

Application of Electrodialysis Technology in the Separation of Lithium and Magnesium from Salt Lake Brine

Shibao Yuan

Qinghai Salt Lake Huixin New Materials Technology Co., Ltd., Golmud, Qinghai, 816000, China

Abstract

Electrodialysis is an effective approach for lithium-magnesium separation from salt lake brines with high Mg/Li ratios. This paper systematically investigates the fundamental principles and engineering practices of electrodialysis technology in lithium extraction from salt lake brines. At the mechanism level, lithium-magnesium separation is governed by the dual mechanism of “Donnan thermodynamic exclusion + kinetic 差异 in dehydration energy barriers”, where Mg^{2+} migration is hindered due to its much higher dehydration energy barrier (-1922 kJ/mol) compared to Li^+ (-515 kJ/mol). At the material level, the evolution from positively charged layer modification, asymmetric structure design to COF membranes and biomimetic ion channel membranes is reviewed. PEI-DAIB asymmetric membranes achieve a selectivity of 72 and a Li^+ flux of 0.75 mol/(m²·h), COF membranes reach a selectivity of 321, and biomimetic carbon nitride membranes exhibit a selectivity ratio as high as 1708 under high magnesium background. At the process level, the feasibility of the “adsorption + electrodialysis + concentration” three-stage coupled process is demonstrated, where nanofiltration pre-concentration can shorten the process flow by 40%. Engineering practices show that in a Chinese salt lake 10,000-ton scale project, the electrodialysis system increases lithium concentration from 5-7 g/L to 20-25 g/L, with lithium recovery >99% and product purity reaching 99.80% battery-grade lithium carbonate. Electrodialysis technology has demonstrated scalability and can provide technical support for the efficient development of high Mg/Li ratio salt lake lithium resources in China.

Keywords

Electrodialysis; Salt lake brine; Lithium-magnesium separation; Monovalent cation selective membrane; Battery-grade lithium carbonate

电渗析技术在盐湖卤水锂镁分离中的应用

袁世宝

青海盐湖汇信新材料科技有限公司, 中国·青海 格尔木 816000

摘要

电渗析技术是实现高镁锂比盐湖卤水锂镁分离的有效途径。本文系统研究了电渗析技术在盐湖卤水提锂中的应用基础与工程实践。机理层面揭示, 锂镁分离的核心在于“Donnan热力学排斥+脱水能垒动力学差异”的双重机制, Mg^{2+} 因脱水能垒(-1922 kJ/mol)远高于 Li^+ (-515 kJ/mol)而迁移受阻。材料层面, 综述了从荷正电层修饰、非对称结构设计到COF膜、仿生离子通道膜的演进, PEI-DAIB非对称膜实现选择性72、通量0.75 mol/(m²·h), COF膜选择性达321, 仿生氮化碳膜在高镁背景下选择比高达1708。工艺层面, 论证了“吸附+电渗析+浓缩”三段式耦合工艺的可行性, 纳滤预浓缩可使工艺流程缩短40%。工程实践表明, 中国盐湖万吨级项目电渗析系统实现锂浓度从5-7g/L提升至20-25g/L, 锂回收率>99%, 产品纯度达99.80%电池级碳酸锂。电渗析技术已具备规模化应用能力, 可为我国高镁锂比盐湖锂资源高效开发提供技术支持

关键词

电渗析; 盐湖卤水; 锂镁分离; 一价阳离子选择性膜; 电池级碳酸锂

1 绪论

1.1 研究背景与意义

锂作为新能源时代的关键元素, 被誉为“白色石油”, 在电动汽车、储能电池等领域具有不可替代的战略地位。国际能源署预测, 全球锂需求将从2021年的10.1万吨增至

2030年的53.1万吨。我国锂资源超80%蕴藏于盐湖卤水, 但呈现高镁锂比(Mg/Li >20:1, 部分地区超2000:1)、低锂浓度的典型特征。镁锂离子因离子半径和水合半径相近, 分离极为困难。传统蒸发沉淀法生产周期长达18-24个月, 锂回收率低于30%。电渗析技术利用离子交换膜在电场作用下的选择性透过特性, 可实现锂镁高效分离, 具有连续操作、无需化学添加剂、环境友好等优势。

1.2 研究现状

盐湖卤水锂镁分离主流技术包括吸附法(选择性高但吸附剂溶损)、萃取法(分离系数高但有机相流失)、纳滤

【作者简介】袁世宝(1992-), 男, 土族, 中国青海海东人, 本科, 初级, 从事盐湖提锂、纳滤反渗透、电渗析、树脂除硼除钙镁研究。

膜法（操作简单但分离因子低）。单一技术难以满足高效分离和经济可行要求，多技术集成是发展方向。电渗析技术已从实验室研究迈向万吨级产业化：2025 年中国盐湖“4+2”万吨锂盐项目实现锂浓度从 5-7g/L 提升至 20-25g/L、锂回收率 >99%；盐湖股份原卤直接提锂项目产品纯度达 99.80% 电池级碳酸锂。

1.3 研究目的与内容

本研究旨在系统解析电渗析技术在盐湖卤水锂镁分离中的应用基础与工程实践，包括机理、材料、工艺、应用、展望五个核心议题，为高镁锂比盐湖卤水提锂提供理论支撑与技术参考。研究遵循“机理→材料→工艺→应用→展望”的逻辑主线。

2 电渗析锂镁分离机理研究

2.1 电渗析基本原理

离子交换膜是电渗析的核心元件，其选择性源于膜内固定电荷基团。阳离子交换膜含有磺酸基等负电基团，根据 Donnan 平衡理论，膜相与溶液相接触时满足：

$$\frac{C_i^m}{C_i^s} = \exp\left(-\frac{z_i F \Delta \phi_D}{RT}\right)$$

其中 C_i^m 、 C_i^s 分别为离子 i 在膜相和溶液相的浓度， z_i 为离子价数， $\Delta \phi_D$ 为 Donnan 电位。该式表明离子价数越高，其在膜相的平衡浓度越低，这是电渗析锂镁分离的热力学基础。

在直流电场作用下，离子通量由能斯特-普朗克方程描述：

$$J_i = -D_i \left(\frac{dc_i}{dx} + \frac{z_i F c_i}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right)$$

当电流密度超过极限电流 i_{lim} 时发生浓差极化：

$$i_{lim} = \frac{z_i F D_i c_i^b}{\delta (t_i^m - t_i^s)}$$

2.2 锂镁分离的物理化学基础

Li^+ 与 Mg^{2+} 虽离子半径相近（0.076 nm vs 0.072 nm），但水合半径（0.38 nm vs 0.43 nm）和水合能（-515 kJ/mol vs -1922 kJ/mol）差异显著。 Mg^{2+} 更高的脱水能垒是其透过膜的主要动力学障碍。

离子从溶液进入膜需经历三步（如下图）：(1) 从本体溶液扩散至膜面边界层；(2) 在膜/溶液界面脱除部分水合层；(3) 在膜相内迁移。 Mg^{2+} 因脱水能垒远高于 Li^+ ，在步骤 (2) 中受阻严重，而 Li^+ 较易脱水并进入膜相。

2.3 分离机理的理论模型

基于亲和作用的平衡模型认为分离系数由离子转移自由能差决定：

$$\alpha_{Li/Mg} = \frac{K_{Li}}{K_{Mg}} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{Li} - \Delta G_{Mg}}{RT}\right)$$

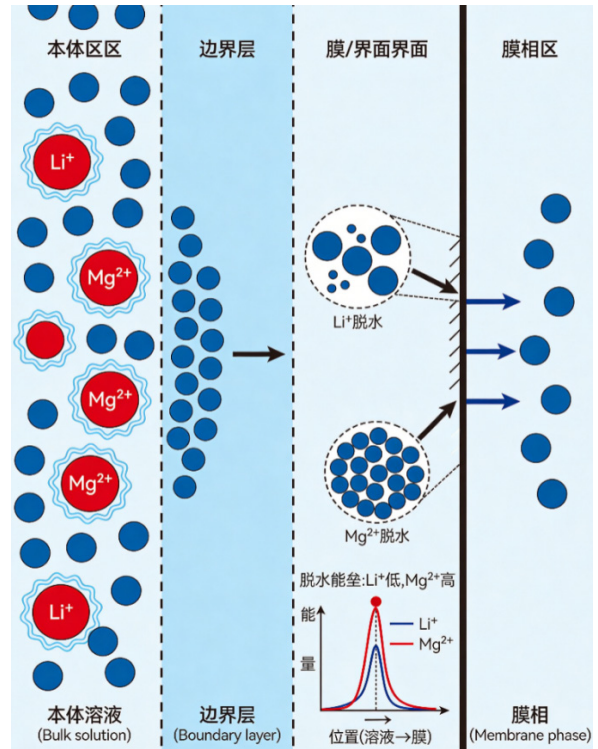
传统磺酸基膜对 Mg^{2+} 亲和力更强（ ΔG_{Mg} 更负），导

致 $\alpha < 1$ ；通过膜改性可改变亲和关系。

基于远离平衡的能垒模型强调动力学差异：

$$J_i = P_i c_i^s \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \frac{z_i F \Delta \phi}{RT}$$

Mg^{2+} 的脱水能垒，Mg 远高于 Li^+ ，故其渗透系数极低。实际过程是热力学排斥与动力学差异的协同作用。



3 一价阳离子选择性膜材料研究进展

3.1 膜材料的性能要求与构效关系

3.1.1 理想膜性能指标

面向高镁锂比盐湖卤水提锂，理想的一价阳离子选择性膜应满足以下核心性能指标：

锂离子通量：> 0.1 mol/(m² · h)，决定单位膜面积的处理能力。

Li^+/Mg^{2+} 选择性：> 50，对于镁锂比 > 100 的卤水尤为重要。

面电阻：< 5 Ω · cm²，直接影响过程能耗。

长期稳定性：连续运行 1000 小时以上，通量衰减 < 10%，选择性衰减 < 15%。

近期研究已取得突破性进展，如表 1 所示。

3.1.2 膜结构与性能的构效关系

基膜材料（如磺化聚醚醚酮 SPEEK、聚苯乙烯-二乙烯苯）提供机械强度和基础离子传输通道。功能层的厚度、交联密度、电荷分布决定分离精度。研究表明，采用多孔聚醚醚酮（PES）作为支撑层，通过孔填充工艺制备的复合膜可在低 IEC 下实现增强的离子传输和尺寸稳定性。哈尔滨工

业大学邵路团队提出在基材与荷正电选择层间引入多孔中间层吸附咖啡酸分子,提升界面结合性,提高交联度并增加膜表面功能基团含量。此外,亚纳米孔道内的限域结构对离

子选择性传输具有决定性影响,膜表面静电效应可介导一价阳离子的脱水过程,低水合能离子更倾向于在高表面电荷影响下脱水。

表 1

膜材料类型	改性策略	Li ⁺ 通量 (mol/m ² ·h)	Li ⁺ /Mg ²⁺ 选择性	面电阻 (Ω·cm ²)	稳定性测试	文献来源
QPAES 改性膜	荷正电层修饰	0.167	>1000	未报道	未报道	Zhang et al. 2026
PEI-DAIB 复合膜	非对称结构	0.75	72	<5	两段 ED 验证	Huo et al. 2026
电场辅助纳滤膜	电场协同	渗透率 150%	272.9	--	稳定	Zhang et al. 2025
COF 膜	反离子效应	0.53	321	--	长期稳定	邱明团队 2025
仿生氮化碳膜	仿生设计	--	1708*	--	稳定	刘健团队 2024
2D 蒙脱石膜	天然矿物	--	14.45**	--	优于商业膜	赵云良团队 2026

*注:在高浓度镁背景下(1.0 M Mg²⁺)对低浓度锂(0.002 M Li⁺)的选择比;**对西台吉乃尔盐湖卤水实测值。

3.2 表面改性策略与研究进展

3.2.1 荷正电层修饰

通过构建正电表面增强对 Mg²⁺ 的 Donnan 排斥。Zhang 等用季铵化聚芳醚砜(QPAES)改性,选择性>1000,通量 0.167 mol/(m²·h)。纪志永团队二次界面聚合引入 PEI,选择性 15.90,打破 trade-off。

3.2.2 非对称结构改性层设计

构建孔径/电荷梯度协同提升性能。Huo 等开发 PEI-DAIB 非对称膜,松散 DAIB 亚层促 Li⁺ 快速传输,致密 PEI 上层阻 Mg²⁺,选择性 72、通量 0.75 mol/(m²·h)。邵路团队引入多孔中间层吸附咖啡酸,同步调控熵垒和焓垒。

3.2.3 电场辅助协同强化

外加电场促进 Li⁺ 脱水。Zhang 等将 P-ZIF-8 掺入聚酰胺,电场下分离因子 272.9, Li⁺ 渗透率 150%, Mg²⁺ 截留率 98.7%。电场可破坏 Li⁺ 水合结构,降低传输能垒。

3.3 新型膜材料前沿探索

3.3.1 共价有机框架(COF)膜

COF 材料因其亚纳米级规整孔道结构和可精确调控的孔道化学环境,成为研究前沿。浙江大学张庆华和华中师范大学邱明团队提出通过反离子效应构建带正电荷的 COF 膜,在 Å 级孔道内引入带正电荷侧链,利用反离子效应形成局部负电区域,显著提升锂离子传输速率和选择性。

DFT 计算和 AIMD 模拟揭示 Cl⁻ 受孔道内正电荷吸引先凝聚形成负电分布区,促进 Li⁺ 通过低能垒路径穿过孔道。该 COF 膜在电渗析实验中 Li⁺/Mg²⁺ 选择性达 321,通量 0.53 mol·m⁻²·h⁻¹,且长期稳定。

3.3.2 仿生离子通道膜

自然界生物离子通道(如 KcsA 钾通道)为人工膜设计提供启示。中科院青岛能源所刘健团队基于结晶和无定形同源氮化碳材料,构筑具有埃级尺寸通道的仿生氮化碳膜。聚三嗪酰亚胺经超声剥离、真空抽滤得到结晶氮化碳纳米片膜,再沉积无定形氮化碳得到晶体/聚合物复合膜。得益于均匀窄孔及丰富离子结合位点,该膜可从 1.0 M Mg²⁺ 中筛出 0.002 M Li⁺,选择比高达 1708。

4 电渗析工艺优化与工程应用

4.1 电渗析工艺参数的影响规律

电流密度存在最优区间——过低分离效率不足,过高易引发浓差极化和水解离。进料流速影响边界层厚度和传质系数,提高流速可减轻浓差极化,但会缩短物料停留时间。温度升高降低溶液粘度、提高离子迁移速率,但可能加剧膜溶胀,通常控制在 20-40°C。pH 影响离子形态和膜表面电荷,过高易导致氢氧化物沉淀。共存离子如 K⁺、Na⁺、Ca²⁺ 会与 Li⁺ 竞争迁移,影响选择性。各参数影响规律汇见表 2:

表 2

参数	影响规律	优化区间	与选择性的关系	与通量的关系	注意事项
电流密度	存在最优区间	50-200 A/m ²	先升后降	正相关	过高引发浓差极化
进料流速	影响边界层厚度	2-10 cm/s	正相关	负相关	需平衡停留时间
温度	降低粘度、加速迁移	20-40°C	负相关	正相关	过高导致膜溶胀
pH	影响离子形态和膜电荷	5-7	复杂	复杂	避免氢氧化物沉淀
盐度	电荷屏蔽效应	<200 g/L	负相关	正相关	高盐度选择性下降

膜堆构型方面,板框式便于组装清洗,适用于高悬浮物体系;卷式装填密度高,适用于大规模连续生产。多级电渗析通过串联多个膜堆逐步提升锂浓度,两段式工艺采用

“一段粗分离+二段精分离”配置,实现过程优化。

4.2 集成工艺技术路线

单一技术难以同时满足高效分离和经济可行要求,多

技术集成是产业化发展的必然选择。

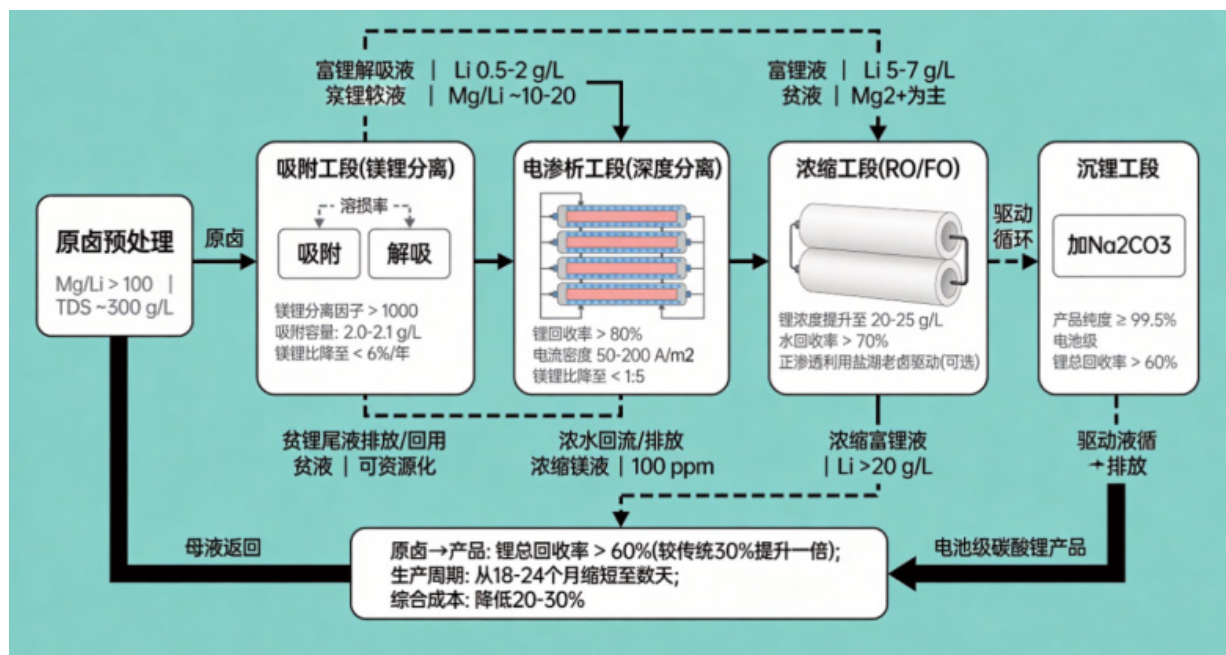
4.2.1 “吸附+电渗析+浓缩”耦合工艺

该工艺是目前高镁锂比盐湖卤水提锂的主流技术路线之一，各工段的分工逻辑如下图：

吸附段：利用对锂离子具有高选择性的吸附剂，从高镁锂比卤水中选择性吸附锂离子，实现镁锂初步分离。中蓝长化开发的 Li^+/LiX 吸附剂饱和和吸附容量 $\geq 4.5\text{g/L}$ ，工作吸附容量 $2.0 \sim 2.1\text{g/L}$ ，溶损率小于 $6\%/年$ 。

电渗析段：对吸附解吸得到的富锂液进行深度分离，进一步去除残留的镁离子。经过多级膜耦合分离浓缩后，卤水镁锂比可降低到 $1:5$ ，阶段锂收率大于 80% 。

浓缩段：将电渗析产出的低镁富锂液进一步浓缩，达到沉锂工序要求的锂浓度（通常需 $>20\text{g/L}$ ）。上海高等研究院提出采用正渗透技术，利用盐湖老卤作为驱动液，整体过程由太阳能驱动，可大幅减少浓缩阶段的碳排放和能耗。



4.2.2 “纳滤+电渗析”双膜工艺

纳滤膜利用电荷效应和筛分效应实现镁锂分离，但对高镁锂比卤水分离精度有限；电渗析选择性高但处理量相对较低。二者耦合可发挥协同效应：纳滤段进行预浓缩和镁截留，大幅降低后续电渗析的进料体积和镁负荷；电渗析段对纳滤产水进行深度分离，确保产品纯度。

杭州水处理研发的“低温界面聚合镁锂分离膜”具备高镁锂选择性，在同等处理规模下减少 50% 分离级数，工艺流程缩短 40% ，设备占地减少 35% 。在青海某盐湖提锂项目中，配合电渗析系统实现锂回收率提升 20% 以上。中蓝长化多级膜耦合分离浓缩技术可将解吸液锂浓度从 0.5g/L 提升至 7g/L （传统工艺仅 1.8g/L ），能耗降低 50% 以上，耦合电渗析后可进一步浓缩至 15g/L 。

4.3 工程应用案例分析

4.3.1 中国盐湖“4+2”万吨锂盐项目

2025年9月，中国盐湖“4+2”万吨锂盐项目在青海格尔木顺利投产。杭州蓝然提供自主创新的电渗析装备与离子交换膜技术，系统成功将卤水中锂离子浓度从 $5\text{--}7\text{g/L}$ 提升至 $20\text{--}25\text{g/L}$ ，锂回收率高达 99% ，同时实现高效除硼。项目工艺系统集成度高，管道布置简洁清晰，操作维护简便，

标志着电渗析技术在万吨级规模上已具备成熟的应用能力。

4.3.2 盐湖股份原卤直接提锂项目

盐湖股份原卤直接提锂技术采用“吸附+膜耦合”工艺路线，实现从原卤直接提锂的工程化应用。吸附段镁锂分离因子 >1000 ，纳滤段镁截留率 $>98\%$ ，最终产品纯度达到 99.80% 电池级碳酸锂，满足《电池级碳酸锂》标准。该技术将生产周期从 $18\text{--}24$ 个月缩短至数天，锂总收率从 30% 提升至 60% 以上，为我国低品位、高镁锂比盐湖锂资源开发提供了可行路径。

4.4 过程经济性与环境影响

电渗析提锂过程能耗约为 $3000\text{--}5000\text{kWh/t Li}_2\text{CO}_3$ 。成本构成中膜折旧占 $30\text{--}40\%$ ，电耗占 $20\text{--}30\%$ ，清洗维护占 $10\text{--}15\%$ ，人工占 10% ，其他占 $10\text{--}15\%$ 。相较于传统蒸发沉淀法，电渗析工艺综合成本降低 $20\text{--}30\%$ ，锂总收率提升一倍以上。

环境方面，电渗析过程无需大量化学试剂添加，化学试剂消耗降低 80% 以上；通过工艺优化和浓水回用，废液排放量减少 60% 以上；系统水回收率可达 70% 以上。正渗透技术利用盐湖老卤作为驱动液，可实现太阳能驱动的绿色浓缩过程。

5 挑战、对策与展望

5.1 当前面临的主要技术挑战

膜材料层面：选择性与渗透性的权衡关系尚未根本突破；长期运行稳定性不足，膜污染导致通量下降 30-50%；真实卤水中多离子竞争及高盐电荷屏蔽效应使性能大幅下降。工艺层面：频繁膜污染加速老化；高盐体系（TDS > 200g/L）静电排斥减弱；多离子竞争干扰锂选择性。工程放大方面，从小膜到工业级膜堆性能衰减明显，系统集成优化复杂。

5.2 发展方向与对策建议

膜材料方向：发展同源聚合物增强界面稳定性；开发仿生离子通道与智能响应材料。工艺创新：发展电场辅助协同强化；探索盐差能自驱动系统；引入人工智能辅助过程优化。工程化推进：推进膜组件标准化；开发模块化工艺包；建立全流程自动化控制。

5.3 产业化前景与战略价值

技术已从 TRL6-7 迈向 TRL8-9，未来 3-5 年将迎产业化爆发期。若全面推广，可使我国盐湖锂回收率从不足 30% 提升至 70% 以上，盘活资源超 800 万吨，对降低对外依存度（> 70%）、保障新能源产业链安全具有重大战略意义。技术成本较传统工艺降低 20-30%，具备绿色低碳优势。

参考文献

- [1] Foo Z H, Thomas J B, Heath S M, et al. Sustainable Lithium Recovery from Hypersaline Salt-Lakes by Selective Electrodialysis: Transport and Thermodynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(39): 14747-14756.
- [2] 刘铠瑞, 孙猛, 曲久辉, 等. Electrostatic-driven dehydration of ions in nanoporous membranes[J]. *Science Advances*, 2025.
- [3] 刘铠瑞, 孙猛, 等. Ion-Ion Selectivity of Synthetic Membranes with Confined Nanostructures[J]. *ACS Nano*, 2024, 18(22): 封面论文.
- [4] 中国科学院青海盐湖研究所. 双极膜电渗析制备电池级氢氧化锂工艺研究[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 349: 127875.
- [5] 中国科学院青海盐湖研究所. 电渗析离子交换膜污染机理研究[J]. *Journal of Membrane Science*, 2025, 713: 123283.
- [6] 中国科学院青海盐湖研究所. 氧化石墨烯改性纳滤膜用于盐湖卤水镁锂分离[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 499: 156269.
- [7] Sun Y, Wang Q, Wang Y, et al. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 287: 117807.
- [8] Nie X Y, Sun S Y, Sun Z, et al. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes[J]. *Desalination*, 2017, 403: 128-135.
- [9] 膜法分离一/二价阳离子的研究进展[J]. *化工进展*, 2024, 43(3): 1363-1373.
- [10] Zhang D, Jiang C, Li Y, et al. Electro-driven in situ construction of functional layer using amphoteric molecule: The role of tryptophan in ion sieving[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(40): 36626-36637.
- [11] Xu P, Wang W, Qian X, et al. Positive charged PEI-TMC composite nanofiltration membrane for separation of Li⁺ and Mg²⁺ from brine with high Mg²⁺/Li⁺ ratio[J]. *Desalination*, 2019, 449: 57-68.
- [12] Gu T, Zhang R, Zhang S, 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.
- [13] 侯召飞, 等. 基于双极膜电渗析的盐湖卤水制备氢氧化锂研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2023, 43(3): 198-216.
- [14] Enhanced surface positive charge density polyaniline membranes for monovalent cation selectivity separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2025, 713: 136453.