

宏观大尺寸锂离子筛的制备与吸附应用研究进展

储迎宇¹, 夏开胜¹, 高强¹, 杨振², 李雨蝶¹, 陈欣怡¹, 孟伊¹, 李珍¹, 俎波², 刘成林²

1. 中国地质大学(武汉)材料与化学学院, 湖北武汉430074;
2. 中国地质大学(武汉)资源学院, 湖北武汉430078

中图分类号: TF826.3; TQ424 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0130-15
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.07.006

摘要 锂是重要的战略资源,近年来随着新能源产业的快速发展,带动了金属锂及其化合物需求量的快速增长。我国已探明锂资源大多分布在盐湖卤水中,但其较高的镁锂比制约了大规模的开发利用。在众多的提锂方法中,锂离子筛吸附技术由于工艺简单、选择性和可循环使用而被广泛研究,但人工制备的锂离子筛多为粉末状,难以回收和重复使用,不利于推广应用。通过造粒、铸膜等成型技术将锂离子筛构筑为宏观大尺寸吸附剂,能够有效弥补其在实际应用中的不足,对于加快推进盐湖卤水锂资源开发、实现我国锂资源自给自足具有重要意义。综述了锂离子筛的主要种类和发展现状、宏观大尺寸锂离子筛的常用制备方法以及宏观大尺寸锂离子筛在吸附提锂中的应用进展,最后对该技术进行了总结和展望。

关键词 锂离子筛;宏观大尺寸;吸附剂成型;盐湖卤水;吸附提锂

0 引言

近年来,随着新能源汽车和储能技术的快速发展,在新型能源材料等相关领域,锂的应用受到高度关注,带动了锂盐消费飞速增长。面对锂需求量激增这一现状,快速寻找低成本、高效、环保的提锂技术显得尤为关键。锂资源主要赋存在硬岩(锂辉石、锂云母、透锂长石等)和盐湖卤水中,根据美国地质调查局(USGS)2023年公布的最新数据^[1],全球探明锂资源量为9800万t,中国以680万t位居第五位,但其中约2/3赋存在盐湖中^[2]。盐湖卤水提锂相较硬岩矿提锂更具成本优势,且从矿石中提锂需要消耗大量的酸,产生严重的环境问题。因此从中国可采资源储量、技术挖潜和环境保护等角度考虑,盐湖提锂产业更具发展潜力^[3]。

我国盐湖卤水具有镁含量高、锂含量低的特征,由于 Mg^{2+} 和 Li^+ 性质相近,从高镁锂比盐湖中高效分离镁锂、实现锂资源的富集提取面临着巨大挑战^[4]。目前,已开发的盐湖卤水锂提取技术主要有吸附法^[5-8]、萃取法^[9]、膜法^[10-11]、电化学法^[12-13]以及新发展的反应/分离耦合技术^[14]等,其中吸附法由于具有选择性高、

回收方便等优点,有望在解决镁锂分离难题、实现高效提锂方面取得突破^[15-16]。

吸附法的关键在于设计制备选择性强、吸附能力佳、吸附容量大、稳定性好的吸附剂。锂离子筛(lithium ion sieve/ion-sieve, LIS)是一种新型的锂离子分离材料,已成为当前盐湖卤水提锂吸附剂中的研究热点^[17],最早于20世纪70年代被首次合成^[18]。首先将模板离子(Li^+)加入到无机化合物(如尖晶石型锰氧化物)中,通过高温固相法、水热法、溶胶-凝胶法等方法制成前驱体,再同洗脱液相互作用促使模板离子从其晶位上洗脱下来,空的晶位便自然保留下来(脱锂时骨架结构不发生变化),从而形成具有一定规则孔隙的化合物,即为锂离子筛(LIS)。因为倾向于形成最佳的晶体构型,锂离子筛具有接受原导入目的离子的优势,所以在多种离子存在的情况下,根据尺寸效应与筛分效应,对最初导入的目的离子具有记忆和筛选的能力^[19]。锂离子筛可以从多种离子共存的体系中选择性吸附 Li^+ ,已经应用于盐湖卤水或海水中提取锂资源^[20]。

现阶段研究报道的锂离子筛多为超细粉末(粒径大小约为1~10 μm),在使用和转移中容易造成损失,

收稿日期:2023-03-16

基金项目:国家自然科学基金项目(21975228);新疆维吾尔自治区重大科技专项(2022A03009)

作者简介:储迎宇(2002—),女,安徽安庆人,本科生,主要从事提锂研究;E-mail: luminous0718@163.com。

通信作者:夏开胜(1980—),男,湖北浠水人,博士,教授,主要从事卤水提锂、储能材料研究;E-mail: kaishengxia@cug.edu.cn;高强(1981—),男,湖南常德人,博士,副教授,主要从事吸附与环境催化研究;E-mail: gaoqiang@cug.edu.cn。

并且存在着溶损大、渗透性较差的问题^[21]。在实际工业化应用中,为了便于锂离子筛吸附剂的分离回收,以实现大规模连续动态吸附,往往需要通过造粒、成膜等工艺将粉末状吸附剂转变为宏观大尺寸锂离子筛吸附剂。这里的宏观大尺寸锂离子筛吸附剂,是指吸附剂至少有一个维度为亚毫米以上尺寸,其形态可能是零维颗粒、一维纤维、二维膜、三维整体多孔材料等。

本论文从粉末状锂离子筛的种类及其发展现状入手,重点围绕宏观大尺寸锂离子筛的制备及吸附性能进行综述,最后对宏观大尺寸锂离子筛的工业化应用前景进行总结和展望。

1 粉末状锂离子筛的种类和发展现状

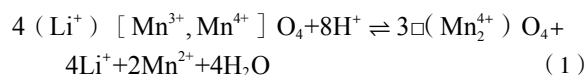
1.1 粉末状锂离子筛的分类

1.1.1 锰系锂离子筛

锰系离子筛是目前研究最多、应用最广的锂离子筛,其最早的研究开始于1970年,前苏联科学家Volkhin等首次合成了一种可选择性吸附Li的尖晶石结构的锰氧化物,此后大量学者针对此类离子筛进行

了一系列研究^[22-25]。据报道,锰系离子筛对锂离子具有较高的选择性,能够通过尖晶石结构中的三维通道来实现锂离子的嵌入和脱出。对此,研究者们提出三种解释:

(1)氧化还原机制:最先由Hunter^[26]提出,如方程式(1):



式中:□、()、[]分别表示晶格内的空隙、8a四面体位、16d八面体位,即认为Mn³⁺在酸性条件下发生歧化反应,生成四价锰Mn⁴⁺和二价锰Mn²⁺,Mn⁴⁺留在尖晶石骨架中形成λ-MnO₂,而Mn²⁺留在反应液中^[27]。

(2)离子交换机制:最先由Wang等人^[28]提出,如方程式(2):



即认为LiMn₂O₄在酸浸过程中发生了离子交换反应。

(3)复合反应机理:由Feng等人^[29]提出,即认为锰系锂离子筛吸附脱附过程中,氧化还原反应机制和离子交换机制同时发生,在反应时,氧化还原型和离子交换型位点共同存在,且共用尖晶石的Mn-O骨架^[30],如图1所示。

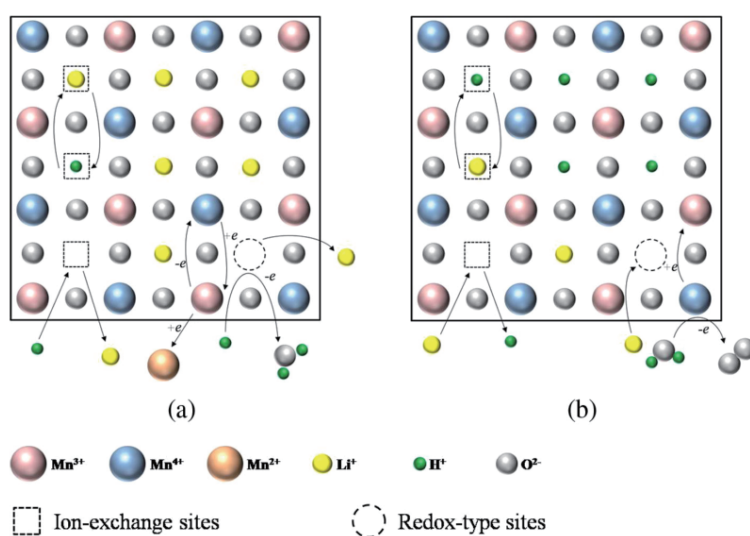


图1 Li⁺的嵌入、脱出反应复合机理示意图^[30]

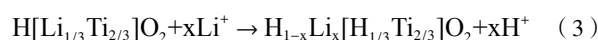
Fig. 1 Schematic diagram of the complex mechanism of Li⁺ embedding and ejection reaction^[30]

1.1.2 钛系锂离子筛

近年来,钛系离子筛因其强结构稳定性、较大的吸附容量、优秀的循环性能等特点,逐渐成为锂离子筛研究的一大热点^[31-33]。钛系锂离子筛的合成多以TiO₂作为钛源, Li₂CO₃等作为锂源,通过固相法合成^[34-35]。

钛系锂离子筛吸附时一般认定其主要发生离子交换过程, Li₂TiO₃晶体结构中,氧原子排列在立方体晶格位点,锂和钛占据八面体空隙,形成层状单斜结

构,一层包含Li原子,另一层包含LiTi₂序列^[5,32],酸洗后得到H₂TiO₃,即可用于选择性吸附锂,具体吸附过程如式(3)^[33]和图2:



1.1.3 铝系锂离子筛

铝系锂离子筛是目前已得到产业化应用的一种盐湖卤水锂提取吸附剂,其制备过程主要分为三类:

(1)采用新制备的无定形Al(OH)₃与含锂溶液进行反

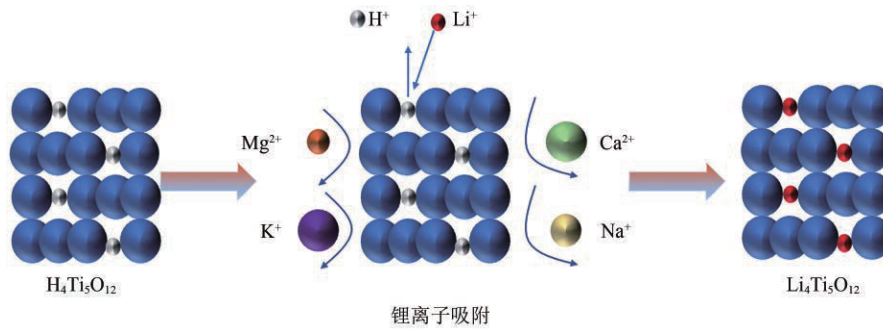


图 2 钛系锂离子筛吸附锂离子示意图^[31]

Fig. 2 Schematic diagram of lithium ion adsorption by titanium lithium ion screen^[31]

应^[36]; (2)采用 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 晶体与锂的化合物反应, 具体可采用水热法^[37] 或机械化学法^[38]; (3)采用共沉淀法合成^[39]。

已报道的铝系锂吸附剂主要是层状双氢氧化物 (Layered double hydroxides, LDHs), 由带正电荷的层板

和层间阴离子有序组装叠层而形成^[40]。如图 3 所示, $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 在水淋洗过程中, 其结构中的 Li^+ 在对应位置所形成的与锂离子半径相当的空穴, 仅能容许锂离子进入, 而其他碱金属以及碱土金属离子由于空间位阻效应无法进入晶格。

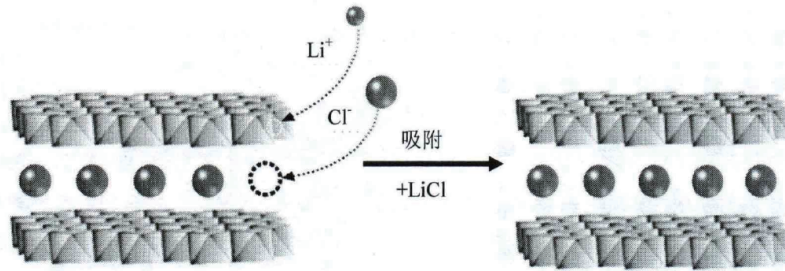


图 3 $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 吸附 Li^+ 的示意图^[40]

Fig. 3 Schematic diagram of Li^+ adsorption by $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ ^[40]

1.2 粉末状锂离子筛的发展现状

现阶段粉末状离子筛吸附剂主要分锰系、钛系、铝系三类, 三类离子筛的主要优缺点如表 1 所示。锰系离子筛因具有较高的锂吸附容量、良好的循环再生性以及优异的选择性等特点, 一直是离子筛吸附研究中的热门材料, 但是其在循环再生的过程中锰溶损现象十分严重, 对应的锂吸附容量的衰退十分明显^[45]。与锰基离子筛相比, 钛基离子筛在酸性介质中表现出

更好的稳定性, 且不会对水体环境造成污染^[46], 但由于 Ti^{4+} 十分稳定, 很难通过氧化或还原的方式改变其化合价态从而推动 Li^+ 的吸脱附过程, 造成钛系离子筛的吸附速率普遍较低; 铝系锂离子筛具有选择性好、可逆性高、吸附速率快、循环性能好、制备工艺简单、绿色环保等优点, 是目前我国青海盐湖唯一大规模工业化应用的吸附剂, 但其只适用于中性环境, 酸性或碱性条件会导致其在吸附过程中结构发生变化, 形成三水相或非晶态相^[47]。

表 1 三类离子筛吸附剂优缺点对比

Table 1 Comparison of advantages and disadvantages of existing ionic sieve adsorbents

吸附剂	优势	主要问题
锰系	原料丰富选择性好, 吸附量大, 锂回收效率较高 ^[41] , 成本相对较低 ^[42]	晶格易畸变, 锰溶损问题严重 ^[43]
钛系	结构稳定, 溶损率低, 可循环性好 ^[44]	离子吸附速率较低
铝系	选择性好, 可逆性高, 吸附速率快, 循环性能好, 制备工艺简单, 绿色环保	只适用于中性环境

粉末状锂离子筛吸附剂的流动性和渗透性较差, 在使用过程中难以均匀分布, 极易造成损失。静态吸附过程中, 通常存在吸附酸洗时溶损率高、能耗大、工艺复杂性高等弊端, 而将其应用于工业化动态吸附,

会造成使用和转移过程中损失率高、可循环性差、柱运行时压降大、吸附过程中容易结块、回收不便、无法广泛应用于连续化生产等问题^[48]。将锂离子筛通过一定的工艺手段进行成型, 制备出宏观大尺寸离子

筛吸附剂是解决这些问题的有效途径^[49-50]。

2 宏观大尺寸锂离子筛的制备方法

国内外学者针对锂离子吸附剂的成型问题做了大量研究,根据制备所得吸附剂形态的不同,目前研究的主要方法可分为造粒法、成膜法、发泡法、纺丝法、复合载体法等。

2.1 造粒法

造粒是目前最常见的离子筛成型技术,采用造粒法制备的锂离子筛吸附剂材料具有较高的比表面积、良好的机械稳定性和透水性,能够适应工业柱式操作,具有良好的应用前景。

将粉末吸附剂造粒成型加工为宏观大尺寸离子筛的工艺方法主要有两种:一是直接黏结成型,即将前驱体与黏结剂(一般为高聚物)直接混合,在高聚物成型过程中固定住粉末吸附剂得宏观颗粒状吸附剂,再在致孔剂的作用下形成孔洞,使含锂溶液能与吸附剂尽量接触,从而达到预期吸附效果^[51],常用的黏结剂有聚氯乙烯(PVC)^[52]、聚苯乙烯(PS)^[53]、聚丙烯酰胺(PAM)^[54]、聚丙烯腈(PAN)^[55]等;二是聚合反应成型^[56],即将离子筛粉末与能发生聚合反应的有机单体混合,然后利用有机单体聚合交联成型,从而制备成不同粒径的微球。

造粒法的关键在于黏结剂种类的选择,不同种类

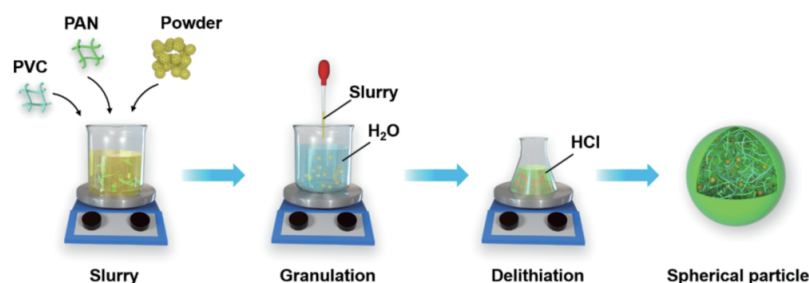


图4 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 颗粒型吸附剂造粒示意图^[58]

Fig. 4 Schematic diagram of granulation of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ granular adsorbent^[58]

2.2 铸膜法

铸膜法,也称成膜法,是另外一种广泛应用于粉体材料成型的技术,其原理是将锂离子筛粉体与溶有成膜剂的物质均匀混合,促使在成膜过程中锂离子筛粉体均匀地分布在膜表面的孔径中而形成一层薄膜^[60]。铸膜工艺通常有两种,一是将锂离子筛前驱体与成膜剂溶液进行混合,通过溶剂交换等方法来制备;二是直接将锂离子筛前驱体粉末固定在工业化膜上,通过物理方法来制备。

Sun 等人^[61]使用合成的锂离子筛超微粉末作为前驱体、聚偏二氟乙烯(PVDF)作为黏合剂、N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)为溶剂,采用相转化法制备出一种

的黏结剂和不同的制备方法以及外部因素(如温度、pH等)都会对其成型效果和吸附性能产生影响。例如,Meng 等人^[57]以四甲氧基硅烷、高岭土、膨润土、凹凸棒土和聚氯乙烯进行造粒研究,选出了最佳的成型剂——聚氯乙烯,测得当聚氯乙烯的含量为20%时,所得颗粒吸附剂在水中的损失率较低。Zhang 等人^[58]采用机械稳定性高的PVC和亲水性的PAN作为共黏结剂,制备了 $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 球状锂离子筛吸附剂,其制备过程如图4。采用FE-SEM、XRD、接触角测试和XPS等表征手段对制备所得吸附剂的理化性质进行了表征。结果表明,PAN的加入会增加PVC的孔径和孔隙率,从而增加PVC的表面粗糙度,形成内部疏松的球状颗粒,而吸附剂粉末均匀分布在球形颗粒中。这种聚合物黏结剂松散填充的吸附剂结构可以有效促进 Li^+ 在吸附剂中的扩散。Hong 等^[59]使用壳聚糖作为结合材料,在酸性条件下制备颗粒状介孔材料 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ (孔径大小为6.5~30.0 nm)。由于壳聚糖具备良好的亲水性和透水性,其在 H_2SO_4 中与 SO_4^{2-} 发生了交联反应。通过SEM进行形貌表征测试,表明酸性情况下,颗粒状壳聚糖锂离子筛发生变形,壳聚糖的蜘蛛网状结构中出现的少量中孔,极大增加了吸附剂的比表面积和机械强度。由于溶液在颗粒内的扩散与吸附剂颗粒中的孔数量密切相关,与原始的离子筛粉末(HMO)相比,颗粒状 $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ 具有相似的锂吸附性能和更高的稳定性。

新型吸附剂锂离子筛膜(LISM),并对其进行X射线衍射和SEM表征测试。结果表明,合成的锂离子筛为纯相立方尖晶石结构,表面形貌呈多孔状的锂离子筛均匀分散在膜表面,且具有较高的亲水性和稳定性,表现出良好的吸附性能和选择性。Cheng 等人^[62]以氧化石墨烯(GO)为黏合剂,采用真空过滤法将 MnO_2 成功地固定在GO层上,制备出了一种新型的膜状吸附剂GO- β -CD/ MnO_2 。该种吸附剂对锂离子运输和吸附具有较高的选择性,这使得从离子溶液中快速吸附锂离子成为可能,其制备流程如图5。

2.3 发泡法

发泡法是指将制备好的锂离子筛与发泡剂混合,

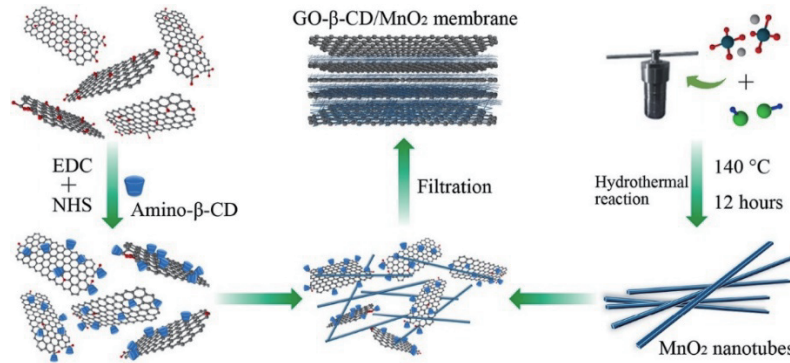


图 5 膜状吸附剂 GO-β-CD/MnO₂ 的制备流程^[62]
 Fig. 5 Preparation process of membrane adsorbent GO-β-CD/MnO₂^[62]

通过模板法等成型手段制成泡沫状宏观大尺寸块状材料。泡沫状吸附剂是近年来兴起的一种新型宏观大尺寸吸附剂,相比于粉末吸附剂,泡沫状吸附剂一般具有较强的机械性能、优异的锂离子选择性和良好的循环稳定性,可以有效富集盐湖卤水中的锂离子。根据发泡剂的添加时间不同,用于离子筛成型的发泡工艺可分为两种,一是在合成锂离子筛后添加发泡剂,二是在离子筛合成过程中添加发泡剂模板来制备泡沫状锂离子筛吸附剂^[63]。

Nisola 等人^[64]采用冷冻干燥、表面活性剂共混以及化学交联法制备出由大孔和中孔组成的分级孔泡沫型吸附材料。该方法以聚乙烯醇为黏结剂,将制备好的 H_{1.6}Mn_{1.6}O₄(LIS)离子筛前驱体与其进行共混制得涂料溶液,加入聚氧乙烯辛基苯醚作为发泡剂后,经低温冷冻干燥后制得高度多孔、干燥和坚硬的 LIS/PVA 泡沫状吸附剂,其制备流程如图 6。优化后的

LIS/PVA 泡沫孔网络结构得到改善,具有较低的容量损失和较高的机械稳定性,且表现出不溶于水、高吸水性、强柔韧性等特点,有望成为能够大规模工业化应用的新型宏观尺寸吸附剂。Ma 等人^[65]采用聚氨酯模板法制备了尖晶石锂锰氧化物(LMO)泡沫材料,经酸处理后得尖晶石锰氧化物(MO)泡沫型吸附剂。该材料在溶液中对 Li⁺表现出高度的选择性,这是因为 MO 泡沫由 MO 锂离子筛和含氧交联沥青组成,其中沥青作为黏结剂和支撑剂,将 MO 紧密黏结在一起,形成均匀的三维互穿网络,MO 泡沫呈中/大孔结构,允许溶液自由通过,使得锂离子筛与溶液充分混合从而实现选择性吸附。尽管如此,Li⁺吸附后的 MO 泡沫大致能保持其结构和形态,但沥青载体与 MO 颗粒的结合却变得松散,故在提高 MO 泡沫整体性能方面仍需努力。

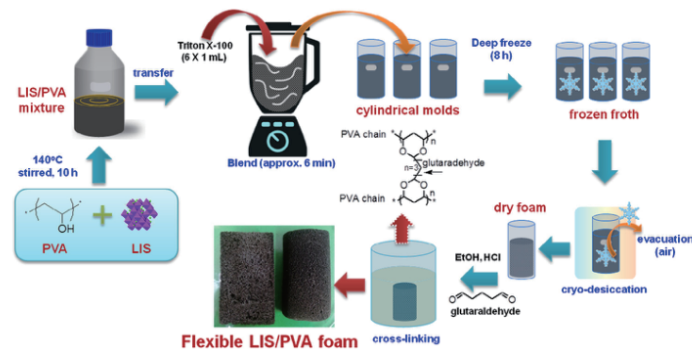


图 6 LIS/PVA 泡沫状吸附剂的制备流程^[64]
 Fig. 6 Preparation process of LIS/PVA foam adsorbent^[64]

2.4 纺丝法

通过拉伸法、自组装法和静电纺丝法等工艺可以制备出具有纳米纤维结构的宏观大尺寸离子筛材料,能够显著改善锂离子筛粉末吸附剂所面临的问题。

Park 等^[66]用已制备的离子筛纳米颗粒粉末(HMO)为原料,通过静电纺丝法制备了具有不同 HMO 负载的纳米纤维状宏观吸附剂材料,并通过 XRD、SEM-

EDS、毛细流动孔隙和力学测试等手段对复合纳米纤维进行了表征。结果表明,复合纳米纤维孔隙率高,力学和化学性能稳定,吸水能力强。与无载体的粉末 HMO 相比,该复合材料具有更强的机械强度和更长的使用寿命,暴露在纤维表面的 HMO 提供了良好的 Li⁺选择性。该课题组还以聚砜(PSF)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液作为纺丝液。Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄为前驱体,通过

静电纺丝技术制备得到一种流通式的复合纳米纤维膜吸附剂(如图7), 其独特的大孔尺寸特性促进了离子筛在纳米纤维表面的分布, 可以极大地降低Li⁺吸附容量的损失, 并且保持了与粉体吸附剂接近的吸附动力学, 具有从海水等替代资源中连续回收锂的强大潜力^[67]。

Nisola 等人^[68] 将聚甲基丙烯酸缩水甘油酯(PGMA, 20 wt%)溶于 DMF/THF 中, 制备出涂料溶液后通过静

电纺丝法制得 MF 载体。以二苯并 14-冠醚-4(DB14-CE4)为配体, 富含的环氧基团作为 DB14CE4 功能化的反应位点, 通过叠氮-炔环加成反应实现共价连接, 成功制备纳米纤维状吸附剂 DB14CE/PGMA MF。该吸附剂对 Li⁺具有高度选择性、优异的吸附循环性, 是一种简单高效的宏观吸附剂, 可以作为一种静态吸附剂应用于盐湖卤水中。

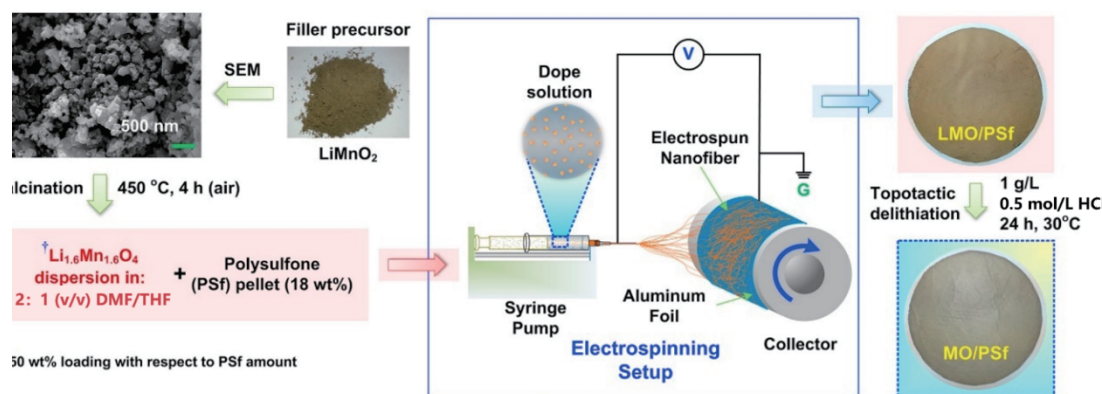


图7 锂离子筛的合成和静电纺丝制备 MO/PSF 复合纳米纤维^[67]

Fig. 7 Synthesis of lithium ion sieve and preparation of MO/PSF composite nanofibers by electrostatic spinning^[67]

2.5 复合载体法

将锂离子筛负载在宏观载体上, 制备具有大尺寸的复合型锂离子筛吸附剂是近年来的研究热点之一^[69]。

Hong 等人^[70] 通过将氧化氢锰(HMO)固定在 α -氧化铝铝珠(AABs)上, 制备得珠状宏观离子筛吸附剂 HMO/AAB。如图8, 其方法为将 AABs 在 Li/Mn 醋酸盐溶液中浸泡, 然后经过煅烧和酸处理, 将 HMO 固定在 AABs 上。所制备的宏观吸附剂 HMO/AAB 表现出较

粉状吸附剂更高的吸附容量, 这是因为增大了离子筛吸附剂与溶液的接触面积。此外, HMO/AAB 还显示出优异的可循环特性和较低的溶损率, 证明了在 AAB 上固定化 HMO 回收海水中 Li⁺的潜力。Xue 等人^[71] 通过浸渍结晶和后煅烧的方法, 将尖晶石锂锰氧化物离子筛负载在管状 α -Al₂O₃陶瓷基板上, 通过表征测试表明, 锂锰氧化物 Li₄Mn₅O₁₂ 不仅能均匀负载在 α -Al₂O₃衬底表面, 而且能均匀加载在孔内, 对锂离子表现出良好的吸附性能。

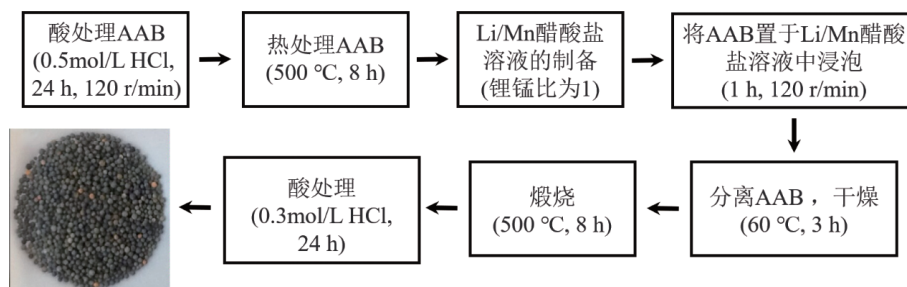


图8 HMO/AAB 的合成过程^[70]

Fig. 8 HMO/AAB synthesis process^[70]

赵祎等人^[72] 通过软模板法, 利用溶剂诱导自组装和机械球磨自组装的方式将离子筛前驱体与酚醛树脂复合, 经酸洗等操作后制备出了具有分级孔结构的整体式酚醛树脂/ λ -MnO₂ 复合锂离子筛吸附剂。作为一种新型整体式宏观吸附剂, 其具有较高的比表面积, 较大的 λ -MnO₂ 负载量以及负载效率, 表现出了优异

的吸附性能, 具有良好的循环再生性能, 突破了粉体吸附剂的局限性。Liu 等人^[73] 将锂离子筛(LIS)嵌入交联羟乙基纤维素(HEC)低温凝胶中, 制备得 LIS-HEC 冷凝胶。该复合吸附剂可用于从卤水和海水资源中有效吸附回收 Li⁺, 由于其独特的超大孔结构提供了更高的孔隙率和渗透率, 能够确保溶液与嵌入的

LIS 颗粒充分接触,故表现出较高的吸附容量,且 LIS-HEC 冷凝胶对 Li^+ 选择性与 LIS 粉末一致。此外, LIS-HEC 整体柱具有良好的机械稳定性,背压小,连续运行中完成酸处理、吸附和解吸过程所需的时间与其他复合吸附剂相比大大缩短,具有从液态锂资源中回收 Li^+ 的巨大潜力。但该方面的研究仍处于早期阶段,对于低温凝胶的研究仍需进一步深入。

2.6 成型方法小结

上述 5 种常用的成型方法都具有一定的工业化应用可能,可用于盐湖提锂。造粒法虽简单有效,但由于吸附剂的活性位点容易被黏结剂覆盖,导致造粒后离子筛的提锂效率和吸附容量较低,这是颗粒化面临的最大问题,且粒状吸附剂存在机械强度不足的情况;成膜法提锂效率高,但是膜体厚度不好控制,循环使用可操作性不强;发泡法提锂量高,但技术复杂,且发泡剂可选择性少^[33];纺丝法具有优异的结构特性,可以呈现出更多的吸附位点,具有良好的应用前景;复合载体法能增加离子筛吸附剂与锂溶液的接触面积从而提高吸附容量,但存在载体表面积有限且锂离子筛粉末易脱落等局限性,且可负载锂离子筛吸附剂与载体材料存在适配性问题,针对不同类型的锂离子筛吸附剂,需要选择适配的载体材料和负载方法^[69]。因此,寻求一种合适的成型方法,或改进当前已有的制备方法以实现宏观锂离子筛吸附剂在盐湖卤水提锂工业中的大规模应用,是研究者们下一步的重点。

3 宏观大尺寸锂离子筛的吸附性能

吸附操作方式分为静态吸附与动态吸附两种。静态吸附又称静态间歇式吸附,是指在液体不流动的条件下进行的吸附操作,定量的吸附剂和定量的溶液经过长时间的充分接触而达到平衡。动态吸附是与静态吸附相对的操作,即通常采用的流通吸附,把一定质量的吸附剂填充于吸附柱或吸附床中,令浓度一定的流体在恒温条件下以恒速流过,从而测得透过吸附容量和平衡吸附容量,可用于动态模拟盐湖卤水提锂的环境。锂离子筛吸附剂作为吸附法提锂领域的研究重点之一,解决粉体成型问题是将其广泛应用于盐湖卤水提锂工业中的前提和关键,不同成型方式制备出的宏观吸附剂由于形态不同,会对静态吸附性能如吸附容量、吸附速率、吸附选择性以及材料溶损率等带来一定程度上的改变,此外,进行吸附实验测试时的外界条件如温度、pH 也会对吸附性能产生影响。部分研究者也尝试将成型过后的宏观吸附剂应用于连续流动吸附柱以及填充床中,模拟盐湖卤水提锂环境,对成型后的宏观大尺寸锂离子筛吸附剂的动态吸附性能进行探究,为实际应用奠定基础。

3.1 静态吸附性能

3.1.1 不同宏观形态对静态吸附性能的影响

采用不同成型方式制备得到的多种宏观大尺寸(如零维颗粒、一维纳米纤维、二维膜、三维多孔复合材料等)离子筛吸附剂,其不同的宏观形态会对离子筛吸附剂的提锂性能产生不同程度的影响。表 2 列出了一些不同形态宏观吸附剂的部分吸附性能指标。

Li 等人^[90]通过水热合成、固相反应和硬模板合成等方法制备了棒状(LIS-R)、球形(LIS-S)、花状(LIS-F)和三维大孔-介孔(LIS-3D)锂离子筛。结果表明,不同形态的吸附剂在比表面积、孔体积、吸附选择性和结构稳定性等方面存在较大差异。比表面积和孔容最高的 LIS-3D 具有最大的吸附能力和吸附速率,但由于锰的溶解,其稳定性较差。相比之下, LIS-S 在保持较高的吸附容量(35.02 mg/g)和吸附率的同时,结构稳定性最好。经过 5 个循环的吸附-解吸过程, LIS-S 的吸附容量仍保持在原来的 90% 左右。此外,在模拟卤水体系(镁锂比为 400)中, LIS-S 表现出最高的选择性($\alpha_{\text{Mg}^{\text{Li}}}$ 为 425.14)。综上所述,具有良好形貌的球形锂离子筛是一种潜在的卤水提锂吸附剂。

Zhang 等人^[91]通过造粒法对前驱体 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 进行成型,成功制备出一种分层多孔亲水性球状宏观吸附剂 HMO@CP。测试表明采用壳聚糖进行交联并未改变 HMO 的晶体结构,吸附机理与原始锂离子筛的离子交换机理一致。在 Li^+ 浓度为 60 mg/L 的 LiOH 溶液中, HMO@CP 吸附速率较快,15 h 时即达到饱和和吸附量的 97%。HMO@CP 的平衡吸附量为 49.2 mg/g,与原始 $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 粉体的平衡吸附量相当。经过 5 次吸附-解吸循环后, HMO@CP 的 Li^+ 吸附容量保持在 41.92 mg/g,证实了 HMO@CP 的有效再生性能。此外,制备的 HMO@CP 在模拟卤水溶液中具有较好的 Li^+ 选择性($\alpha_{\text{Na}^{\text{Li}}}=45.42$, $\alpha_{\text{K}^{\text{Li}}}=85.14$, $\alpha_{\text{Ca}^{\text{Li}}}=853.68$, $\alpha_{\text{Mg}^{\text{Li}}}=155.49$),有助于实际应用中 Li^+ 的高效回收。

但也有文献指出吸附剂成型后吸附性能下降的情况。Park 等人^[67]将通过静电纺丝法将 $\text{Li}_{0.67}\text{H}_{0.96}\text{Mn}_{1.58}\text{O}_4$ 离子筛颗粒分散到 PSF 溶液中,得到了锂离子筛纳米纤维膜。与 $\text{Li}_{0.67}\text{H}_{0.96}\text{Mn}_{1.58}\text{O}_4$ 离子筛颗粒相比,所得锂离子筛纳米纤维膜的吸附容量较低,这是由于基体材料对 LIS 吸附位点的严重堵塞,所选载体(即 PVC)的进料亲和力和较低,以及复合材料中存在难以到达的死端孔。Ma 等^[65]通过发泡法制备出了尖晶石锰氧化物泡沫型吸附剂,与初始离子筛粉相比,吸附剂的结构和性能稳定性得到了提高,然而,锂吸附容量却明显降低,在 $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $C_{\text{Li}^+}=0.1\text{ mol/L}$ 的磷酸锂溶液中,锂吸附容量由 37.22 mg/g 下降为 8.22 mg/g,这可能是因为泡沫载体或多或少地覆盖了部分离子筛粉末,从而

表2 典型宏观大尺寸锂离子筛的静态吸附性能

Table 2 Static adsorption performance of a typical macroscopic large size lithium-ion sieves

类别	锂离子筛	制备方法	宏观形态	吸附条件	吸附量/ (mg·g ⁻¹)	选择性 α_{Mg}^{Li}	循环稳定性/ (mg·g ⁻¹ (循环次数))	溶损率/%	参考文献
锰系	Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄	悬浮聚合造粒法	粒状	pH=12.57, 70 °C 青海某盐湖卤水	24	49.35	/	1.92	[53]
	Li ₄ Mn ₂ O ₁₂	化学交联造粒法	粒状	pH>12, 90 °C, 20 h	29.50	44.1	/	/	[74]
	Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄	相转换铸膜法	膜状	模拟卤水, 12 h, 液固比为 600:1,	17.45	532	10.9 (10)	1.14	[75]
	Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄	化学交联发泡法	泡沫状	C ₀ =7 mg/g, pH=11, 室温, 24 h	10.2	≈50	/	/	[64]
	Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄	静电纺丝法	纳米纤维状	C ₀ =10 mg/g, pH=8, 室温, 24 h	13.6	/	/	/	[76]
	Li ₄ Mn ₂ O ₁₂	浸渍结晶法铸膜	膜状	C ₀ =5 mg/L, pH=10, 25 °C	9.74	/	7.8 (3)	0.99	[71]
钛系	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	静电纺丝法	纳米纤维状	C ₀ =40 mg/L, pH=8	7.58	263.6	6.56 (6)	<3	[77]
	二氧化钛锂	聚合法造粒	粒状	pH=10	29.15	238	/	0.025	[78]
	Li ₂ TiO ₃	分散法铸膜	多孔泡沫状	海水, pH=7.64, 30 °C	12.84	273	多次循环后 保持稳定	/	[79]
	Li ₂ TiO ₃	粉碎法造粒	粒状	西台吉那尔盐水, 30 °C, 24 h	10.3	1 233.21	/	<0.07%	[80]
	Li ₂ TiO ₃	发泡法	泡沫状	C ₀ =2 g/L, 25 °C, 24 h	21	/	/	/	[81]
	Li ₂ TiO ₃	有机陶瓷浸渍法 造粒 湿式相 分离法造粒	粒状	C ₀ =2 g/L, 24 h	9.7 26.6	/	多次循环后 保持稳定	/ 0.19~0.7	[82]
铝系	LiCl·5Al(OH) ₃ · 1.7H ₂ O	反溶剂法造粒	粒状	30 °C, 72 h	4.92	156.1	/	/	[83]
	LiCl·m Al(OH) ₃ · nH ₂ O	反溶剂法造粒	粒状	察尔汗盐湖卤水, 30 °C, 24 h	4.97	/	/	/	[84, 85]
	LiCl·2Al(OH) ₃ · mH ₂ O	黏结法造粒	粒状	真实卤水, 室温, 24 h	5.6	/	5.15 (4)	/	[86]
	LiCl·m Al(OH) ₃ · nH ₂ O	造粒法	粒状	pH=7.1(真实卤水), 25 °C, 液固比0.4 L/g	1.76	/	4次循环后保持稳定	/	[87]
	[LiAl ₂ (OH) ₄] _x · nH ₂ O	交联法造粒	粒状	东泰格纳盐湖 卤水, 25~45 °C	9.66	/	10次循环后 保持稳定	0.54	[88]
掺杂型	Zr掺杂LTO型 锂离子筛	挤条法造粒	粒状		47.5	3 030.74	45~50 (5)	<2	[89]
		非溶剂致相 分离制膜	膜状	C ₀ =1.8 g/L, 24 h	36.1	3 784.25	15~20 (5)	/	

注: 1. 循环稳定性一列中, () 内数字为循环次数, () 外数字为经循环后的稳定吸附量, 单位为mg/g; 2. α 为分离因子, K_d 为分布系数, 其计算方法为 $\alpha_{Mg}^{Li}=K_d(Li^+)/K_d(M)$, $K_d=Q_e/C_e$, Q_e (mg/g)表示平衡吸附容量, M表示溶液中共存的其他阳离子(如Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺等)。

降低了其吸附能力。但研究者认为考虑到其黏合剂含量和复杂的应用环境, 尖晶石锰氧化物泡沫型吸附剂仍然具有市场竞争力。

可见, 成型方式及最终形态对宏观吸附剂的静态吸附性能具有关键影响, 吸附性能的下降多是因为吸附位点被覆盖或堵塞。采用合适的黏结剂和制备方法对粉末状离子筛吸附剂进行成型, 不仅可以提升其渗透性和可移动性, 以实现锂离子筛型吸附剂在工业化提锂中的应用, 还可以在不改变吸附机理的情况下表现出良好的静态吸附性能, 这进一步说明了宏观吸

附剂的巨大应用前景。故宏观吸附剂目前的研究重点应该集中于制备方法和黏结剂的选择。

3.1.2 吸附及成型条件对静态吸附性能的影响

(1) pH 值

pH 值对成型后锂离子筛吸附性能的影响是基于离子交换吸附机理得到的, 即卤水中的 Li⁺离子之所以能够被吸附, 是因为置换出了离子筛吸附剂中的 H⁺离子。被交换后的 H⁺离子若释放到卤水中不断积累, 则卤水呈酸性, 不利于 Li⁺离子在离子筛上的吸附。因此,

在使用离子筛从卤水中回收锂的过程中,调节卤水的 pH 值大于 7 是很重要的,这将有利于吸附反应的进行。

Liu 等人^[92]利用自制的颗粒状钛型锂离子筛(PVB-HTO 离子筛)进行卤水提锂,将其置于 3 种不同 pH 值的锂溶液中进行静态吸附实验,结果表明吸附剂的吸附量随 pH 的提高而增加,碱性环境为最佳。随后, Liu 等人^[92]使用 7 种碱性阴离子交换树脂调节卤水溶液的 pH 值,结果显示由于离子筛吸附剂中释放的 H⁺ 离子与碱性阴离子交换树脂中胺官能团的可交换 OH⁻ 离子中和,使得 PVB-HTO 离子筛对锂的吸附性能显著增强,锂的吸附容量和锂的回收效率均显著提高。

(2) 吸附时间

吸附时间是影响吸附性能的另一重要因素。一般来说,吸附时间越长,吸附量越高,直至达到饱和和吸附量,因此达到饱和和吸附量所需的时间也可作为衡量静态吸附性能的指标。

Chen 等人^[93]通过造粒成型制备出宏观颗粒状吸附剂 GFLTG,探究了吸附时间对吸附量的影响。结果显示,随着吸附时间的增加, Li⁺ 的吸附量先显著增加然后缓慢增加,最终趋于平衡,吸附剂在前 5 h 内的吸附速率较快,吸附量达到 9.02 mg/g,延长吸附时间,吸附速率放缓,吸附 24 h 后,吸附量趋于平衡,吸附量达到 12.4 mg/g。赵祎等人^[72]通过水热所制备的整体式酚醛树脂/ λ -MnO₂ 复合锂离子筛吸附剂的吸附平衡时间大约为 6 h,相比于文献报道的粉末状锂离子筛(平衡时间往往超过 10 h),其吸附平衡时间大大缩短,表明其制备所得的宏观锂离子筛吸附剂具有非常快的吸附速率。

(3) 成型剂种类及含量

由于亲水性和透水性的不同,导致不同成型剂制备出的宏观吸附剂表现出对溶液的亲和力不同,这会造成溶液扩散程度的不同,从而造成吸附性能的差异;此外,由于成型剂大多为高分子聚合物,在成型反应中可能会对宏观吸附剂的形态和物理性质造成影响,从而影响其吸附性能。

Hong 等^[59]通过造粒法制备颗粒状介孔吸附剂,并采用间歇法从海水中回收 Li⁺。与聚乙烯醇或 PVC 等其他聚合物黏合剂相比,由于壳聚糖具有良好的透水性和亲水性,其吸附能力在造粒后并未出现明显下降(与粉末状离子筛相同,都为 11.4 mg/g),而同样实验条件下,采用其余黏合剂完成造粒后对 Li⁺ 的吸附能力普遍下降。

Zhu 等人^[94]以尖晶石型锂锰氧化物粉体(Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄)为前驱体,聚氯乙烯(PVC)为黏合剂,采用溶剂交换法制备出宏观膜状吸附剂,并考察了 PVC 浓度对吸附能力的影响。结果表明,当铸膜液中的 PVC 浓度为 6% 时,膜非常柔软,不能承受任何压力,随着 PVC 浓度的增加, Li⁺ 的吸附量随之减小,这是由于部分锂离子

吸附位点可能埋藏在致密膜结构中,导致吸附能力较低。

3.2 动态吸附性能

目前已报道的宏观吸附剂在静态吸附实验中大多能表现出较为良好的性能,但由于实际工业应用中容量大、设备大、规模大、对吸附容量和选择性的要求高等特点,采用动态吸附操作模拟真实工业吸附环境对探索宏观大尺寸锂离子筛的实用性是非常有必要的。

刘文涛等^[95]采用 DMF(二甲基甲酰胺)-PVC(聚氯乙烯)-H₂O 体系对锂离子交换前驱体 Li_{1.5}Ti_{1.625}O₄ 进行造粒,取 40 g PVC 含量为 15% 的粒状吸附剂 T750(H) 装入内径 1.9 cm、长 45 cm 的玻璃交换柱内,在室温下将 Li⁺ 质量浓度为 11.62 mg/L 的油田咸水(取自胜利油田)以 100 mL/h 的速度自上而下通过充填有粒状吸附剂 T750(H) 的交换柱,最终共收集油田咸水交换淋出液 50 L,锂的平均质量浓度为 2.16 mg/L,计算表明油田咸水中锂的单柱交换效率达 81.4%,交换容量为 11.83 mg/g,锂被富集 1 000 余倍。

刘亮等人^[96]采用改性纤维素作为黏结剂,通过挤压成型工艺可得到强度合适、磨损率低、吸附容量损失小的宏观粒状吸附剂,控制吸附及解吸流出液流量分别为 750 mL/h 和 820 mL/h(单柱)进行动态吸附实验,并在五级吸附二级解吸实验条件下,对二次老卤进行循环提锂实验,以考察此工艺的稳定性,所用吸附装置及工艺流程如图 9,结果表明该循环提锂工艺在 72 h 后仍较为稳定,吸附率为 96.77%,解吸率为 99.64%,单次溶损率为 0.06%,表明宏观吸附剂在动态吸附中也能表现出较为良好的性能。

Wang 等人^[97]采用溶胶-凝胶法将 λ -MnO₂ 纳米点微妙地锚定在介孔聚丙烯腈(PAN)纳米骨架表面,制备了一种具有纳米级活性位点、适度放大的晶格和层次多孔聚合物结构的新型宏观锂离子筛吸附剂 PMO。对其进行静态吸附实验测试,结果表明 λ -MnO₂ 纳米点与 PAN 结合后具有更高的吸附能力,性能大大提高的一个原因可能是晶体结构的改变,这可能使晶体内的离子转移路径更加平滑,并增加了活性位点的利用率。此外, Wang 等人还自制了一种可以填充 PMOs 的圆柱形锂分离装置进行流动吸附实验,塔内锂离子的吸附与工业连续操作类似,并注入实际盐湖卤水和海水进行了实验,由实验结果(如图 10),表明 PMO 可在 12 h 内达到吸附平衡,远远优于大多数已报道宏观吸附剂的动态吸附性能,4 h 内可达到 80% 饱和吸附容量,这是一个具有实际应用时效性的运行周期,按总负载质量计算,4 次循环后,82% 的吸附剂可保持吸附量在 13.32~16.25 mg/g 范围内,在实际海水和盐湖卤水中也能表现出优越的可再生特性和选择特性。

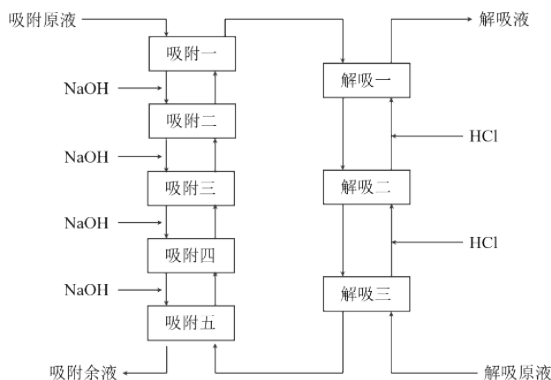


图 9 动态循环吸附装置及循环工艺流程^[96]
 Fig. 9 Dynamic cyclic adsorption device and cyclic process flow chart^[96]

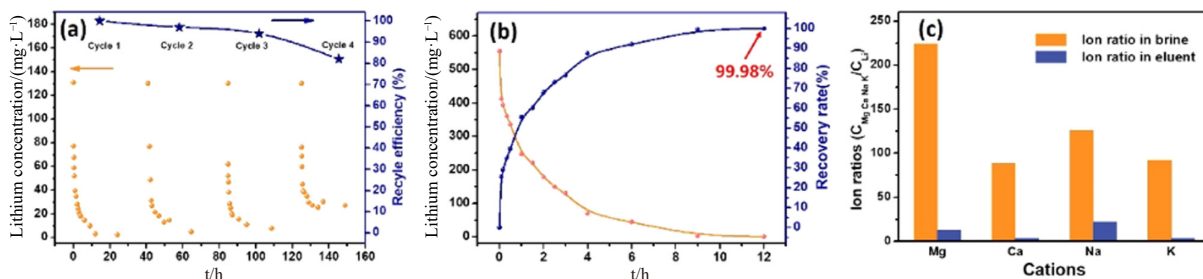


图 10 (a) 固定床柱连续流动实验; (b) 大连沿海实际海水吸附实验; (c) 利用柴达木盆地实际盐湖卤水进行选择性分离实验^[97]
 Fig. 10 (a) Continuous flow test of fixed bed column; (b) Actual seawater adsorption tests off the coast of Dalian; (c) Selective separation tests with actual salt lake brines from Qaidam Basin^[97]

Luo 等人^[88] 通过海藻酸钠的交联, 成功制备了由 Li-Al-LDHs(层状双氢氧化物)和 $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 组成的多孔颗粒状锂吸附剂, 将颗粒状锂吸附剂填充于玻璃柱内应用于东泰格纳盐湖卤水中进行动态吸附实验, 锂的吸附量可达 9.16 mg/g, 180 min 内达到吸附平衡; 经 10 次循环吸附解吸后, 溶出率为 0.54%, 在粉体负载量为 83.3% 时, 颗粒状锂吸附剂结构完整。

可以看到, 随着科学技术的不断发展和成型技术的逐渐成熟, 越来越多的研究者对宏观吸附剂的动态吸附性能进行了探究, 采用合适的成型方式和吸附条件, 宏观大尺寸锂离子筛有望在改善粉体吸附剂缺点的同时, 实现从液态锂资源中的高效高选择性提锂, 具有很大的工业应用潜力。

4 结论与展望

鉴于锂及其化合物的特异性能及应用价值, 也由于锂资源赋存状态的分散性及锂矿资源的难提取性和有限性, 寻求从高镁锂比液体中(如海水、盐湖卤水)回收提锂的有效方法一直是人们关心和研究的重要课题。离子筛由于高选择性等特征一直是研究热点之一, 但由于粉体的流动性和渗透性都很差, 不解决成型问题几乎无法工业化应用。通过文献调研和总

结, 不难发现宏观大尺寸锂离子筛吸附剂具有优异的结构特性以及吸附性能, 在盐湖卤水提锂的工业化进程中极具应用前景, 但目前该方面的研究刚刚起步, 未来宏观吸附剂的研究方向将集中在以下几个方面:

(1) 优化成型方式, 创新结构设计。相较于粉体吸附剂, 目前已报道的宏观吸附剂中部分存在吸附能力下降的情况, 主要原因包括: (a) 聚合物成型剂的引入会覆盖部分吸附位点; (b) 成型后由于位置死点的存在, 形成位阻效应; (c) 由于复合材料的机械强度不够, 造成结构坍塌而造成离子筛吸附剂损失等, 减缓了锂离子的迁移速率, 限制了吸附能力。因此, 优化成型方式, 进行聚合物结构的创新设计(例如使用高孔纳米骨架)对于提高整体吸附剂的性能是至关重要的。

(2) 选用合适的成型剂。大量研究中使用的成型剂均为高聚物, 应用到实际中会对环境造成不可忽视的破坏, 此外, 成型剂本身所具有的物化性质也会对成型后的吸附剂性能造成影响。因此, 选择亲水性和透水性高、绿色环保的成型剂是未来研究宏观吸附剂制备的重点之一。

(3) 考虑动态吸附, 改进性能测试。多数研究中只使用静态处理方法评价吸附性能, 但这种方法不适

用于工业应用过程。相比之下,采用流动吸附等动态方法更有利于评价其实际应用价值。与此同时,考虑到宏观吸附剂的机械性能,还可在应用前增加震荡强度测试实验,对其应用可能性进行进一步评估。此外,虽然碱性环境更利于吸附剂表现出其性能,但是考虑到海水的中性 pH、高镁锂比的特征,以及高碱性环境下可能造成镁离子的高量沉淀从而增加工艺复杂性等因素,研究宏观吸附剂在中性溶液中的吸附性能或许更具价值。

参考文献:

- [1] USGS. Mineral commodity summaries 2023 [R]. Reston, VA, 2023.
- [2] 姜贞贞,刘高令,卓玛曲西,等.我国锂资源供需现状下西藏盐湖锂产业现状及对策建议[J].盐湖研究,2021,29(3):104-110.
JIANG Z Z, LIU G L, ZHUOMA Q X, et al. Current situation and countermeasures of lithium industry in Xizang salt lake under the current situation of lithium resource supply and demand[J]. Salt Lake Research, 2021, 29(3): 104-110.
- [3] TIAN L, WEI M, MEI H. Adsorption behavior of Li⁺ onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide—science direct[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1): 134-140.
- [4] YU J, ZHENG M, WU Q, et al. Extracting lithium from Tibetan Dangxiang Tso Salt Lake of carbonate type by using geothermal salinity-gradient solar pond[J]. *Solar Energy*, 2015, 115: 133-144.
- [5] 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+3433.
WANG Q, ZHAO Y J, LIU Y, et al. Research progress on separation and extraction of lithium magnesium from salt lake with high magnesium lithium ratio[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 72(6): 2905-2921+3433.
- [6] 葛涛,徐亮,孟金伟,等.盐湖卤水提锂工艺技术研究进展[J].有色金属工程,2021,11(2):55-62.
GE T, XU L, MENG J W, et al. Research progress of lithium extraction technology from salt Lake brine[J]. *Nonferrous Metals Engineering*, 2021, 11(2): 55-62.
- [7] 肖小玲.氢氧化铝沉淀法从卤水中提取锂的研究[D].西宁:中国科学院研究生院(青海盐湖研究所),2005.
XIAO X L. Study on extraction of lithium from brine by alumina hydroxide precipitation [D]. Xining: Graduate University of Chinese Academy of Sciences (Qinghai Salt Lake Research Institute), 2005.
- [8] 陈宋波,徐川,严新星,等.矿石和盐湖提锂研究进展[J].新能源科技,2022,28(10):31-34.
CHEN S B, XU C, YAN X X, et al. Research progress of lithium extraction from ores and salt lakes[J]. *New Energy Science and Technology*, 2022, 28(10): 31-34.
- [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.
IE Z, WU Q, DING T, et al. Research progress on the industrialization technology of lithium extraction from salt lake brine in China [J]. *Inorganicchemicalsindustry*, 2022, 54(10): 1-12.
- [10] 计超,张杰,张志君,等. DK纳滤膜对高镁锂比卤水的分离性能研究[J].膜科学与技术,2014,34(3):79-85.
JI C, ZHANG J, ZHANG Z J, et al. Separation performance of DK nanofiltration membrane for high magnesium lithium ratio brine[J]. *Membrane Science and Technology*, 2014, 34(3): 79-85.
- [11] 康为清,时历杰,赵有璟,等.纳滤法用于盐湖卤水镁锂分离的初步试验[J].无机盐工业,2014,46(12):22-24.
KANG W Q, SHI L J, ZHAO Y J, et al. Preliminary experiment on separation of magnesium lithium from salt lake brine by nanofiltration[J]. *Inorganicchemicalsindustry*, 2014, 46(12): 22-24.
- [12] ZHOU G, CHEN L, CHAO Y, et al. Progress in electrochemical lithium ion pumping for lithium recovery[J]. *能源化学*, 2021, 59: 431-445.
- [13] BATTISTEL A, PALAGONIA M S, BROGIOLI D, et al. Electrochemical methods for lithium recovery: a comprehensive and critical review[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(23): 1905440.
- [14] HU S, SUN Y, PU M, et al. Determination of boundary conditions for highly efficient separation of magnesium and lithium from salt lake brine by reaction-coupled separation technology[J]. *Separation & Purification Technology*, 2019, 229: 115813.
- [15] 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.
MA Z. Research progress on efficient separation and extraction technology of lithium resources in salt lake[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2022, 54(10): 22-29.
- [16] 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.
DING T, ZHENG M P, ZHANG X F, et al. Technology and industrialization of lithium extraction from salt lake brine[J]. *Science & Technology Review*, 2020, 38(15): 16-23.
- [17] 雪晶,胡山鹰.我国锂工业现状及前景分析[J].化工进展,2011,30(4):782-787+801.
XUE J, HU S Y. Current situation and prospect analysis of Chinese lithium industry[J]. *Chemical Industry Progress*, 2011, 30(4): 782-787+801.
- [18] 肖小玲,戴志锋,祝增虎,等.吸附法盐湖卤水提锂的研究进展[J].盐湖研究,2005(2):66-69.
XIAO X L, DAI Z F, ZHU Z H, et al. Research progress of lithium extraction from salt lake brine by adsorption[J]. *Salt Lake Research*, 2005(2): 66-69.
- [19] ZHANG Q H, LI S P, SUN S Y, et al. LiMn₂O₄ spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(1): 169-173.
- [20] 段曼华,程丹,高倩,等.锂离子筛吸附材料的研究进展[J].功能材料,2023,54(2):2072-2081.
DUAN M H, CHENG D, GAO Q, et al. Research progress of lithium ion sieve adsorption materials [J]. *Journal of Functional Materials*, 2023, 54(2): 2072-2081.
- [21] 李丹,邓天龙,孙柏.无机离子交换法从卤水中提锂的研究进展[J].广东微量元素科学,2007(1):6-10.
LI D, DENG T L, SUN B. Research progress of lithium extraction from brine by inorganic ion exchange[J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2007(1): 6-10.
- [22] 刘亮,钟辉.锂离子吸附剂成型研究现状[J].化工技术与开发,2016,45(3):44-46.
LIU L, ZHONG H. Research Status of Lithium ion adsorbent Forming[J]. *Chemical Technology and Development*, 2016, 45(3): 44-46.
- [23] ARIZA M J, JONES D J, ROZIERE J, et al. Probing the local structure and the role of protons in lithium sorption processes of a new lithium-rich manganese oxide[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(7): 1885-1890.
- [24] XIAO, WEIJI, XIN, et al. Insight into fast Li diffusion in Li-excess spinel lithium manganese oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry, A*

- [Materials for energy and sustainability](#), 2018, 6(21): 9893–9898.
- [25] 王大伟. 离子筛海水提锂新工艺研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2008.
Wang D W. Study on new technology of lithium extraction from seawater by ion sieve [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2008.
- [26] HUNTER J C. Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ -MnO₂[J]. [Journal of Solid State Chemistry](#), 1981, 39(2): 142–147.
- [27] 徐占武, 岳德宇, 张蕾, 等. 锂离子筛吸附剂及成型的研究进展[J]. 无机盐工业, 2014, 46(6): 12–16.
XU Z W, YUE D Y, ZHANG L, et al. Research progress of adsorbent and molding for lithium ion screen[J]. [Inorganic Chemicals Industry](#), 2014, 46(6): 12–16.
- [28] LU W, WEI M, RU L, et al. Correlation between Li⁺ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor[J]. [Solid State Ionics](#), 2006, 177(17/18): 1421–1428.
- [29] FENG Q. Li⁺ extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides-characterization of redox-type and ion-exchange-type sites[J]. [Science of the Total Environment](#), 2015, 506/507: 234–240.
- [30] 赵元元, 陈海峰, 刘云云, 等. 锰系锂离子筛的制备与改性的研究进展[J]. 无机盐工业, 2022, 54(2): 21–29.
ZHAO Y Y, CHEN H F, LIU Y Y, et al. Research progress on preparation and modification of manganese lithium ion screen[J]. [Inorganic Chemicals Industry](#), 2022, 54(2): 21–29.
- [31] 路青强, 陈琳琳, 巢艳红, 等. 钛系锂离子筛用于盐湖提锂的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(S1): 1–12.
LU Q Q, CHEN L L, CHAO Y H, et al. Research progress of titanium series lithium ion screen for lithium extraction from salt lake[J]. [Chemical Industry Progress](#), 2021, 40(S1): 1–12.
- [32] MARTHI R. Application and limitations of a H₂TiO₃-diatomaceous earth composite synthesized from titania slag as a selective lithium adsorbent[J]. [Separation and Purification Technology](#), 2021, 254: 117580.
- [33] 潘鑫, 曾文文, 何周坤, 等. 钛系锂离子筛盐湖提锂的研究进展[J]. 云南化工, 2019, 46(2): 25–32.
PAN X, ZENG W W, HE Z K, et al. Research progress of lithium extraction by titanium lithium ion screen salt lake[J]. [Yunnan Chemical Industry](#), 2019, 46(2): 25–32.
- [34] ZHANG Q-H, LI S-P, SUN S-Y, et al. Lithium selective adsorption on low-dimensional titania nanoribbons[J]. [Chemical Engineering Science](#), 2010, 65(1): 165–168.
- [35] 张丽芬, 陈白珍, 石西昌, 等. 偏钛酸型锂吸附剂的合成及吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2010, 20(9): 1849–1854.
ZHANG L F, CHEN B Z, SHI X C, et al. Synthesis and adsorption properties of metatitanic acid lithium adsorbent[J]. [The Chinese Journal of Nonferrous Metals](#), 2010, 20(9): 1849–1854.
- [36] LI YH, ZHAO ZW, LIU XH, et al. Extraction of lithium from salt lake brine by aluminum-based alloys[J]. [Transactions of Nonferrous Metals Society of China](#), 2015, 25(10): 3484–3489.
- [37] RAGAVAN A, KHAN A I, O'HARE D. Intercalation and controlled release of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid using rhombohedral [LiAl₂(OH)₆]Cl·xH₂O[J]. [Journal of Physics and Chemistry of Solids](#), 2006, 67(5): 983–986.
- [38] QU J, HE X, WANG B, et al. Synthesis of Li–Al layered double hydroxides via a mechanochemical route[J]. [Applied Clay Science](#), 2016, 120: 24–27.
- [39] 李杰. 铝盐锂吸附剂制备工艺及吸附性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2011.
LI J. Study on preparation technology and adsorption properties of lithium aluminum salt adsorbent [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2011.
- [40] 陈亮. 吸附法从盐湖卤水中提取锂的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
CHEN L. Study on extraction of lithium from salt lake brine by adsorption method [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [41] 许鑫. 高效锂离子选择性吸附材料的设计、制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
XU X. Design, preparation and properties of highly efficient lithium ion selective adsorption materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.
- [42] B X X A, A Y C, A P W, et al. Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves[J]. [Progress in Materials Science](#), 2016, 84: 276–313.
- [43] ZHONG J, LIN S, YU J. Effects of excessive lithium deintercalation on Li adsorption performance and structural stability of lithium/aluminum layered double hydroxides[J]. [Journal of Colloid and Interface Science](#), 2020, 572: 107–113.
- [44] 田思敏. LiMn₂O₄型锂离子筛前驱体的制备及其成型结构特性研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2021.
TIAN S M. Preparation of LiMn₂O₄ ion sieve precursor and its forming structure characteristics [D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2021.
- [45] 李修磊. 纳米纤维基锂离子筛复合吸附剂设计制备及提锂性能研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2022.
LI X L. Design, preparation and lithium extraction performance of nano-fiber Wireline lithium ion sieve composite adsorbent [D]. Shihezi: Shihezi University, 2022.
- [46] 贾庆源, 陶百福, 郭瑞丽. H_{1.6}Mn_{1.6}O₄/PVC纳米纤维膜吸附剂的制备及其锂吸附性能[J]. 石河子大学学报(自然科学版), 2018, 36(6): 712–721.
JIA Q Y, TAO B F, GUO R L. Preparation and Lithium adsorption properties of H_{1.6}Mn_{1.6}O₄/PVC nanofiber membrane adsorbent[J]. [Journal of Shihezi University \(Natural Science Edition\)](#), 2018, 36(6): 712–721.
- [47] 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.
CHU Z, WU Z, HUANG W. Study on purification of Li-rich oilfield brine by manganese ion sieve adsorption[J]. [Energy Chemical Industry](#), 2020, 41(6): 30–33.
- [48] 聂想. 锂锰系锂离子筛的合成及应用研究[D]. 邯郸: 河北工程大学, 2017.
NIE X. Study on synthesis and application of lithium manganese type lithium ion screen [D]. Handan: Hebei University of Engineering, 2017.
- [49] 申辉, 钟辉, 黄溢民. 离子筛型锂吸附剂的研究现状[J]. 四川化工, 2012, 15(3): 19–22.
SHEN H, ZHONG H, HUANG Y M. Research status of ion sieve type lithium adsorbent[J]. [Sichuan Chemical Industry](#), 2012, 15(3): 19–22.
- [50] CHABAN M O, ROZHDESTVENSKA L M, PALCHYK O V, et al. Structural characteristics and sorption properties of lithium-selective composite materials based on TiO₂ and MnO₂[J]. [Applied Nanoscience](#), 2019, 9(5): 1037–1045.
- [51] 孙建科, 陈进, 易大伟. 离子筛型锂吸附剂的成型及研究进展[J]. 化工新型材料, 2022, 50(2): 293–297.
SUN J K, CHEN J, YI D W. Preparation and research progress of ion sieve type lithium adsorbent[J]. [New Chemical Materials](#), 2022, 50(2):

- 293–297.
- [52] 肖国萍, 童柯锋, 孙淑英, 等. 球形PVC-MnO₂离子筛的制备及锂吸附性能[J]. 无机化学学报, 2012, 28(11): 2385–2394.
XIAO G P, TONG K F, SUN S Y, et al. Preparation and Lithium adsorption performance of spherical PVC-MnO₂ ionic sieve[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2012, 28(11): 2385–2394.
- [53] 柳睿, 伍攀羽, 石西昌, 等. 球形锂离子筛的制备及其吸附性能[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(4): 828–836.
LIU R, WU P Y, SHI X C, et al. Preparation and adsorption properties of spherical lithium ion sieve[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(4): 828–836.
- [54] XIAO J L, SUN S Y, SONG X, et al. Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide -MnO₂ ion-sieve[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 279: 659–666.
- [55] JIA Q, WANG J, GUO R. Preparation and characterization of porous HMO/PAN composite adsorbent and its adsorption-desorption properties in brine[J]. Journal of Porous Materials, 2019, 26(3): 705–716.
- [56] 张绍成, 董丽春, 戈桦, 等. 负载二氧化锰球形吸附剂的制备及锂吸附性质的研究[J]. 离子交换与吸附, 1993(1): 54–58.
ZHANG S C, DONG L C, GE H, et al. Preparation of spherical adsorbent supported by manganese dioxide and its adsorption properties for lithium[J]. Ion Exchange and Adsorption, 1993(1): 54–58.
- [57] 孟兴智. 离子筛型锂吸附剂的成型及其性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2005.
MENG X Z. Study on the forming and properties of ion sieve type lithium adsorbent [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2005.
- [58] ZHANG G, HAI C, ZHOU Y, et al. Synthesis and performance estimation of a granulated PVC/PAN-lithium ion-sieve for Li⁺ recovery from brine[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 305: 122431.
- [59] HONG H J, PARK I S, RYU T, et al. Granulation of Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ (LMO) through the use of cross-linked chitosan for the effective recovery of Li⁺ from seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 234: 16–22.
- [60] 张果泰. 锰氧化物型锂离子筛的制备、改性及应用性能研究[D]. 西宁: 中国科学院大学(中国科学院青海盐湖研究所), 2022.
ZHANG G T. Preparation, modification and application of manganese oxide lithium ion screen [D]. Xining: University of Chinese Academy of Sciences (Qinghai Institute of Salt Lake Research, CAS), 2022.
- [61] DONGSHU SUN, MINJIA MENG, YIJIE YIN, et al. Highly selective, regenerated ion-sieve microfiltration porous membrane for targeted separation of Li⁺[J]. Journal of Porous Materials, 2016, 23: 1411–1419.
- [62] CHENG M, YAO C, SU Y, et al. Synthesis of membrane-type graphene oxide immobilized manganese dioxide adsorbent and its adsorption behavior for lithium ion[J]. Chemosphere, 2021, 279: 130487.
- [63] 段皓月. MnO₂·0.5H₂O型锂离子筛的制备和成型[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
DUAN H Y. Preparation and molding of MnO₂·0.5H₂O lithium ion sieve [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2020.
- [64] A G M N, A L A L, A E L V, et al. Macroporous flexible polyvinyl alcohol lithium adsorbent foam composite prepared via surfactant blending and cryo-desiccation - ScienceDirect[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 280: 536–548.
- [65] MA L W, CHEN B Z, CHEN Y, et al. Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2011, 142(1): 147–153.
- [66] PARK M J, NISOLA G M, BELTRAN A B, et al. Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li⁺ recovery from seawater desalination retentate[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254: 73–81.
- [67] PARK M J, NISOLA G M, VIVAS E L, et al. Mixed matrix nanofiber as a flow-through membrane adsorber for continuous Li⁺ recovery from seawater[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 510: 141–154.
- [68] NISOLA G M, PAROHINOG K J, TORREJOS R, et al. Crown ethers "clicked" on fibrous polyglycidyl methacrylate for selective Li⁺ retrieval from aqueous sources[J]. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 596: 124709.
- [69] 刘炳光, 祖晓冬, 李建生, 等. 负载型锂离子筛吸附剂研究进展[J]. 无机盐工业, 2019, 51(9): 12–16.
LIU B G, ZU X D, LI J S, et al. Research progress of supported lithium ion sieve adsorbent[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2019, 51(9): 12–16.
- [70] HONG H J, PARK I S, RYU J, et al. Immobilization of hydrogen manganese oxide (HMO) on alpha-alumina bead (AAB) to effective recovery of Li⁺ from seawater[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 271: 71–78.
- [71] XUE F, ZHANG X, NIU Y, et al. Preparation and evaluation of α -Al₂O₃ supported lithium ion sieve membranes for Li⁺ extraction[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2020, 28(9): 2312–2318.
- [72] 赵祎. 整体式酚醛树脂基锂离子筛的制备及其分离性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
ZHAO Y. Preparation and separation performance of integrated phenolic resin-based lithium ion screen [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [73] LIU C, TAO B, WANG Z, et al. Preparation and characterization of lithium ion sieves embedded in a hydroxyethyl cellulose cryogel for the continuous recovery of lithium from brine and seawater[J]. Chemical Engineering Science, 2020, 229: 115984.
- [74] 李超, 肖伽励, 孙淑英, 等. 球形离子筛吸附剂的制备及其锂吸附性能评价[J]. 化工学报, 2014, 65(1): 220–226.
LI C, XIAO J L, SUN S Y, et al. Preparation and evaluation of spherical ion-sieve adsorbent for lithium adsorption[J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 65(1): 220–226.
- [75] 王俊. PAN基锂离子筛膜的制备及在盐湖卤水应用性能研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2016.
WANG J. Preparation of PAN-based lithium ion screen film and its application in Salt lake brine [D]. Shi Hezi: Shihezi University, 2016.
- [76] 王涛, 孟庆祥, 许海涛, 等. 纳米纤维锂离子筛吸附剂的制备及表征[J]. 无机盐工业, 2016, 48(3): 29–33.
WANG T, MENG Q X, XU H T, et al. Preparation and characterization of nano-fiber lithium ion sieve adsorbent[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2016, 48(3): 29–33.
- [77] SW A, YW A, TAO C A, et al. Porous lithium ion sieves nanofibers: General synthesis strategy and highly selective recovery of lithium from brine water[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122407.
- [78] 闫树旺, 钟辉, 黄志华. 粒状二氧化钛交换剂的研制及从卤水中提取锂[J]. 离子交换与吸附, 1994(3): 219–224.
YAN S W, ZHONG H, HUANG Z H. Preparation of granular titanium dioxide exchanger and extraction of lithium from brine[J]. Ion Exchange and Adsorption, 1994(3): 219–224.
- [79] LIMJUCO L A, NISOLA G M, LAWAGON C P, et al. H₂TiO₃ composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li⁺ from liquid resources[J]. Colloids and Surfaces A:Physicochemical

- and Engineering Aspects, 2016, 504: 267–279.
- [80] ZHU X, YUE H, SUN W, et al. Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Taijinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 274: 119099.
- [81] ZHANG L, ZHOU D, HE G, et al. Synthesis of H_2TiO_3 -lithium adsorbent loaded on ceramic foams[J]. *Materials Letters*, 2015, 145: 351–354.
- [82] 陈自正. H_2TiO_3 锂吸附剂的制备及其吸附性能探究[D]. 上海: 华东理工大学, 2017.
CHEN Z Z. Preparation and adsorption properties of H_2TiO_3 lithium adsorbent [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2017.
- [83] ZHONG J, LIN S, YU J. Lithium recovery from ultrahigh Mg^{2+}/Li^+ ratio brine using a novel granulated Li/Al-LDHs adsorbent[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 256: 117780.
- [84] 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[J]. *化工学报*, 2021, 72(12): 6291–6297.
ZHANG R, ZHONG J, LIN S, et al. Study on the influence of forming conditions of Aluminum series lithium extraction adsorbent from Salt Lake[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 72(12): 6291–6297.
- [85] 张瑞, 陆旗玮, 林森, 等. 铝系成型锂吸附剂性能测试评价与对比[J]. *化工学报*, 2021, 72(6): 3053–3062.
ZHANG R, LU Q W, LIN S, et al. Evaluation and comparison of performance of lithium adsorbent for aluminum series molding[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2021, 72(6): 3053–3062.
- [86] RYABTSEV A D, MENZHERES L T, TEN A V. Sorption of lithium from brine onto granular $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot mH_2O$ sorbent under dynamic conditions[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, 75(7): 1069–1074.
- [87] 吕帅轲, 赵云良, 陈立才, 等. 锰系和铝系吸附剂对江汉盆地卤水中锂的吸附性能研究[J]. *金属矿山*, 2022(8): 94–100.
LV S K, ZHAO Y L, CHEN L C, et al. Study on adsorption properties of manganese and aluminum adsorbents for lithium in brine of Jianghan Basin[J]. *Metal Mine*, 2022(8): 94–100.
- [88] LUO Q, DONG M, NIE G, et al. Extraction of lithium from salt lake brines by granulated adsorbents[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628: 127256.
- [89] 周苏禹. LTO型锂离子筛的改性及成型[D]. 上海: 上海师范大学, 2022.
ZHOU S Y. Modification and molding of LTO lithium ion screen [D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2022.
- [90] LI X, TAO B, JIA Q, et al. Preparation and adsorption performance of multi-morphology $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ for lithium extraction—science direct[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 34: 68–76.
- [91] ZHANG X, NIU Y, XUE F, et al. Preparation and evaluation of porous $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4@chitosan$ pellet for Li^+ extraction[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2021, 38(10): 2141–2149.
- [92] LIU J, ZHANG Y, MIAO Y, et al. Alkaline resins enhancing Li^+/H^+ ion exchange for lithium recovery from brines using granular titanium-type lithium ion-sieves[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(45): 16457–16468.
- [93] 陈琳琳, 李大为, 蒋磊, 等. 钛系颗粒状吸附剂用于盐湖卤水中锂的吸附研究[J]. *当代化工研究*, 2021(21): 4–7.
CHEN L L, LI X W, JIANG L, et al. Study on the adsorption of lithium from salt lake brines by titanium granular adsorbent[J]. *Contemporary Chemical Industry Research*, 2021(21): 4–7.
- [94] ZHU G, WANG P, QI P, et al. Adsorption and desorption properties of Li^+ on PVC- $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$ lithium ion-sieve membrane[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 235: 340–348.
- [95] 刘文涛, 刘亦凡. 锂离子交换体 $Li_{1.5}Ti_{1.625}O_4$ 的研究(III)—— $Li_{1.5}Ti_{1.625}O_4$ 的造粒、改性及油田咸水中锂的回收[J]. *离子交换与吸附*, 2011, 27(4): 353–358.
LIU W T, LIU Y F. Study on lithium ion exchange $Li_{1.5}Ti_{1.625}O_4$ (III)—granulation, modification of $Li_{1.5}Ti_{1.625}O_4$ and recovery of lithium from oilfield salt water[J]. *Ion Exchange and Adsorption*, 2011, 27(4): 353–358.
- [96] 刘亮. 偏钛酸型锂离子吸附剂的成型及提锂工艺研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
LIU L. Study on the forming and extraction process of titanate Lithium ion adsorbent [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.
- [97] Hierarchically porous polyacrylonitrile (PAN) 3D architectures with anchored lattice-expanded λMnO_2 nanodots as freestanding adsorbents for superior lithium separation [J]. *Industrial And Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(29): 13239–13245.

Research Progress on Preparation and Adsorption Application of Macroscopical Large Size Lithium-ion Sieves

CHU Yingyu¹, XIA Kaisheng¹, GAO Qiang¹, YANG Zhen², Li Yudie¹, CHEN Xinyi¹, MENG Yi¹, LI Zhen¹, ZU Bo², LIU Chenglin²

1. Faculty of Materials Science and Chemistry, China University of Geosciences, Wuhan 430078, Hubei, China;

2. School of Earth Resources, China University of Geosciences, Wuhan 430074, Hubei, China

Abstract: Lithium is an important strategic resource. With the rapid development of new energy industry in recent years, the demand for lithium metal and its compounds has increased rapidly. Most of our proved lithium resources were distributed in salt lake brine, but the high magnesia lithium ratio restricted the large-scale development and utilization. Among the many methods of lithium extraction, lithium ion sieve adsorption technology has been widely studied because of its simple process, high selectivity and recyclability. However, the artificially prepared lithium ion sieve is mostly in powder form, difficult to recover and reuse, which is not conducive to popularization and application. By forming technologies such as granulation and casting film, lithium ion screen can be constructed as macro-size adsorbent, which can effectively make up for its deficiency in practical application, and has great significance for accelerating the development of salt lake brined lithium resources and realizing the self-sufficiency of Chinese lithium resources. In this paper, the main types and development status of lithium ion screen, the common preparation methods of macroscopic large size lithium ion screen, and the application progress of macroscopic large size lithium ion screen in adsorption and extraction of lithium are reviewed. Finally, the technology is summarized and prospected.

Keywords: lithium ion sieve; macroscopical large size; adsorbent molding; salt lake brine; lithium adsorption extraction

引用格式: 储迎宇, 夏开胜, 高强, 杨振, 李雨蝶, 陈欣怡, 孟伊, 李珍, 俎波, 刘成林. 宏观大尺寸锂离子筛的制备与吸附应用研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 130-144.

CHU Yingyu, XIA Kaisheng, GAO Qiang, YANG Zhen, Li Yudie, CHEN Xinyi, MENG Yi, LI Zhen, ZU Bo, LIU Chenglin. Research progress on preparation and adsorption application of macroscopical large size lithium-ion sieves[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 130-144.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn