改性等方法制备的复合纳滤膜分离镁锂的研究,阐述了层层自组、涂覆交联法在优化纳滤膜性能中的特点.最后,从膜的调控方法、实际应用、工业上的开发等方面对NF膜分离镁锂做出了总结和展望,以期对纳滤提锂等领域研究提供理论支持和实践指南.

关键词: 回收锂; 纳滤分离; 界面聚合; 选择渗透; 改性膜

中图分类号: X703.1 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2023)08-3983-11

Research progress on separation principle and selective permeability of magnesium and lithium by nanofiltration membrane.

WANG Wu-bin, WANG Jin*, DOU Meng-meng, ZHANG Qing-yun, WANG Xiao-yue, HUO Kai-li, HAN Chao (Beijing Key Laboratory of Typical Pollutant Control and Water Quality Assurance, School of Civil Engineering, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China). *China Environmental Science*, 2023,43(8): 3983-3993

Abstract: This paper reviews recent studies on the separation of magnesium and lithium using nanofiltration membranes, with a primary focus on their physicochemical characteristics, ionic conductivity, and hydration features. It explains the main mechanisms of composite nanofiltration membranes in lithium extraction from salt lakes. Building upon the concept of interfacial polymerization, this review presents recent research on the separation of magnesium and lithium using composite nanofiltration membranes. These membranes are prepared through various methods such as aqueous monomer design, organic monomer design, surface grafting of the polyamide layer, reverse interfacial polymerization, the introduction of intermediate layers, and the modification of support layers. The characteristics of layer-by-layer self-assembly and coating cross-linking in optimizing nanofiltration membrane performance are elucidated. Finally, this paper provides a summary and future outlook for the separation of magnesium and lithium using nanofiltration membranes, from the perspectives of membrane modification methods, practical environmental applications, and industrial development. The aim is to offer theoretical support and practical guidelines for research fields such as lithium extraction through nanofiltration.

Key words: lithium recovery; nanofiltration separation; interfacial polymerization; selective permeation; modified membrane

锂被誉为“二十一世纪金属”,因其具有高电化学活性、高比热容、高导电性和延展性好等特点,广泛应用在新能源电池、新材料、医药、玻璃、陶瓷及航空航天等领域^[1].在 2010~2017 年七年期间,全球锂资源消耗量每年增长约 6%,预计在 2025 年将达到约 95000t^[2].据统计,锂主要使用在锂电池或其它电子设备等方面,其中电池行业中锂资源消耗约占三分之一^[3].因此如何回收锂逐渐被国内外学者广泛关注.目前,Li⁺供应主要来源于锂矿石、卤水盐湖及海水中,但随着人为开采,陆地锂矿石含量急剧减少,并且开采耗能较大,因此在水资源中回收锂

已成为未来的发展趋势.据报道,盐湖水和海水中的锂占地球总锂储量的 60%以上,主要集中在智利、中国、玻利维亚、阿根廷和美国等国家^[4-5],此外,海水中锂储量约 2300 亿 t,并且不受地理边界的限制,但由于海水中 Li⁺浓度较低(0.1~0.2mg/L)^[6],这使得海水提锂难度较大,因此现有研究多集中在盐湖卤水提锂.Li⁺的分离技术主要包括吸附法、沉淀法、溶剂萃取法以及膜分离法^[7],由于膜分离技术具有分

收稿日期: 2023-01-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(52170065)

* 责任作者, 教授, jwang1@bjtu.edu.cn

精度高、分离能耗低、选择性好、适应能力强等优点,已成为盐湖提锂的最有效技术之一^[8-9].

纳滤(NF)膜技术是一种位于超滤和反渗透之间的压力驱动膜技术,膜的孔径约为 0.5~2nm,能有效截留 200~1000Da 范围内的溶质.同时,其在 NF 过程中的 Donnan 效应、空间位阻和介电效应的协同作用,使其对二价及更高价离子具有良好的截留效应,而对一价离子具有较好的渗透性.不仅在海水淡化领域得到广泛应用,更在锂元素回收方面展现出巨大潜力,尤其是在镁锂离子的分离中,对于缓解全球锂资源短缺问题起到了重要作用.然而,当前的 NF 膜技术在处理效率上仍有待优化和提升.因此,本文将全面综述 NF 膜在镁锂分离领域的研究进展,着重讨论纳滤膜镁锂分离机理与选择渗透性的最新发展,旨在为提升 NF 膜锂回收效率和技术优化提供参考.

1 纳滤膜分离镁锂的基本原理

NF 膜多由支撑层和分离层组成,支撑层可由多种聚合物材料制成,如聚砜(PSF)、聚醚砜(PES)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺(PI)和聚四氟乙烯(PTFE);分离层指水溶液中的胺单体和有机溶剂(油相)中的酰氯单体经 IP 产生的聚酰胺层(PA),这导致膜表面产生大量致密的纳米级别孔隙且带有大量带电基团,使得带电离子的截留相对复杂.

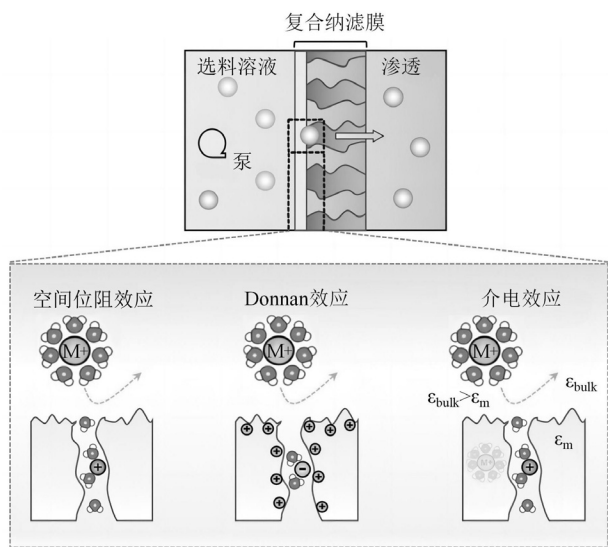


图 1 NF 膜对带电离子的分离机制^[10]

Fig.1 Separation mechanism of charged ions by NF membrane^[10]

一般来说,NF 过程中带电离子的分离性能主要受到空间位阻(尺寸效应)、Donnan 效应以及介电排斥效应的影响(图 1).

1.1 空间位阻效应

碱金属离子在水溶液中常以水合态形式存在,在通过不带电的纳米通道时会发生部分脱水,Li⁺的水合直径(0.76nm)小于 Mg²⁺的水合直径(0.86nm)且 Li⁺的水合能远低于 Mg²⁺,意味着水合 Mg²⁺要克服更高的脱水能垒才能进入孔道(图 2)^[11].

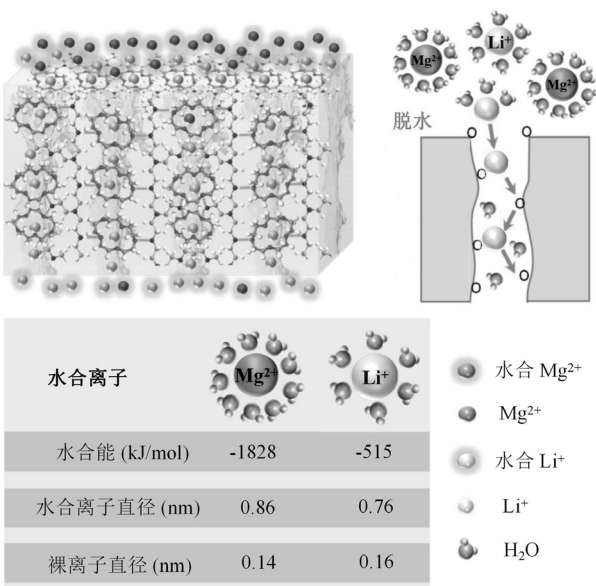


图 2 Mg²⁺、Li⁺的水合离子在 15-冠醚-5 纳米通道的传输过程^[11]

Fig.2 Transport of hydrated ions Mg²⁺ and Li⁺ in 15-crown Ether-5nanochannels^[11]

有研究表明^[12],离子通过纳米孔隙会引起离子周围的焓和熵的变化,焓势垒与离子脱水能垒有关,熵势垒与离子的运动自由度有关.因此实现 Li⁺的高渗性不仅要探究离子水合能或水合直径,还要关注纳米孔道的空间效应.目前常结合分子动力学(MD)模拟来探究 Mg²⁺、Li⁺在纳滤膜表面的分离情况,但未能探明 Li⁺完整的渗透过程.有学者利用过渡态理论计算了 NF 过程中,Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺在自由扩散和加压系统中的焓和熵,发现较小尺寸的裸离子熵损失较少^[13].这给 NF 分离镁锂提供了新的思路,可从 Mg²⁺、Li⁺脱水前后的焓熵差异来量化 NF 膜选择渗透的难易程度.目前仅考虑尺寸效应,理论上 NF 膜孔径为 0.76~0.86nm 能达到理想的分离效果,但在

0.1nm 范围内调控孔径难度较大,并且膜表面孔径通常分布不均匀,如何有效调控膜孔尺寸并提高孔径分布均匀性是未来研究的重点。

此外,一些碱金属离子水合直径虽小于 Li^+ ,但它们在纳米通道内的迁移率却低于 Li^+ 。Wen 等^[14]利用重离子照射和紫外照明在聚乙二醇酯(PET)薄膜中制备了直径约为 0.6nm 的纳米孔道,孔道内离子运输顺序为: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$,作者通过 MD 模拟证实了由于部分脱水的 Li^+ 比 Na^+ 、 K^+ 的水合层尺寸更小,因此通过纳米通道表现出更高的离子迁移率。值得注意的是,一些碱金属离子输运没有水合层包裹则不能通过纳米孔道。Joshi 等^[15]通过真空过滤氧化石墨烯(GO)悬浮液制备了微米厚层压板,当浸没在水中,层压板就像分子筛一样能截留所有水合半径大于 0.45nm 的溶质,但二甲亚砜中的 K^+ ($d=0.266\text{nm}$)被 GO 层压板的离子通道拦截。

1.2 Donnan 效应

NF 膜是一种荷电膜,在膜表面静电场力作用下,

对盐溶液中同名离子产生排斥,对异名离子产生吸引,当施加外压时,同名离子趋向远离膜,为保持溶液电中性,异名离子也被截留下来,一般来说价态越高的同名离子其截留率越高。目前市场上大多数商业 NF 膜是由哌嗪(PIP)和均苯三甲酰氯(TMC)经 IP 反应合成的,由于 PA 层存在过剩的酰氯键,在溶液中水解形成带负电的羧基,因此显示出膜负电性。近年来有学者将带有大量胺基支链的聚乙烯亚胺(PEI)溶于水溶液与油相 TMC 缩聚为酰胺基,多余的胺基在水溶液中质子化使得 PA 层表面带正电^[16]。

根据 DLVO 理论,带电离子与 NF 膜表面的相互作用是由范德华力和膜静电力所决定的(图 3(a)),荷负电膜(PIP 基的 PA 层)在分离镁锂时,两者相互作用能均为负,膜会同时吸引两种离子,使得 Mg^{2+} 渗透性增加;当荷正电膜(PEI 基的 PA 层)分离镁锂时,膜的静电斥力主导相互作用能,由于 Mg^{2+} 价态较 Li^+ 高,所受到的相互作用远高于 Li^+ (图 3(b))^[17],因此荷正电膜更适合分离镁锂盐溶液。

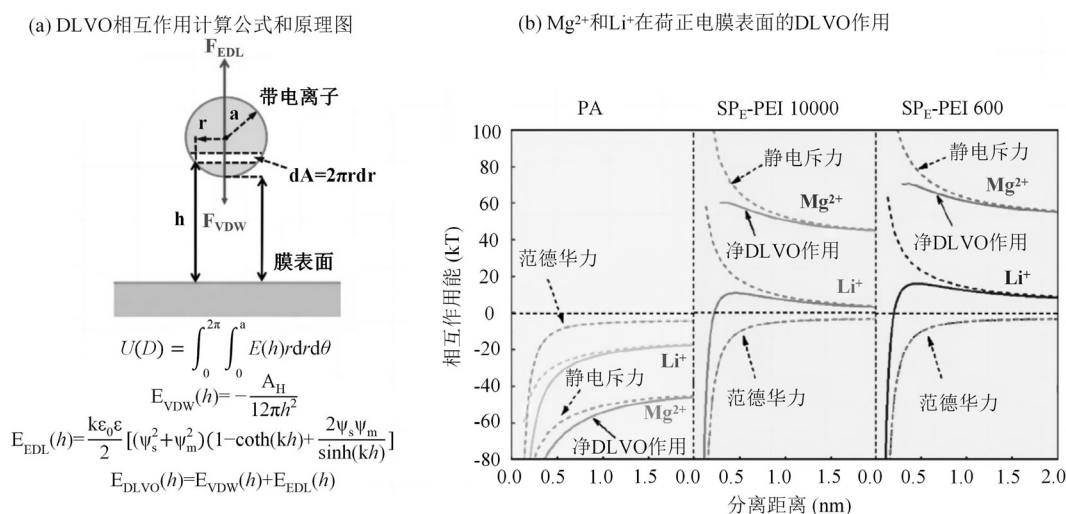


图 3 Mg^{2+} 和 Li^+ 在 NF 膜表面的受力情况^[17]

Fig.3 The stress of Mg^{2+} and Li^+ on the surface of NF membrane^[17]

1.3 介电排斥效应

介电效应又可细分为 Born 效应和镜像效应,前者主要是由于纳米孔中空间约束引起的介电常数差限制了溶质与溶剂分子的运动,后者主要指溶液与膜存在较大的介电常数差时,会诱导介电常数较小的膜材料发生极化作用并带上与离子同性同量的电荷,有利于离子的截留^[18]。介电效应通常与 Donnan 效应相互作用来调节离子输运,如

Wen 等^[19]用 Desal-5DL 商业 NF 膜处理稀释的盐湖卤水时,由于 Donnan 效应和介电效应的耦合,使得 Mg^{2+} 、 Li^+ 在混盐溶液中有分离效果,但锂通量和镁锂选择性不高。目前,大多数研究中对介电效应机制讨论较少,相对集中在空间位阻和 Donnan 效应中。一般来说,上述三大机制能协同促进镁锂分离,而 Donnan 效应在荷正电膜 NF 提锂过程中起主导作用。

1.4 补偿效应

调控膜孔尺寸和增强 Donnan 效应不仅提高了 NF 膜对 Mg^{2+} 的排斥作用,而且降低了 Li^+ 的渗透性,因此这两种效应仅能合理解释高分离系数,但很难说明 Li^+ 的渗透性增加.实际上,水合离子在部分脱水进入膜后,可以与孔壁上的某些官能团发生水化作用以弥补离子脱水的损失^[20],但离子对孔壁的高亲和力可能导致粘性效应(图 4(a)),从而增加传质阻力^[21].

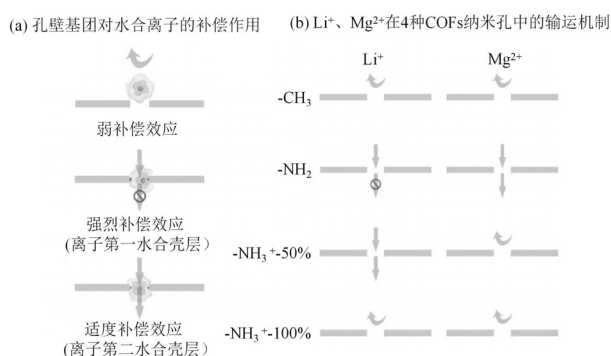


图 4 Li^+ 和 Mg^{2+} 受补偿效应影响的分离机制^[22]

Fig 4 The separation mechanism of Li^+ and Mg^{2+} affected by compensation effect^[22]

Fang 等^[22]在 COFs 孔壁基团上接枝了不同链长的官能团,从而得到疏水性、亲水性、中等电正性和强电正性 4 种 COFs 膜模型(TbPa-ethyl- CH_3 、TbPa-ethyl- NH_2 、TbPa-ethyl- NH_3^+ -50%、TbPa-ethyl- NH_3^+ -100%),随后利用径向分布函数(RDFs)证实了 Mg^{2+} 、 Li^+ 周围通常有两个水合壳层,在进行镁锂混盐过滤时,他们发现 NH_3^+ -50%基团仅参与 Li^+ 第二水合层补偿,并且展现出最佳的渗透性,但较多亲水性 $-NH_2$ 会强烈补偿 Li^+ 第一、二水合层,并对 Li^+ 产生滞留效应。 Mg^{2+} 脱水损失较 Li^+ 大,由于 Mg^{2+} 与水分子之间的强烈作用,导致所有孔壁基团只能进入 Mg^{2+} 的第二合层,这样使得 Mg^{2+} 的补偿效应较小,更有利于膜孔对 Mg^{2+} 的排斥(图 4(b)).因此,实现 Li^+ 高渗透性的关键在于孔壁上的端基保持与 Li^+ 适当的亲和力。

2 复合 NF 膜对镁锂选择渗透性的研究进展

IP 反应能快速制备复合 NF 膜,但其超快反应速率不可避免地导致了 NF 膜存在缺陷,从而降低了膜性能.可通过改良膜制备方法来提升 NF 性能,从而

突破分离性与渗透性的“trade-off”效应,如水相单体设计、油相单体设计、PA 层表面接枝、反向界面聚合(RIP)、引入中间层以及支撑层改性等方法.通常,镁锂选择渗透性主要与膜电荷、孔径、表面粗糙度、亲水性、PA 层厚度等因素有关.如表 1 所示,复合 NF 膜对镁锂的选择透过性几乎大于商业 NF 膜,并且多数研究集中在荷正电 NF 膜.

2.1 水相单体设计

NF 膜的分离性能主要由 PA 分离层决定,小分子胺单体(如 PIP)反应活性较高,易溶于正己烷中,可迅速形成厚且致密的 PA 层;大分子胺单体(如 PEI)在水相中扩散较慢,在 IP 反应后期因初生层致密使得大分子胺单体扩散变得困难,从而更多形成疏松较薄的 PA 层.然而,随着人们对 NF 膜分离性能要求越来越高,单一胺单体制备的膜很难达到要求,因此单体设计在制备高镁锂选择分离中尤为重要.

2.1.1 单体选择 Guo 等^[23]利用“自上而下”法对 PEI 热解制备了氨基化碳量子点(CQDs- NH_2),然后以其作为胺单体制备得到较薄的 NF 膜,由于表面结构中含有丰富的胺基提高了正电荷量,在最佳条件下其镁锂分离系数($S_{Li, Mg}$)和渗透性能分别为 11.42 和 $11.98 L/m^2 \cdot h \cdot bar$. 4-双(3-氨基丙基)哌嗪(DAPP)是一种 PIP 衍生物,由于其支链较 PIP 长且末端带有伯胺已被广泛用于制备带正电荷的 NF 膜.Li 等^[24]采用 DAPP 和 TMC 制备了带正电的中空纤维 NF 膜,结果表明膜性能与水相单体含量的变化有关,而与油相无关,并且 $MgCl_2$ 与 $LiCl$ 的截留率差异达到 47.5%.有研究证明 NF 膜分离选择性与两相单体交联结构有关,对于小分子胺单体 PIP 或 DAPP,扩散到油相过程中,从产生小的聚合物簇开始瞬时聚合,单体的扩散速率决定了初始膜的厚度,而初始膜也决定了 NF 膜最终结构^[25].因此存在一种化学平衡,即 NF 膜的酰胺界面层完全网络化,形成一种完全交联且无聚集孔的 PA 层,可通过控制胺单体/TMC 比值调控 PA 层交联结构,以制备孔径小且分布均匀的 NF 膜.

选择挥发性胺单体能进行气/液 IP,可增大酰氯单体与胺单体反应接触面积,此外,由于胺单体浓度较液/液反应低,反应速率缓慢,有利用调节 PA 层结构参数.Wu 等^[26]以 PES 为支撑层,将乙二胺(EDA)作为水相单体注入 PES 下腔,再将 TMC 加入进行 IP

反应(图 5(a)-(b)),由于 EDA 易挥发,在室温下保持 40min 以建立稳定的气相环境,成功制备了荷正电 NF 膜,与液/液 IP 相比,该种反应过程中胺单体总比酰氯单体丰富,并且由于气/液 IP 过程中反应动力学缓慢,控制反应时间可轻松调控 PA 层的表面电荷和平均孔径.制备的NF膜对MgCl₂截留率较高(98.5%),对LiCl较低(22.6%),在长期过滤实验中,还可保持较高的镁锂分离性($S_{Li,Mg}$ =28).

表 1 复合 NF 膜的结构形貌参数及对镁锂的选择渗透性

Table 1 Structure and morphology parameters of composite NF membrane and selective permeability of magnesium and lithium

NF 膜材料	电性	等电点	平均孔半 径(nm)	PA 层 O/N	水接触角 (°)	分离层厚 度(nm)	粗糙度 (nm)	镁锂分离系 数($S_{Li,Mg}$)	渗透性(L/ $m^2 \cdot h \cdot bar$)	Mg^{2+}/Li^{+}	操作压 强(bar)	参考 文献
NF 90(商业膜)	负	3.80	0.83	—	—	—	—	2.10	—	20	3	[24]
DK(商业膜)	负	3.30	—	—	—	—	—	2.94	—	24	8	[62]
DL-2540(商业膜)	负	4.25~4.55	0.47	—	—	—	—	2.86	3×10^{-6d}	60	20~30	[63]
PES/PEI-TMC	正	9.30	0.48	1.28	58	—	21.4	20.00	5.02	20	8	[16]
PES/CQDs-NH ₂ /TMC	正	8.85	—	—	36.8	35~39	22.9	14.42	11.98	30	2	[23]
HPAN/DAPP/TMC	正	9.5	0.83	0.43	—	100	51.60	2.60	7.7	20	3	[24]
PES/EDA/TMC(气相 IP)	正	8.2	0.77	—	58.3	353~641	—	28.00	11	20	6	[26]
PES/PEI-PIP/TMC	正	9.3	—	—	75	—	18.5	—	5.06	—	8	[27]
PAN/PIP-NH ₂ -POSS /TMC	负	4.1	323 ^c	1.16	—	21.8	0.69	43.9	15	1	2	[28]
PES/PEI- γ CDs(0%)/TMC	正	9.70	—	—	61	110.16	52.7	7	7.15	20	4	[29]
PES/PEI- γ CDs(0.3%)/TMC	正	9.40	—	—	52	71.9	50.6	10.8	4.86	20	4	[29]
PES/PEI- γ CDs(0.9%)/TMC	正	9.70	—	—	50	—	37.1	1.25	13.08	20	4	[29]
PES/PIP-GO/TMC	负	3.70	0.53	4.82	50	136	10.09	—	14.60	—	10	[52]
PES/PIP-PHF/TMC	负	—	0.64	0.93	38.2~44.5	98.2~110.4	5.84	13.1	6.7	21.4	6	[31]
PSF/PEI-15C5/TMC	正	—	—	1.28	—	—	4.40	11.90	8	20	5	[11]
HPAN/UiO-66-NH ₂ -PEI/TMC	正	17.5 ^a	433 ^c	1.32	12	37.1	6.76	36.90	30.6	20	4	[32]
PES/PEI-GQD-NH ₂ /TMC	正	9.16	0.59	—	25	62.39	8.79	27.86	11.94	20	3	[33]
PES/DAPP-BHC-CN/TMC	正	7.50	0.46	—	70	—	11.48	23.9	5.60	73	4	[34]
PES/PEI-MWCNTs-COOK/TMC	正	8.67	443 ^c	—	35	—	11.69	57.67	12.23	20	3	[35]
PES/PEI-MWCNTs-OH/TMC	正	—	0.50	—	25~37	52.6~70.1	5.78	4.1	14	21.4	4	[36]
PAN/PIP-[MimAP][Tf ₂ N]/TMC(1.5%)	正	7.6	0.35	1.60	44.5	—	3.94	6.90	5.7	20	6	[37]
PAN/PIP-[MimAP][Tf ₂ N]/TMC(2.0%)	正	7.8	0.32	1.64	46.8	—	3.45	8.12	4.71	20	6	[37]
PES/PIP/TMC-AB ₂	负	4.81	0.40	1.25	40.4	32.1	5.26	73	12.73	21.4	10	[38]
PES/PIP/BTC	负	4.75	0.16	1.18	32.1	15	5.39	—	8.46	—	10	[39]
PSF/PIP/TMC/PEI	正	8.2	0.50	1.08	—	121	77.00	12.37	2.5×10^{-6d}	20	6	[17]
PEI/EDA/TMC/BPEI/EDTA	正	7.8	0.2	0.81	43	135	4.80	9.20	—	24	10	[40]
PSF/PEI/TMC/DAIB	正	8.7	0.40	0.51	40	95	6.40	16.60	15.5	15.3	6	[41]
PSF/PEI/TMC/DHTAB	正	10	0.23	—	—	79	17.50	60.10	6	40	4	[42]
PSF/PEI/TMC/QEDTP	正	8.4	0.53	—	66~70	100	2.5	15.6	18.8	120	6	[43]
PSF/PEI/TMC/QBPD	正	9	—	—	72.4	116	5.2	5.2	13.6	50	6	[44]
PSF/PEI/TMC/HMTAB	正	10 ^a	0.46	—	76.7	110	5.70	10.10	16.32	50	6	[45]
PSF/TMC/PEI	正	9.47	0.36	0.81	65	246	10.5	9.22	1.48	20	15	[46]
PE/TMC/PIP	负	-0.2 ^a	0.29	0.99	57	420	32.6	18	4.8	20	6	[47]
PES/SWCNT-PDA/PIP/TMC/PEI	正	18.1 ^b	310 ^c	0.96	—	52.8	—	33.4	12.5	14	4	[48]
PES/CNC-COOH/PEI/TMC	正	7.8	0.69	1.45	40	60.3	6.21	12.15	4.17	30	8	[49]
PES/CNC/PEI/TMC	正	8.3	0.63	1.43	45	75.9	9.81	5.79	2.44	60	8	[49]
PES-GO/PEI/TMC	正	8.84	0.66	—	—	59.8	17.21	16.13	11.15	20	3	[52]
PES-MWCNTs-COOK/PEI/TMC	正	8.63	—	—	28	58.4	25.73	58.58	14.46	20	3	[53]
PSF-UiO-66-NH ₂ /PIP/TMC	负	4.58	0.17	1.42	34.72	114	104	78.6	4.47	30.6	10	[55]
PES/PSS/PAH/PSS/PAH/PSS	负	-10.8 ^a	0.31	—	—	75	—	87.2	10	60	4	[57]
PES/MPD-CuCl ₂	正	7.4	—	—	54.1	100	22.1	3.9~8.0	9.05~16.16	23.5	5	[58]

注:a、b分别表pH=7和6.4时的Zeta电位(mV);c表中性分子截留率为90%对应的分子量;d表水渗透系数(cm^2/s);O/N反映PA层的交联情况,一般来说,O/N 越小交联情况越好,反之越差.

2.1.2 混合胺单体 不同胺单体之间可能存在竞争关系,使得 PA 层交联度和电荷量发生改变.Lu

等^[27]在 PEI 中加入少量 PIP 制备得到较疏松的 NF 膜,表面负电性增加,增加渗透通量,同时仍保持对 MgCl_2 较高的截留率.Zhao 等^[28]选择氨基化多聚体低聚硅氧烷(NH_2 -POSS)与 PIP 共混,产生具有交联结构的 PA- NH_2 -POSS 混合网络,利用核磁共振光谱法证实了由于氢键的作用,混合单体扩散速率较纯 PIP 慢,使得交联度降低,膜结构薄而疏松,此外,胺基的引入使得电荷密度增强,进而导致膜渗透性在几乎不变的情况下, $S_{\text{Li, Mg}}$ 大幅提升.

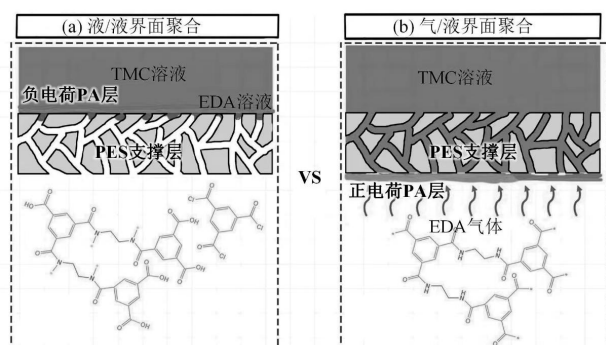


图 5 两种界面聚合制备的对比^[26]

Fig.5 Comparison of the two interfacial polymerization preparation method^[26]

2.1.3 水相添加剂 将纳米材料或其它添加剂与水相胺溶液混合能调控单体扩散,影响 IP 聚合反应速率从而达到调控 PA 层电荷、孔径、厚度、交联度及亲水性等结构参数.此外,由于一些纳米材料本身带有亲水官能团及纳米孔隙,在增强膜表面亲水性的同时为 Li^+ 提供纳米通道,提高渗透性能.前人已将 γ -环糊精(γ -CDs)^[29]、氧化石墨烯(GO)^[30]、羟基化氧化石墨烯(PHF)^[31]、15-冠醚-5(15C5)^[11]、UiO-66- NH_2 ^[32]、胺化石墨烯量子点(GQDs- NH_2)^[33]、两性离子功能化 C_3N_4 (BHC-CN)^[34]、多壁碳纳米管(MWCNTs)^[35-36]、离子液体^[37]等混入水相参与界面聚合反应,较未添加前镁锂选择分离性均有显著提升.该方法操作简单、重现性好,有利于工业化生产,是调控纳滤膜的研究热点之一.

2.2 油相单体设计

改变油相中的酰氯单体也能调控 IP 反应进程,优化 NF 膜孔径和电荷性.Hu 等^[38]以 3,5-二氨基苯甲酸和亚硫酰氯混合成功合成了 3,5 二(苯胺)苯甲酰氯(AB_2),并将其混合至 TMC 有机相中,制备了具有荷负电的复合 NF 膜,随着 AB_2 浓度增加至

0.02%(w/v),PA 层厚度和孔径均减小,表面正电荷量上升,对 MgCl_2 和 LiCl 的截留率分别为 99.12%和 35.19%,高分离性主要原因是 AB_2 的-NSO 易水解成胺基,促进了 PIP 与酰氯单体的反应,消耗了酰氯键减小了膜的电负性.Yuan 等^[39]利用加热法合成了 1,2,3,4-环丁烷四羧酸氯(BTC),将其作为油相单体与 PIP 经 IP 制备得到高亲水性、光滑表面、低负电性 NF 膜,并且 PA 层孔径相对变小,提高 Donnan 效应同时增强了筛分作用,对 MgSO_4 截留高达 99.4%.值得注意的是该膜对 CaCl_2 截留率为 99.1%,对 Ca^{2+} 有强抗沉积作用.虽然油相单体设计的 NF 膜分离镁锂研究并不多见,但上述研究为高选择、高渗透、强抗污染的 NF 提锂提供了新思路.一般来说,具有较小分子结构尺寸的酰氯不仅能使产生的膜具有更密集的分层,还能赋予或改性膜电荷.制备 NF 膜常见的油相单体有多酰氯、联苯酰氯、脂环酰氯、间苯二甲酰氯.

2.3 PA 层表面接枝

Lu 等^[17]先以 PIP 和 TMC 经 IP 反应完成初始膜制备,然后将不同分子量的 PEI 溶于乙醇再将其倒在初始 PA 层上完成二次 IP.与初始膜相比,表面正电性增强,亲水性提高,O/N 减小证实了低分子量(600Da)PEI 接枝导致膜孔径减小,在高 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 质量比(150)时, $S_{\text{Li, Mg}}$ 达到 12.37.有望运用在实际盐湖卤水 Li^+ 回收.Li 等^[40]以相转化法制备了 PEI 超滤膜,再在此基础上以 EDA 与 TMC 交联,最后在支化 PEI(BPEI)覆盖下接枝乙二胺四乙酸(EDTA),与未改性膜相比,该膜表现的 $S_{\text{Li, Mg}}$ (9.2)有明显增加,但与大多数复合 NF 膜相比仍然较低,并且制备步骤繁琐不利于工业生产.Peng 等^[41]将含双齿胺基的新型电解质单体(DAIB)接枝在 PEI-TMC 膜表面,随后利用 RDFs 证明了 DAIB 减小了膜内“水-膜”相互作用,促进了水分子输运,使得水渗透性提高了 5 倍,并在 200h 连续 NF 中保持良好的稳定性和较高的镁锂分离性.

用季铵盐接枝 PA 层可提高膜表面的正电荷密度,该材料具有价格低廉、水溶性好等特点,是比较有开发潜力的新型膜材料.Gu 等^[42]合成了多氨基季铵盐(DHTAB),并将其接枝到 PA 层表面,DHTAB 的引入使膜表面电荷密度增加到 $5.16\text{mC}/\text{m}^2$,是原始 PA 膜的 3 倍, Mg^{2+} 的截留也随之增强.Xu 等^[43]合成

了双季铵盐(QEDTP),然后将其修饰 NF 膜以提高 PA 层荷正电性,等电点由 7.7 增至 8.4,改性后的膜有较高的分子截留量,并且水渗透性和镁锂分离性均得到显著改善.Feng 等^[44]合成了一种名叫季铵化双吡啶(QBPD)的新单体,QBPD 单体含有二元电荷位点和胺基,通过酰胺化反应锚定在初始 PEI 膜上,改性膜的纯水通量是 PEI 膜的 2.8 倍.此外,QBPD 膜在 162h 过滤时间内表现出良好的稳定性,同时该膜对高 Mg^{2+}/Li^{+} 的盐溶液也具有良好分离性能.Luo 等^[45]将合成的新型溴化铵(HMTAB)接枝在 PEI-TMC 表面,虽然 PA 层增厚 20%,水接触角增加 46%,但表面孔径增大并且正电性增强,在保持镁锂选择性不变的同时,水通量提升了 3.6 倍.但大多数文献报道的季铵盐类荷正电 NF 膜多通过辐射诱导法制备,其工业化难度较大.

2.4 RIP 复合膜

传统的 IP 法是先支撑层上浸润水相胺溶液,再用油相酰氯溶液覆盖膜表面以进行 IP 反应,而反向界面聚合法(RIP)是调转了水/油相的添加顺序.

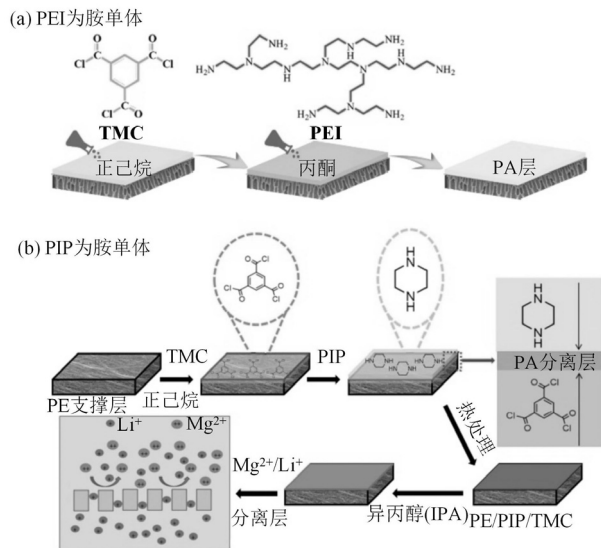


图 6 RIP 膜的制备流程^[46-47]

Fig.6 The preparation process of RIP membrane^[46-47]

Li 等^[46]在研究 NF 膜分离镁锂时,将 PEI 和 TMC 单体的顺序逆转,用丙酮溶液替代胺单体的水溶液(图 6(a)),成功制备出了致密且薄并带电均匀的荷正电纳滤膜,在 NF 过程中表现出较高的水通量($22.25L/m^2 \cdot h \cdot bar$),单盐溶液中 $S_{Li, Mg}$ 达到 13.93,混盐体系中 $S_{Li, Mg}$ 为 9.22.Wang 等^[47]在聚乙烯多孔衬

底(PE)上倾入 TMC 再在表面涂覆 PIP 以进行 IP,制备好的膜置于异丙醇溶液中活化(图 6(b)),当高 PIP 浓度(0.3% W/V)时,表面呈现低负电性,虽能得到较高的镁锂分离性,但水渗透性降低了,这是由于 PA 交联度上升,致使表面孔径致密,分离层厚度增加,从而提高了水力阻力.虽然目前 RIP 不是 NF 膜的主流制备法,但由于反应区中胺浓度远高于 TMC,反应后会残留大量未反应的胺基,表面有利于形成电荷分布更均匀的正电荷,在未来实现镁锂高分离性中非常具有研究价值.

2.5 引入中间层

在支撑层与 PA 层之间引入中间层也是一种常见的 NF 膜调控手段.Yang 等^[48]将聚多巴胺(PDA)改性的单壁碳纳米管(SWCNT)真空过滤至 PES 表面,在制备得到 PIP/TMC 膜后,在表面接枝 PEI 形成复合 NF 膜,初始 PA 层的尺寸效应与 PEI 层的 Donnan 效应相互协同,在 $2000mg/L$ 且 Mg^{2+}/Li^{+} 为 20 的盐水条件下表现出高选择性($S_{Li, Mg}=33.6$),其水渗透性达到 $12L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$,并且该膜在 Mg^{2+}/Li^{+} 分别为 10、20、40 的条件下 $S_{Li, Mg}$ 均相似,表明这种 NF 膜的分离选择性受 Mg^{2+}/Li^{+} 影响并不大.该种 NF 制备方法可能在不同 Mg^{2+}/Li^{+} 的盐湖中提锂具有很大前景,将大大简化了提锂工艺.

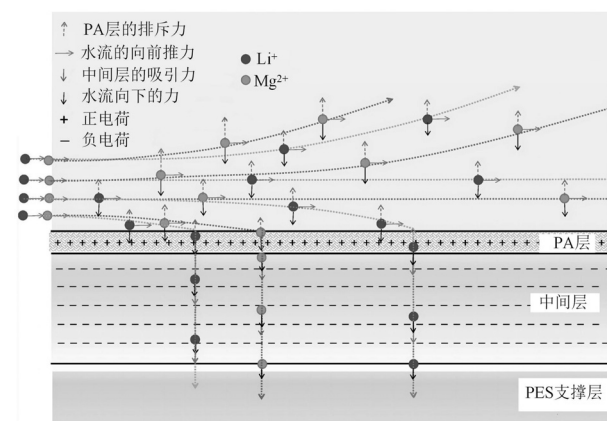


图 7 Janus 膜的镁锂分离原理^[49]

Fig.7 Principle of magnesium-lithium separation in Janus membrane^[49]

由于中间层的电性和亲水性与表层有很大不同,中间层引入可制备 Janus 膜,与传统的 NF 膜相比,Janus 膜的每一面都具有不对称的特性,中间层可提供一个内在的驱动力,从而影响离子沿指定方向

的运输(图 7).Guo 等^[49]在 PES 表面覆盖一层羧基化纤维素(CNC-COOH),然后在表面进行水/油单体的界面聚合从而形成三层结构的 Janus 膜,亲水层中的大量羧基产生负电位,疏水层 PA 层带有正电荷,进而形成了具有疏水/亲水、正/负电荷的不对称膜结构,无官能团的 PES 底膜具有疏水性,在总浓度为 2000mg/L, Mg^{2+}/Li^{+} 为 30 时,该膜的 $S_{Li,Mg}$ 可达到 12.15. Janus 膜常见的制备方法还有调控聚合反应温度^[50]和支撑层的胺基化^[51]等.

2.6 支撑层改性

支撑层多是由聚合物分子经相转化制备得到的超滤膜,而在底膜铸膜液中添加纳米材料也能提升 NF 膜对镁锂的分离选择性.Xu 等^[52]将 GO 均匀分散至 PES 铸膜液中,然后在改性基膜上制备薄而疏松的 PEI/TMC 界面层,改性后的 $S_{Li, Mg}$ 为 16.13,几乎与改性前相同,但渗透性能提高了 123%;随后该团队又将羧酸钾功能化的 MWCNTs(MWCNTs-COOK)掺入底膜中制备出复合纳滤膜,该膜的 $S_{Li,Mg}$ 达到 58.58,较改性前提高了 193%,但渗透通量下降了 39.68%^[53].

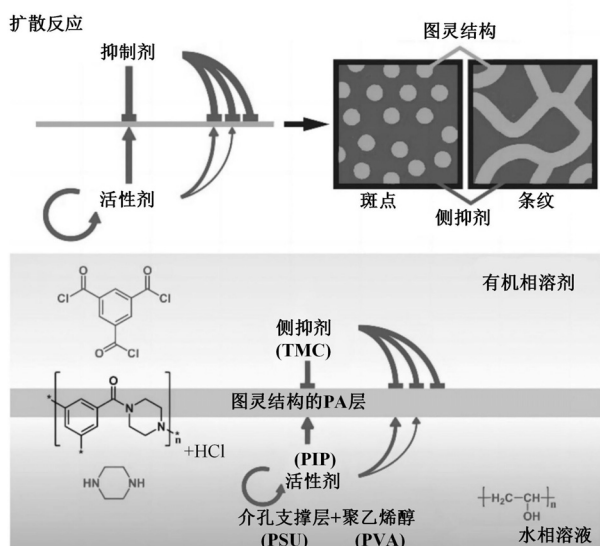


图 8 界面聚合过程中的图灵结构^[54]

Fig.8 Turing structure in the process of interfacial polymerization^[54]

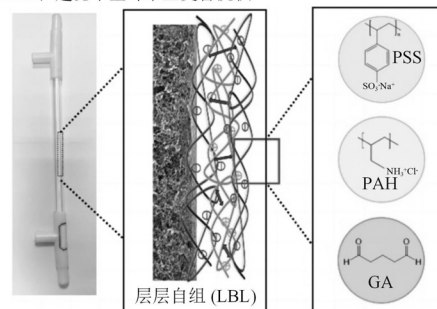
在 IP 过程中,若增加两相单体的扩散速率差异将会在膜表面形成斑点或条纹状的图灵结构(图 8),这种结构存在较多高水渗透性位点,能大幅提高膜通量^[54].Yuan 等^[55]将 UiO-66-NH₂ 纳米颗粒混入

PSF 聚合物中,再以 PSF-UiO-66-NH₂ 为基底制备出无缺陷的 PA 层.由于纳米条纹的出现和 PA 层厚度减小,该膜水通量比初始膜提高了 2.18~2.67 倍,合成膜的 $S_{Li,Mg}$ 高达 78.6.随后为了增强阳离子筛分,又制备了一种具有纳米条纹结构、适当孔径和高电荷密度的脂肪族 NF 膜,这使得尺寸效应和 Donnan 效应对一/二价阳离子的协同作用增强,从而增强了膜对 Mg^{2+} 、 Li^{+} 选择性^[56].

2.7 其他调控方法

除了传统的 IP 过程中作改进,也有学者利用层层自组装(LBL)和涂覆交联法来制备较高分离性能的膜.

(a) PSS 和 PAH 在超滤中空纤维上交替沉积



(b) 涂覆交联法制备的 NF 膜

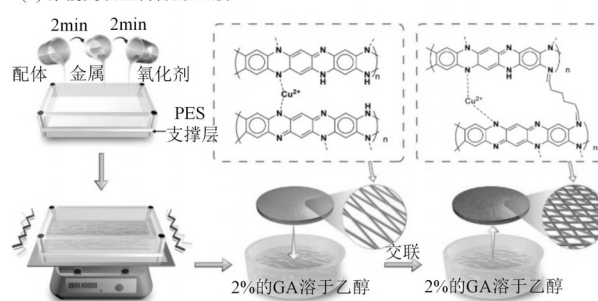


图 9 LBL 和涂覆交联法制备 NF 的过程^[57-58]

Fig.9 Preparation of NF membrane by LBL and coating cross-linking method^[57-58]

He 等^[57]将聚苯乙烯磺酸盐(PSS)和聚盐胺丙胺(PAH)交替沉积在超滤中空纤维上,并以戊二醛(GA)交联,制备得到 LBL 薄膜(图 9(a)),一方面 PAH 的磺酸基团对 Mg^{2+} 结合力远大于 Li^{+} ,另一方面该膜对离子的筛分作用较大(孔径为 0.18~0.40nm),使得 $S_{Li,Mg}$ 高于大多数酰胺体系的 NF 膜($S_{Li,Mg}$ 为 78.5~87.2).但该研究不足之处是无法将 LBL 膜内部电荷量化,无法探明分离层的微观结构,仅仅以顶层的 PSS 电性猜测该膜带负电.Wang 等^[58]同样在 PES

支撑层上涂覆间苯二胺(MPD)与 Cu^{2+} 的混合溶液(图 9(b)),并用 GA 提高 Cu-MPD 的交联度,优化后的膜具有较高的透水性和 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 选择性;Mi 等^[59]在 PES 层上以小分子 DMAPA 和 1,3-二溴丙烷作为桥接剂和交联剂进行涂覆交联,优化后的膜在 pH 值为 6 条件下 Zeta 电位达到 63mV,并且也表现出对 MgCl_2 良好的截留性(95%以上).此外,通过电场辅助也能同时实现高 Li^+ 通量和超高 Mg^{2+} 截留率,并且能在带负电荷的 NF 膜表面原位重建高密度正电荷^[60-61].

3 总结与展望

本文主要从 NF 膜分离镁锂的原理及研究进展两个方面进行综述.IP 法因其操作容易、设备简单、反应迅速等优点广泛用于 NF 膜制备,因此主要总结了复合 NF 膜的调控方法,简要分析了镁锂选择渗透的影响机理,列举了优化后的膜结构参数对膜性能影响的案例.在仅考虑空间位阻效应条件下,膜孔半径应介于 Mg^{2+} (0.43nm)、 Li^+ (0.38nm)水合半径之间才更能适用于镁锂分离,并且荷正电 NF 膜更能高效分离镁锂.水油单体设计、分离层表面接枝、RIP、引入中间层以及支撑层改性均旨在提高 Mg^{2+} 的排斥作用,增强 Li^+ 及水分子在纳米通道中的输运能力,以突破选择性和渗透性相互制约的难题.基于上述总结,NF 膜分离镁锂在未来研究中应集中以下三个方面:

3.1 未来应进一步丰富改性膜的方法.水相改性剂的选取不应仅考虑增强膜分离效率,还须兼顾渗透性和防污性,开发更多材料以突破膜的“trade off”效应.IP 反应中伯胺、仲胺和酰氯键共同决定了膜的理化性质,目前水相单体的选择较为丰富,但油相单体的选择及调控的研究较少,未来应加强调控酰氯单体的研究.Janus 膜具有“截 Mg^{2+} 渗 Li^+ ”的特点,但制备过程繁琐,实际上单体扩散过程可能会造成 PA 层正反面理化性质不同,未来可从调控两相单体扩散的角度简化 Janus 膜的制备.此外,目前学者在研究 NF 分离镁锂时大多集中在 IP 法制膜中,而 LBL 法、涂覆交联法以及外场调控等方法也能制备高性能膜,分离渗透的效率甚至远高于传统 IP 式膜.但存在操作繁琐、成本较高、工业化难度较大的缺点,亟需开发新技术对这些方法进行改良.

3.2 事实上,实际盐湖中的成分较为复杂,关于对其它单价离子(Na^+ 、 K^+ 等)与 Li^+ 竞争透过性还知之甚少,以及这些竞争对 $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+$ 和 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ 分离选择的影响尚不明确,未来可从该方面进行深入探究.此外,应厘清温度、浓度、单/多价离子与 Li^+ 的质量比等因素对 NF 提锂的影响机理,针对不同地域、不同环境、不同成分的盐湖,采用合适的膜材料及膜工艺,以提高分离效率、降低生产成本.

3.3 目前 NF 提锂的理论体系尚不完善,实验室成果难以转化为大规模工艺生产,未来学者还应当如何在如何丰富理论体系、改进制膜条件、创新工艺流程、简化生产流程等方面深入研究.

参考文献:

- [1] Sun Y, Wang Q, Wang Y H, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine [J]. Separation and Purification Technology, 2021, 256:117807.
- [2] Li X H, Mo Y H, Qing W H, et al. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review [J]. Journal of Membrane Science, 2019,591:117317.
- [3] Meng F, McNeice J, Zadeh S S, et al. Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries [J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2021,42(2): 123-141.
- [4] Xu X X, Wang P T, Xu W C, et al. Plasma-catalysis of metal loaded SBA-15 for toluene removal: Comparison of continuously introduced and adsorption-discharge plasma system [J]. Chemical Engineering Journal, 2016,283:276-284.
- [5] 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 [J]. Hydrometallurgy, 2013,133:75-83.
- [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] 蒋晨啸,陈秉伦,张东钰,等.我国盐湖锂资源分离提取进展 [J]. 化工学报, 2022,73(2):481-503.
Jiang H C, Chen B L, Zhang D Y, et al. Progress in isolating lithium resources from China salt lake brine [J] Journal of Chemical Industry and Engineering, 2022,73(2):481-503.
- [8] Tabelin C B, Dallas J, Casanova S, et al. Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives [J]. Minerals Engineering, 2021,163:106743.
- [9] 林钰青,张以任,邱宇隆,等.膜技术在盐湖提锂中的进展和展望 [J]. 无机盐工业, 2023,55(1):33-45.
Lin Y Q, Zhang Y R, Qiu Y L, et al. Progress and prospect of membrane technology in lithium extraction from salt lake brine [J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023,55(1):33-45.
- [10] Lu D, Yao Z K, Jiao L, et al. Separation mechanism, selectivity

- enhancement strategies and advanced materials for mono-/multivalent ion-selective nanofiltration membrane [J]. *Advanced Membranes*, 2022,2:100032.
- [11] Li H, Wang Y, Li T, 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.
- [12] Ritt C L, Liu M, Pham T A, et al. Machine learning reveals key ion selectivity mechanisms in polymeric membranes with subnanometer pores [J]. *Science Advances*, 2022,8(2):eabl5771.
- [13] Pavluchkov V, Shefer I, Peer-Haim O, et al. Indications of ion dehydration in diffusion-only and pressure-driven nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022,648:120358.
- [14] Wen Q, Yan D X, Liu F, et al. Highly Selective Ionic Transport through Subnanometer Pores in Polymer Films [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016,26(32):5796–5803.
- [15] Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and Ultrafast Molecular Sieving Through Graphene Oxide Membranes [J]. *Science*, 2014,343(6172):752–754.
- [16] 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 $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio [J]. *Desalination*, 2019,449:57–68.
- [17] Lu D, Ma T, Lin S S, et al. Constructing a selective blocked-nanolayer on nanofiltration membrane via surface-charge inversion for promoting Li^+ permselectivity over Mg^{2+} [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021,635:119504.
- [18] Thibault K, Zhu H, Szymczyk A, et al. The averaged potential gradient approach to model the rejection of electrolyte solutions using nanofiltration: Model development and assessment for highly concentrated feed solutions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2015,153:126–137.
- [19] Wen X M, Ma P H, Zhu C L, et al. Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration [J]. *Separation and Purification Technology*, 2006,49(3):230–236.
- [20] Chen Y J, Zhu Y D, Ruan Y, et al. Molecular insights into multilayer 18-crown-6-like graphene nanopores for K^+/Na^+ separation: A molecular dynamics study [J]. *Carbon*, 2019,144:32–42.
- [21] Epsztein R, DuChanois R M, Ritt C L, et al. Towards single-species selectivity of membranes with subnanometre pores [J]. *Nature Nanotechnology*, 2020,15(6):426–436.
- [22] Xu F, Dai L H, Wu Y L, et al. $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ separation by membrane separation: The role of the compensatory effect [J]. *Journal of Membrane Science*, 2021,636:119542.
- [23] Guo C S, Qian X M, Tian F, et al. Amino-rich carbon quantum dots ultrathin nanofiltration membranes by double “one-step” methods: Breaking through trade-off among separation, permeation and stability [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,404:127144.
- [24] 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.
- [25] Sarkar P, Modak S, Karan S. Ultrasensitive and Highly Permeable Polyamide Nanofilms for Ionic and Molecular Nanofiltration [J]. *Advanced Functional Materials*, 2021,31(3):2007054.
- [26] Wu M B, Ye H, Zhu Z Y, et al. Positively-charged nanofiltration membranes constructed via gas/liquid interfacial polymerization for $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022,644:119942.
- [27] Wu D H, Yu S C, Lawless D, et al. Thin film composite nanofiltration membranes fabricated from polymeric amine polyethylenimine imbedded with monomeric amine piperazine for enhanced salt separations [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2015,86:168–183.
- [28] Zhao J H, You X D, Wang G Z, et al. Mix-charged polyamide membranes via molecular hybridization for selective ionic nanofiltration [J]. *Journal of Membrane Science*, 2022,644:120051.
- [29] Zhao Y, Li N, Shi J, et al. Extra-thin composite nanofiltration membranes tuned by γ -cyclodextrins containing amphipathic cavities for efficient separation of magnesium/lithium ions [J]. *Separation and Purification Technology*, 2022,286:120419.
- [30] Wang J, Zhao C W, Wang T, et al. Graphene oxide polypiperazine-amide nanofiltration membrane for improving flux and anti-fouling in water purification [J]. *RSC Advances*, 2016,6(85):82174–82185.
- [31] Shen Q, Xu S J, Xu Z L, et al. Novel thin-film nanocomposite membrane with water-soluble polyhydroxylated fullerene for the separation of $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ aqueous solution [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019,136(41):48029.
- [32] Aghili F, Ghoreyshi A A, Van der Bruggen B, et al. A highly permeable UiO-66- NH_2 /polyethyleneimine thin-film nanocomposite membrane for recovery of valuable metal ions from brackish water [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021,151:244–256.
- [33] Xu P, Hong J, Xu Z Z, et al. Novel aminated graphene quantum dots (GQDs- NH_2)-engineered nanofiltration membrane with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ separation efficiency [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,258:118042.
- [34] Bi Q Y, Zhang C, Liu J D, et al. Positively charged zwitterion-carbon nitride functionalized nanofiltration membranes with excellent separation performance of $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ and good antifouling properties [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021,257:117959.
- [35] Xu P, Hong J, Xu Z Z, et al. MWCNTs-COOK-assisted high positively charged composite membrane: Accelerating Li^+ enrichment and Mg^{2+} removal [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2021,212:108686.
- [36] Zhang H Z, Xu Z L, Ding H, et al. Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^+ [J]. *Desalination*, 2017,420:158–166.
- [37] Wu H H, Lin Y K, Feng W Y, et al. A novel nanofiltration membrane with [MimAP][Tf₂N] ionic liquid for utilization of lithium from brines with high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ ratio [J]. *Journal of Membrane Science*, 2020, 603:117997.
- [38] Hu P, Yuan B B, Niu Q J, et al. Modification of polyamide nanofiltration membrane with ultra-high multivalent cations rejections and mono-/divalent cation selectivity [J]. *Desalination*, 2022,527:115553.
- [39] Yuan B B, Jiang C, Li P F, et al. Ultrathin polyamide membrane with decreased porosity designed for outstanding water-softening performance and superior antifouling properties [J]. *ACS Applied*

- Materials & Interfaces, 2018,10(49):43057–43067.
- [40] Li W, Shi C, Zhou A, et al. A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for LiCl/MgCl₂ separation [J]. Separation and Purification Technology, 2017,186:233–242.
- [41] Peng H W, 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.
- [42] Gu T R, Zhang R N, Zhang S Y, et al. Quaternary ammonium engineered polyamide membrane with high positive charge density for efficient Li⁺/Mg²⁺ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2022, 659:120802.
- [43] Xu Y, Peng H W, Luo H, et al. High performance Mg²⁺/Li⁺ separation membranes modified by a bis-quaternary ammonium salt [J]. Desalination, 2022,526:115519.
- [44] Feng Y X, Peng H W, Zhao Q. Fabrication of high performance Mg²⁺/Li⁺ nanofiltration membranes by surface grafting of quaternized bipyridine [J]. Separation and Purification Technology, 2022,280: 119848.
- [45] Luo H, Peng H W, Zhao Q. High flux Mg²⁺/Li⁺ nanofiltration membranes prepared by surface modification of polyethylenimine thin film composite membranes [J]. Applied Surface Science, 2022,579: 152161.
- [46] Li Y H, Wang S H, Wu W Y, et al. Fabrication of positively charged nanofiltration membrane with uniform charge distribution by reversed interfacial polymerization for Mg²⁺/Li⁺ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2022,659:120809.
- [47] Wang Q Y, Dong Y P, Ma J M, et al. Polyamide/polyethylene thin film composite (PA/PE-TFC) NF membranes prepared from reverse-phase interface polymerization (RIP) for improved Mg(II)/Li(I) separation [J]. Desalination, 2023,553:116463.
- [48] Yang Z, Fang W X, Wang Z Y, et al. Dual-skin layer nanofiltration membranes for highly selective Li⁺/Mg²⁺ separation [J]. Journal of Membrane Science, 2021,620:118862.
- [49] Guo C S, Li N, Qian X M, et al. Ultra-thin double Janus nanofiltration membrane for separation of Li⁺ and Mg²⁺: “Drag” effect from carboxyl-containing negative interlayer [J]. Separation and Purification Technology, 2020,230:115567.
- [50] Liu S, Wu C, Hung W S, et al. One-step constructed ultrathin Janus polyamide nanofilms with opposite charges for highly efficient nanofiltration [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017,5(44): 22988–22996.
- [51] Wu C R, Liu S H, Wang Z Y, et al. Nanofiltration membranes with dually charged composite layer exhibiting super-high multivalent-salt rejection [J]. Journal of Membrane Science, 2016,517:64–72.
- [52] Xu P, Hong J, Qian X M, et al. “Bridge” graphene oxide modified positive charged nanofiltration thin membrane with high efficiency for Mg²⁺/Li⁺ separation [J]. Desalination, 2020,488:114522.
- [53] Xu P, Hong J, Xu Z Z, et al. Positively charged nanofiltration membrane based on (MWCNTs-COOK)-engineered substrate for fast and efficient lithium extraction [J]. Separation and Purification Technology, 2021,270:118796.
- [54] Tan Z, Chen S F, Peng X S, et al. Polyamide membranes with nanoscale Turing structures for water purification [J]. Science, 2018,360(6388):518–521.
- [55] Yuan B B, Wang N, Zhao S H, et al. Polyamide nanofiltration membrane fine-tuned via mixed matrix ultrafiltration support to maximize the sieving selectivity of Li⁺/Mg²⁺ and Cl⁻/SO₄²⁻ [J]. Desalination, 2022,538:115929.
- [56] Yuan B B, Zhao S H, Xu S J, et al. Aliphatic polyamide nanofilm with ordered nanostripe, synergistic pore size and charge density for the enhancement of cation sieving [J]. Journal of Membrane Science, 2022,660:120839.
- [57] He R R, Dong C J, Xu S S, et al. Unprecedented Mg²⁺/Li⁺ separation using layer-by-layer based nanofiltration hollow fiber membranes [J]. Desalination, 2022,525:115492.
- [58] Wang L, Rehman D, Sun P F, et al. Novel positively charged metal-coordinated nanofiltration membrane for lithium recovery [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021,13(14):16906–16915.
- [59] Mi Z Z, Liu Z X, Jin S Z, et al. Positively charged nanofiltration membrane prepared by polydopamine deposition followed by crosslinking for high efficiency cation separation [J]. Polymer Testing, 2021,93:107000.
- [60] Li Q, Liu H, He B Q, et al. Ultrahigh-efficient separation of Mg²⁺/Li⁺ using an in-situ reconstructed positively charged nanofiltration membrane under an electric field [J]. Journal of Membrane Science, 2022,641:119880.
- [61] Li Q, Liu Y H, Liu Y H, et al. Mg²⁺/Li⁺ separation by electric field assisted nanofiltration: the impacts of membrane pore structure, electric property and other process parameters [J]. Journal of Membrane Science, 2022,662:120982.
- [62] Yang G, Shi H, Liu W Q, et al. Investigation of Mg²⁺/Li⁺ separation by nanofiltration [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011, 19(4):586–591.
- [63] Sun S Y, Cai L J, Nie X Y, et al. Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane [J]. Journal of Water Process Engineering, 2015,7:210–21.

作者简介: 王武斌(1996-),男,四川资阳人,北京交通大学博士研究生,主要从事水污染控制与管理研究.发表论文 4 篇.wangwubin2021@163.com.