

Research progress on lithium-ion sieves for extracting lithium from salt lake brines

Shanshan Huo Jin Niu Zheyuan Fan Yang Xu Tianyu Wang

Xi'an Gold-In Membrane Environmental Protection Technology Co., Ltd., Xi'an, Shaanxi, 710054, China

Abstract

Salt lake brine is an important source of lithium resources in the world, and it is of great significance to study the technology of extracting lithium from it. Lithium ion sieves, with their unique ion recognition characteristics and efficient adsorption performance, have demonstrated significant advantages in the field of lithium extraction from salt lakes. By summarizing the application results of lithium ion sieve in lithium extraction from salt lake brine in recent years, combing the distribution characteristics of lithium resources in salt lake and the existing methods of lithium extraction, the structural characteristics and performance differences of metatitanic acid, lithium manganese oxide and composite lithium ion sieve were deeply analyzed. The precursor synthesis method and removal agent selection of lithium manganese oxide ion sieve in lithium extraction from salt lake were mainly discussed. Lithium manganese oxide ion sieve has good application prospects due to its low cost and large adsorption capacity, but its cycle stability and corrosion resistance still need to be optimized.

Keywords

salt lake brine; lithium ion sieve; lithium manganese oxide; lithium extraction technology; adsorption performance

锂离子筛在盐湖卤水提锂中的研究进展

霍姗姗 朱津 范哲远 徐阳 王天雨

西安金藏膜环保科技有限公司, 中国·陕西 西安 710054

摘 要

盐湖卤水作为全球锂资源的重要来源, 研究提锂技术意义重大。锂离子筛凭借独特的离子识别特性与高效吸附性能, 在盐湖提锂领域展现出显著优势。通过整理总结近年来锂离子筛在盐湖卤水提锂中的应用成果, 梳理盐湖锂资源分布特征及现有提锂方法, 深入剖析偏钛酸、锂锰氧化物及复合型锂离子筛的结构特点与性能差异, 重点探讨锂锰氧化物离子筛在盐湖提锂中的前体合成方法与脱除剂选择。锂锰氧化物离子筛因成本低、吸附容量大等特点具备良好应用前景, 但其循环稳定性与耐腐蚀性仍需优化。

关键词

盐湖卤水; 锂离子筛; 锂锰氧化物; 提锂技术; 吸附性能

1 引言

随着全球新能源产业的迅猛发展, 锂作为关键战略资源的需求急剧增长。盐湖卤水蕴含丰富的锂资源, 占全球已探明锂资源总量 60% 以上, 是未来锂供应的主要来源。可盐湖卤水中锂离子浓度低、伴生离子复杂, 提锂过程面临选择性差、能耗高等挑战^[1]。传统提锂方法如沉淀法、溶剂萃取法在应用中存在诸多局限, 亟需开发高效、环保的新型提

锂技术。锂离子筛作为一种具有“分子筛”效应的功能材料, 通过离子交换机制实现锂离子的选择性吸附, 为盐湖卤水提锂提供新思路^[2]。近年来, 关于锂离子筛的研究不断深入, 其在盐湖提锂中的应用价值日益凸显, 开展相关研究综述对推动该领域技术进步具有重要意义。

2 盐湖锂资源分布特性及主要提锂方法

2.1 分布特性

全球盐湖锂资源分布呈现明显的地域性特征, 主要集中在“锂三角”地区, 如智利、阿根廷、玻利维亚交界的盐湖带以及中国青藏高原盐湖群。智利阿塔卡玛盐湖锂浓度高达 1300 mg/L 以上, 镁锂比低至 0.03, 是全球最优质的盐湖锂资源之一^[3]。中国青海盐湖锂浓度多在 30-150 mg/L, 镁锂比普遍大于 100, 西藏盐湖锂浓度相对较高, 但海拔高、气候恶劣, 开发难度大。盐湖卤水的化学成分复杂, 除锂离子

【基金项目】1、陕西省科技创新引导专项(基金)项目-重点研发计划项目(2023GXLH-060); 2、西安市科技计划项目-重点科技成果就地转化项目(24CGZH0001)。

【作者简介】霍姗姗(1991-), 女, 中国陕西榆林人, 硕士, 工程师, 从事盐湖卤水提锂研究。

子外,还含有大量钠离子、钾离子、镁离子、钙离子等伴生离子,且不同盐湖的离子组成差异显著。这种复杂的离子环境与低锂浓度特性,使得盐湖提锂必须解决离子分离难题,对提锂技术的选择性提出极高要求。而且盐湖卤水的pH值、温度等物理化学性质也对提锂过程产生重要影响,进一步增加提锂技术的开发难度。

2.2 主要提锂方法

目前盐湖卤水提锂主要采用沉淀法、溶剂萃取法、膜分离法和吸附法等。沉淀法通过向卤水中添加碳酸盐、硼酸盐等沉淀剂,使锂离子形成沉淀实现分离^[4]。文献认为该方法工艺简单、成本低,但仅适用于镁锂比极低的盐湖,且沉淀剂用量大,易造成环境污染^[5]。溶剂萃取法利用有机溶剂对锂离子的选择性萃取作用,实现锂与其他离子的分离。常用的萃取剂有TBP、D2EHPA等,经多项研究证实,该方法提锂效率高,但存在有机溶剂易挥发、毒性大、乳化现象严重等问题,限制其大规模应用。膜分离法包括纳滤、电渗析等,通过膜的选择透过性实现锂离子的分离^[6]。有研究表明,该方法操作简便、环保,但膜材料成本高、易污染,且在高镁锂比卤水中分离效果不佳。吸附法利用吸附材料对锂离子的选择性吸附特性,将锂离子从卤水中分离出来^[7]。常用的吸附材料有铝盐吸附剂、钛酸盐吸附剂和锂离子筛等,其中锂离子筛因具有高选择性、高吸附容量和良好的循环性能,成为近年来的研究热点。

3 盐湖卤水锂离子筛概述

3.1 偏钛酸锂离子筛

偏钛酸锂离子筛以偏钛酸为原料,通过高温焙烧等工艺制备而成。其结构中存在大量的层状通道,为锂离子的嵌入与脱出提供空间。偏钛酸锂离子筛具有较高的热稳定性和化学稳定性,在酸性和碱性条件下均能保持良好的结构。研究表明,偏钛酸锂离子筛对锂离子的吸附容量可达30-50 mg/g,且在高镁锂比卤水中表现出一定的选择性^[8]。但该类离子筛的制备过程需要高温焙烧,能耗较高,且吸附动力学较慢,限制其实际应用。偏钛酸锂离子筛在吸附过程中容易发生结构畸变,导致循环稳定性下降。为了改善其性能,有研究提出通过掺杂金属离子、表面改性等方法对偏钛酸锂离子筛进行优化^[9]。例如,掺杂锌离子可以提高其吸附容量和选择性,表面包覆二氧化硅可以增强其耐腐蚀性和循环稳定性。

3.2 锂锰氧化物离子筛

锂锰氧化物离子筛以锂锰氧化物为活性组分,具有尖晶石型结构。在制备过程中,通过脱锂处理形成具有离子交换能力的空位,从而实现对锂离子的选择性吸附。锂锰氧化物离子筛的吸附容量可达50-80 mg/g,远高于偏钛酸锂离子筛。该类离子筛的制备工艺相对简单,成本较低,且在常温下即可进行吸附操作,能耗较低。锂锰氧化物离子筛对锂

离子的选择性较高,在卤水镁锂比为100时,锂镁分离系数可达1000以上^[10]。而锂锰氧化物离子筛在酸性条件下容易发生锰的溶解,导致结构破坏和吸附性能下降。为了解决这一问题,有研究采用表面修饰、元素掺杂等方法对其进行改进,得出采用二氧化钛包覆可以有效抑制锰溶解,提高其化学稳定性;掺杂钴离子可以改善其晶体结构,提高吸附容量和循环稳定性^[11]。

3.3 复合型锂离子筛

复合型锂离子筛是将两种或两种以上的功能材料复合在一起,形成具有协同效应的新型吸附材料。常见复合型锂离子筛包括锂锰氧化物/碳复合材料、偏钛酸/铝盐复合材料等。这类离子筛结合不同材料的优点,具有更高的吸附容量、更好的选择性和循环稳定性。有研究证实,锂锰氧化物/碳复合材料不仅具有锂锰氧化物离子筛的高吸附容量和选择性,还具有碳材料的高导电性和良好的机械性能,能够提高离子筛的吸附动力学和循环稳定性^[12]。复合型锂离子筛的制备方法主要有溶胶-凝胶法、共沉淀法、水热合成法等。通过调控复合材料的组成和结构,可以优化其吸附性能^[13]。另外也有研究指出,复合型锂离子筛的制备工艺相对复杂,成本较高,且各组分之间的界面相互作用难以控制,需要进一步深入研究^[14]。

4 盐湖卤水提锂应用锂锰氧化物离子筛

4.1 离子筛前体的合成

4.1.1 固相合成法

固相合成法是制备锂锰氧化物离子筛前体的常用方法之一,该方法将如碳酸锂、氢氧化锂等锂源,和如二氧化锰、碳酸锰等锰源按一定比例混合,在高温下进行固相反应,生成锂锰氧化物前体。研究表明,此方法优点是工艺简单、操作方便,适合大规模生产,但该方法需要高温焙烧,能耗较高,且反应过程中容易出现结块现象,导致产物粒径不均匀,影响吸附性能^[15]。为了提高固相合成法的产物质量,有研究通过优化反应温度、反应时间和原料配比等工艺参数,以及采用球磨预处理等方法,改善产物的晶体结构和粒径分布^[16]。比如在较低温度下长时间焙烧可以获得结晶度更高、粒径更均匀的锂锰氧化物前体,从而提高离子筛的吸附容量和选择性。

4.1.2 液相合成法

液相合成法包括共沉淀法、溶胶-凝胶法、水热合成法等,具有反应温度低、产物粒径均匀、纯度高等优点。共沉淀法是将锂盐和锰盐的混合溶液与氢氧化钠、氨水等沉淀剂混合,在一定条件下生成沉淀,经过过滤、洗涤、干燥和焙烧后得到锂锰氧化物前体。溶胶-凝胶法是通过金属醇盐的水解和缩聚反应形成溶胶,再经凝胶化、干燥和焙烧得到前体。水热合成法是在高温高压的水溶液中进行反应,直接生成具有特定结构的锂锰氧化物前体。液相合成法制备的

前体具有更好的晶体结构和表面性能,能够提高离子筛的吸附性能和循环稳定性^[17]。比如水热合成法制备的锂锰氧化物前体具有更高的比表面积和更多的活性位点,从而提高对锂离子的吸附容量。

4.2 脱除剂的选择

在锂锰氧化物离子筛的应用过程中,脱除剂的选择对提锂效率和成本至关重要。常用的脱除剂包括酸溶液如盐酸、硫酸、盐溶液如氯化钠、氯化镁和络合剂如柠檬酸、乙二胺四乙酸等。酸溶液作为脱除剂时,脱锂效率高,但容易导致锰的溶解,影响离子筛的循环稳定性。盐溶液脱除剂的脱锂效率相对较低,但对离子筛的结构损伤较小,适合循环使用。络合剂脱除剂可以与锂离子形成稳定的络合物,提高脱锂效率,但成本较高。研究指出,在实际应用中,需要根据盐湖卤水的性质和提锂工艺的要求,选择合适的脱除剂^[18]。例如对于高镁锂比的盐湖卤水,可以采用盐酸作为脱除剂,提高脱锂效率,但需要控制酸的浓度和脱除时间,以减少锰的溶解,对于循环使用要求较高的场合,可以采用氯化钠溶液作为脱除剂,以延长离子筛的使用寿命。也有研究开发一些新型脱除剂,如离子液体、超临界二氧化碳等,这些脱除剂具有环境友好、脱锂效率高等优点,为盐湖卤水提锂提供新选择。

5 小结与展望

综上所述,锂离子筛在盐湖卤水提锂中具有显著的技术优势,尤其是锂锰氧化物离子筛,因其成本低、吸附容量大、选择性高等特点,展现出良好的应用前景。目前锂离子筛在实际应用中仍面临一些挑战,如循环稳定性不足、耐腐蚀性差、制备成本高等。今后研究方向可以集中在以下几个方面:一是通过材料设计和制备工艺优化,提高锂离子筛的结构稳定性和化学稳定性,降低锰的溶解量;二是开发新型复合型锂离子筛,结合不同材料的优点,进一步提高吸附性能和循环稳定性;三是优化提锂工艺,降低能耗和成本,提高提锂效率;四是开展锂离子筛在实际盐湖卤水中的应用研究,解决工程化应用中遇到的问题。随着研究的不断深入,锂离子筛技术有望在盐湖卤水提锂领域实现大规模应用,为全球锂资源的开发利用提供有力支撑。

参考文献

- [1] Liu J, Xu N C, Bian S J, et al. Design and adsorption performance of hollow structure nano-metatitanic acid lithium ion sieve with strong structure stability and large adsorption capacity[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2024, 692(000):13.
- [2] 周建国. 锂离子筛电极材料的制备及其选择性盐湖提锂研究[D]. 安徽:安徽大学,2024.
- [3] 漆贵财,海春喜,周园. PVDF-H1.6 Mn1.6 O4锂离子筛膜的制备及其提锂性能[J]. 人工晶体学报,2019,48(3):418-427,442.
- [4] 储政,吴钊,黄伟. 锰系离子筛吸附法提纯油田富锂卤水技术研究[J]. 能源化工,2020,41(6):30-33.
- [5] 王珍珠,何争光,和兵,等. 颗粒型钛基锂离子筛的制备及锂吸附性能[J]. 应用化学,2025,42(4):552-564.
- [6] Chen M, Zeng T, Liu Y, et al. Extraction of lithium in salt lake brine through highly selective titanium ion sieves - A review[J]. Functional materials letters, 2022.
- [7] 黄江龙,赵文芳,莫恒亮,等. 两种基于钛酸锂型锂离子筛的性能差异研究[J]. 现代化工,2024,44(3):140-144.
- [8] Ding Y, Nhung N T H, An J, et al. Manganese-Titanium Mixed Ion Sieves for the Selective Adsorption of Lithium Ions from an Artificial Salt Lake Brine[J]. Materials (1996-1944), 2023, 16(11).
- [9] 王蕾,王磊. 聚氯乙烯锂离子筛膜的制备及其在卤水中的锂吸附性能[J]. 复合材料学报,2023,40(9):5107-5123.
- [10] 胡月,莫恒亮,李天玉,等. 钛系锂离子筛粉体与PVDF树脂纺丝成型及性能研究[J]. 无机盐工业,2023,55(11):58-63.
- [11] Zhang S L P. Preparation of granular titanium-type lithium-ion sieves and recyclability assessment for lithium recovery from brines with different pH value[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 267(1).
- [12] 朱晓峰,吕龙,李天玉,等. 用H2TiO3型锂离子筛从盐湖卤水中提锂试验研究[J]. 湿法冶金,2024,43(3):275-283.
- [13] 赵海祥,赵颖,孙淑英. PVC-MnO2锂离子筛膜制备与提锂性能研究[J]. 化学工业与工程,2023,40(3):130-140.
- [14] 王蕾,王磊,白云龙,等. SA膜状锂离子筛的制备及其锂吸附性能[J]. 化工学报,2023,74(5):2046-2056.
- [15] 何杨柳,李凌平,王磊,等. Li4Mn5O12的改进合成及其在卤水中的选择性提锂性能[J]. 盐湖研究,2025,33(1):18-27.
- [16] 陈旺,蒋磊,潘巧珍,等. 钛系锂离子筛的制备及其吸附性能研究[J]. 无机盐工业,2021,53(10):47-51.
- [17] 熊福军,陈星宇,张许,等. 钛系锂离子筛在沉锂母液锂回收上的连续离子交换工艺研究[J]. 广东化工,2022,49(3):8-11.
- [18] 陶百福,王志辉,郭瑞丽. 基材亲疏水性能对EVOH/LIS复合吸附剂成型结构及提锂性能的影响[J]. 材料导报,2021,35(6):6180-6188.