

黄国庆, 费霞丽, 侯英娜, 等. 基于膜法的海水锂资源回收技术:挑战与前景[J]. 净水技术, 2025, 44(2): 23-32.

HUANG G Q, FEI X L, HOU Y N, et al. Lithium resource recovery in seawater based on membrane separation technology: Challenges and prospects [J]. Water Purification Technology, 2025, 44(2): 23-32.

## 基于膜法的海水锂资源回收技术:挑战与前景

黄国庆<sup>1,\*</sup>, 费霞丽<sup>1</sup>, 侯英娜<sup>1</sup>, 邢思初<sup>2</sup>, 周春地<sup>3</sup>

(1. 厦门市水务集团有限公司, 福建厦门 361008; 2. 上海市市政工程设计研究总院<集团>有限公司, 上海 200092; 3. 同济大学环境科学与工程学院, 上海 200092)

**摘要** 【目的】随着全球锂需求的迅速增长及传统矿石资源的枯竭,海水作为一种潜在的锂资源来源引起了广泛关注。研究旨在综述当前海水中锂回收的膜分离技术,探讨其在锂资源回收中的应用优势、经济性评估及面临的挑战,为未来海水提锂技术的优化提供理论支持。【方法】文章从多种膜分离技术的角度进行综述,包括纳滤(NF)膜、膜蒸馏结晶(MDC)技术、选择性离子交换膜-电渗析(ED)、选择性离子交换膜-电容去离子(CDI)技术以及其他膜技术,如支撑液膜(SLM)、离子筛膜(LISM)、离子印迹膜(IIM)。通过分析各类膜技术在海水中锂回收中的分离性能、效率以及经济性,评估它们的应用前景,并重点讨论了不同膜技术在一价离子分离中的表现。【结果】NF膜利用Donnan排斥效应和空间位阻效应能有效选择性分离锂离子,具有较高的分离效率。膜蒸馏结晶技术结合膜蒸馏和结晶过程,实现了较高的水回收率,并能有效提取锂盐。电化学膜技术通过电场驱动,展现了高效的锂回收能力。此外,SLM、LISM和IIM等新型膜材料在锂提取中也展现出较大的潜力。通过比较各技术在一价离子分离中的表现,总结出CDI技术和SLM技术对锂离子(Li<sup>+</sup>)具有更高的选择性。【结论】膜分离技术在海水提锂中具有重要的应用前景。不同膜技术在效率、成本及应用场景上各有优势。未来的研究应致力于提高膜材料的选择性、耐久性和经济性,同时解决膜污染和能耗问题。

**关键词** 锂资源 海水提锂 膜分离技术 电化学 经济性评估

**中图分类号:** X703 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-0177(2025)02-0023-10

**DOI:** 10.15890/j.cnki.jsjs.2025.02.003

## Lithium Resource Recovery in Seawater Based on Membrane Separation Technology: Challenges and Prospects

HUANG Guoqing<sup>1,\*</sup>, FEI Xiali<sup>1</sup>, HOU Yingna<sup>1</sup>, XING Sichu<sup>2</sup>, ZHOU Chundi<sup>3</sup>

(1. Xiamen Municipal Water Group Co., Ltd., Xiamen 361008, China;

2. Shanghai Municipal Engineering Design Institute <Group> Co., Ltd., Shanghai 200092, China;

3. College of Environmental Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China)

**Abstract** [Objective] With the rapid increase in global lithium demand and the depletion of traditional mineral resources, seawater has garnered significant attention as a potential source of lithium. This study aims to review current membrane separation technologies for lithium recovery from seawater, exploring their advantages, economic assessments and challenges, thereby providing theoretical support for the optimization of future seawater lithium extraction technologies. [Methods] This paper reviews various membrane separation technologies, including nanofiltration membranes(NF), membrane distillation crystallization (MDC) technology, selective ion exchange membrane-electrodialysis (ED), selective ion exchange membrane-capacitive deionization (CDI) technology, and other membrane technologies such as supported liquid membranes (SLM), ion sieve membranes (LISM), and ion-imprinted membranes (IIM). By analyzing the separation performance, efficiency and economic viability of these membrane technologies in lithium recovery from seawater, we assess their application prospects, with a particular focus on their performance in the separation of monovalent ions. [Results] NF membranes effectively separate lithium ions through the Donnan exclusion effect and steric hindrance, achieving high separation

[收稿日期] 2024-05-18

[通信作者] 黄国庆(1986—),高级工程师,主要从事给排水和水利工程规划、研究及建设工作,E-mail:18659207725@139.com。

efficiency. The membrane distillation crystallization technique combines membrane distillation and crystallization processes, resulting in high water recovery rates and effective lithium salt extraction. Electrochemical membrane technologies demonstrate efficient lithium recovery capabilities driven by electric fields. Additionally, novel membrane materials such as SLM, LISM and LISM show considerable potential for lithium extraction. A comparison of the performance of various technologies in monovalent ion separation indicates that CDI and SLM technologies exhibit higher selectivity for  $\text{Li}^+$ . [ **Conclusion** ] Membrane separation technologies hold significant promise for lithium extraction from seawater. Each membrane technology has its own advantages in terms of efficiency, cost, and application scenarios. Future research should focus on enhancing the selectivity, durability, and economic viability of membrane materials while addressing issues related to membrane fouling and energy consumption.

**Keywords** lithium resource lithium extraction in seawater membrane separation technology electrochemistry economic evaluation

锂作为一种重要的金属元素,在电池技术、陶瓷和玻璃制造及润滑剂等领域均发挥了关键性作用<sup>[1-2]</sup>。近年来,随着电动汽车和可再生能源的兴起,对锂离子( $\text{Li}^+$ )电池的需求不断攀升,这推动了全球对锂需求量的进一步增长<sup>[3-4]</sup>。全球对锂资源的获取途径主要依赖于固体矿石(如锂辉石和磷片云母矿石等),而水性资源的开发却相对较少<sup>[5-10]</sup>。这使得海水成为潜在的锂资源提取源头<sup>[2]</sup>。尽管海水中 $\text{Li}^+$ 质量浓度低至0.1~0.2 mg/L,但海水总量巨大,含有近230万亿t的 $\text{Li}^+$ ,使其成为取之不尽的锂资源宝库<sup>[11-12]</sup>。传统海水提锂技术包括太阳能蒸发、化学沉淀和溶剂萃取法<sup>[13-15]</sup>。太阳能蒸发过程包含多个阶段来沉淀和结晶碳酸锂<sup>[13]</sup>。然而,这个过程非常耗时。化学沉淀过程通过加入化学试剂来诱导 $\text{Li}^+$ 沉淀。Alsabbagh等<sup>[16]</sup>使用磷酸三钠作为沉淀剂,从死海蒸发尾盐水中获得磷酸锂,但这种方法会使用大量化学品并产生污泥。溶剂萃取方法可以通过使用特定的有机螯合剂在其他金属离子存在的情况下选择性地提取 $\text{Li}^+$ <sup>[17]</sup>。然而,有机溶剂作为萃取剂不仅腐蚀工艺设备,而且污染环境。因此,对于满足全球锂需求不断增长的现状,开发高效、环保的海水提锂技术至关重要。

近年来,膜分离技术作为一种前景广阔的替代方案受到了研究人员的广泛关注。膜技术能够选择性地分离 $\text{Li}^+$ ,并具有能耗低、操作简便等诸多优点。各种膜技术,如纳滤(NF)、膜蒸馏结晶(MDC)及电化学膜技术等,都在锂回收方面展现出了巨大潜力。然而,膜技术在工业应用中仍存在一定的局限性。本文旨在讨论当前膜处理技术在海水提锂领域的应用,并探讨膜分离技术面临的挑战以及未来发展的机遇。为海水提锂技术的进一步研究和应用提供重要参考。

## 1 锂回收的膜分离技术及经济评估

### 1.1 NF膜

NF膜技术作为一种高效的膜分离方法,在海水提 $\text{Li}^+$ 过程中展现出巨大的应用潜力<sup>[18-21]</sup>。NF是基于Donnan排斥效应和空间位阻效应,使其能够有效筛分目标离子<sup>[22]</sup>。Yang等<sup>[11]</sup>采用了超离子导体型固态电解质作为NF膜用来提取 $\text{Li}^+$ ,结果显示,在240  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的恒流电场内,锂产率可高达5.7  $\text{mg}/(\text{dm}^2 \cdot \text{h})$ 。另外,Liu等<sup>[23]</sup>采用氨基水杨酸改性聚酰胺膜分离 $\text{Li}^+$ ,试验结果表明,在未经阳离子改性的氨基水杨酸改性聚酰胺膜表面带有负电荷。由于静电吸附作用导致这类NF膜对 $\text{Mg}^{2+}$ 的截留效果较差,不利于 $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ 的高效分离。因此,这类带有负电荷的NF膜在大规模应用中受到 $\text{Mg}^{2+}:\text{Li}^+$ 质量比、金属离子浓度和膜性能等因素的限制<sup>[24]</sup>。近年来,越来越多的研究者们开始关注使用带正电荷的NF膜提取 $\text{Li}^+$ 。相比之下,带正电的NF膜在分离高价态阳离子如 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Mg}^{2+}$ 中表现出更高的效率<sup>[25]</sup>。Wang等<sup>[26]</sup>通过化学改性制备了带正电荷的氧化石墨烯纳米片。试验结果显示, $\text{Li}^+$ 的分离系数高达23.5,说明使用该方法得到了较好的 $\text{Li}^+$ 分离效果。

由于乙二胺四乙酸(EDTA)可以与二价阳离子形成络合物,越来越多的研究开始聚焦EDTA改性带正电荷的NF膜。Li等<sup>[27]</sup>利用EDTA对NF膜进行表面改性,制备了新型EDTA修饰的NF膜PA-B-E(图1)。结果表明,PA-B-E膜可以形成酰胺键结构,大大提高了 $\text{Li}^+$ 分离效率,这可能与膜表面EDTA对 $\text{Mg}^{2+}$ 的吸附有关。Zhang等<sup>[28]</sup>开发了一种新型的聚合物功能化金属有机框架膜,可以更高效地分离出 $\text{Li}^+$ ,从而提高 $\text{Li}^+$ 纯度。该研究结果得出,在该膜中, $\text{Li}^+$ 的迁移能力增强,而 $\text{K}^+$ 和 $\text{Na}^+$ 的迁移

能力较弱。因此,聚合物功能化金属有机框架膜具有更高的  $\text{Li}^+$  选择性。

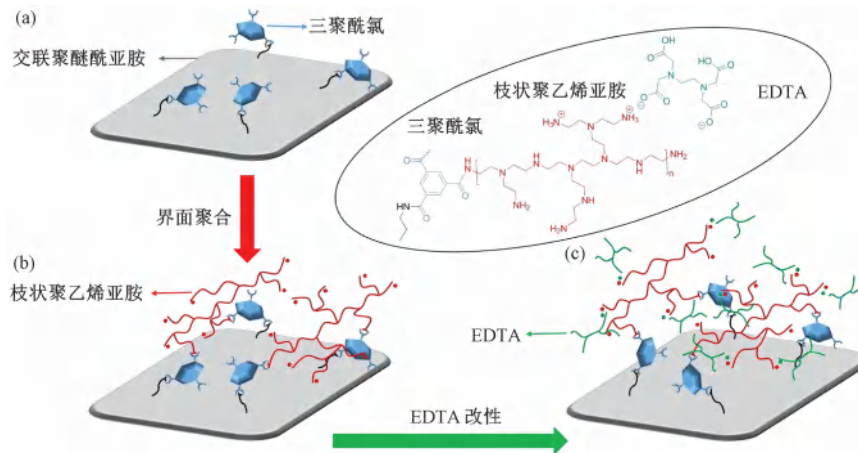


图 1 (a)三聚酰氯(TMC)有机化合物与胺基聚合得到的带正电荷膜在聚醚酰亚胺载体表面(PA);(b)与枝状聚乙烯亚胺(BPEI)界面聚合得到的带正电的复合纳滤膜(PA-B);(c)经乙二胺四乙酸(EDTA)修饰得到的 PA-B-E 膜<sup>[27]</sup>

Fig. 1 (a) Formation of Polyamide (PA) Membrane through Interfacial Polymerization Concerning Trimesoyl Chloride (TMC) and the Surface of Amine Groups on a Cross-Linked Polyetherimide Support; (b) Production of Polyamide Composite NF Membrane Interfacial Polymerization with BPEI(PA-B) Membrane via Interfacial Polymerization with Branched Poly Ethylene Imine (BPEI); (c) Development of PA-B-E Membrane through Ethylene Diamine Tetraacetic Acid (EDTA) Modification<sup>[27]</sup>

NF 从水资源中富集  $\text{Li}^+$  通常会与沉淀工艺相结合,以便净化和回收碳酸锂。虽然 NF 无法直接回收  $\text{Li}^+$  资源,但从工业角度来看,NF 对  $\text{Li}^+$  的富集可能是一种高效且具有成本效益的选择<sup>[29]</sup>。NF 因其技术成熟,且与其他膜分离工艺相比具有更高的成本效益。根据 Yaksic 等<sup>[30]</sup>的研究,从高浓度盐水中通过 NF 生产碳酸锂的能耗和成本分别为 35 ~ 48 (kW·h)/kg 和 5 ~ 7 美元/kg。而碳酸锂产品的市场价格为 40 ~ 45 美元/kg<sup>[31]</sup>。因此,NF 是一种具有工程应用潜力的膜分离技术。相关报道<sup>[32]</sup>曾指出,NF 膜的渗透性在过滤 6 h 后下降了 50%,选择性也显著降低。后续研究应该集中解决由 NF 膜污染导致的膜渗透性和选择性下降的问题。

### 1.2 膜蒸馏结晶 (MDC)

MDC 是将膜蒸馏与结晶过程结合起来(图 2)<sup>[33]</sup>。在 MDC 系统中,水能够透过疏水性膜,并在渗透侧进行凝结。由此,结晶器中可以通过诱导结晶过程回收浓缩在盐水中的  $\text{Li}^+$ 。近年来,有研究系统比较了直接接触膜蒸馏(DCMD)、渗透膜蒸馏(OMD)和真空膜蒸馏(VMD)3 种海水提锂技术的特点。结果表明,DCMD 和 OMD 只能将  $\text{Li}^+$  浓度浓缩到 7 mol/L 和 10 mol/L 以下,而氯化锂( $\text{LiCl}$ )在 20 °C 水溶液中的溶解度约为 14 mol/L<sup>[34]</sup>。因此,

无法通过 DCMD 和 OMD 技术从海水中提取  $\text{Li}^+$ 。然而,VMD 可以摆脱渗透压的影响,将含  $\text{Li}^+$  溶液处理到结晶所需的过饱和水平。Quist-Jensen 等<sup>[35]</sup>对 MDC 生产  $\text{LiCl}$  进行了经济评估。结果表明,生产  $\text{LiCl}$  的成本为 2.18 美元/kg。

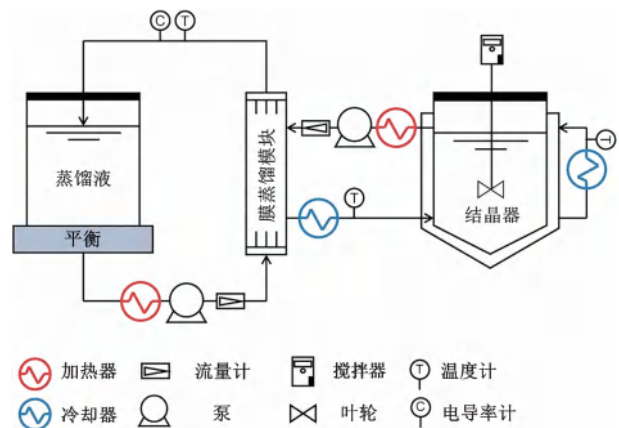


图 2 MDC 系统<sup>[33]</sup>

Fig. 2 MDC System<sup>[33]</sup>

MDC 可以同时回收  $\text{Li}^+$  并产生脱盐水。使用 MDC 处理反渗透(RO)保留液可以使水回收率提高到 90%;相比之下,单独的 RO 装置只能达到 50% 的回收率,甚至更低<sup>[32]</sup>。根据 Drioli 等<sup>[36]</sup>对 MDC 集成技术的经济评估,NF/RO/MDC 系统与传统的

NF/RO 系统相比,膜的基础成本几乎相同。增加水回收率和锂盐的提取可以产生更高的生产利润。然而,由于海水中的  $\text{Li}^+$  浓度较低,这使得 NF/RO/MDC 系统实际用于海水提取  $\text{Li}^+$  的运行费用较高(5 000 美元/kg)。因此,基于 MDC 的集成技术难以大规模应用于海水锂资源回收。此外,另一个限制性因素是处理后得到的浓缩物包含不同的矿物质。后续研究可将工作重心放在有关膜蒸馏模块的优化上,从而进一步提高收集到  $\text{Li}^+$  的纯度。

### 1.3 选择性离子交换膜-电渗析

近年来,采用选择性离子交换膜作为载体的电渗析提锂(S-ED)技术以其经济和技术上的优势而

备受关注<sup>[37-38]</sup>。S-ED 试验装置及原理如图 3 所示。整体由阳极电极、阴极电极<sup>[39-40]</sup>、浓缩液室、进料室<sup>[41]</sup>、阳离子交换膜(CEM)和阴离子交换膜(AEM)组成。溶液中的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+$  和  $\text{Na}^+$  通过选择性一价阳离子交换膜的筛滤作用在浓缩液室中富集。此时, $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  被离子交换膜阻挡在进料室中。富集在浓缩室中的一价阳离子通过碳酸钠沉淀法进行分离从而得到碳酸锂。Nie 等<sup>[42]</sup> 根据这项技术成功从浓盐水中提取  $\text{Li}^+$ 。试验结果显示,S-ED 技术在  $\text{Mg}^{2+}:\text{Li}^+$  高质量比情况下对  $\text{Li}^+$  的分离表现出技术上的优势。

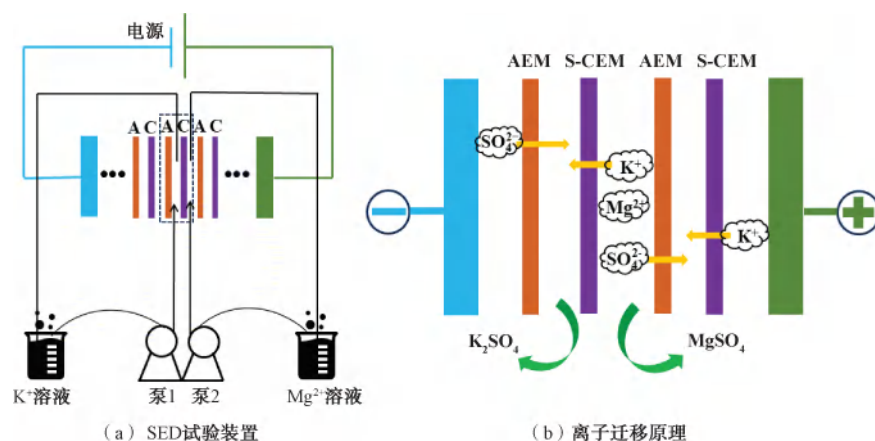


图3 试验装置及过程

Fig. 3 Experimental Device and Process

尽管 S-ED 技术可以有效去除二价离子,但仍然面临从含有不同单价离子( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$ )的混合物中难以高效回收  $\text{Li}^+$  的挑战<sup>[43]</sup>。使用具有高选择性和稳定性的离子液体(ILs)可以解决这一问题。一些具有金属配位基团的 ILs 已成功应用于从水溶液中提取金属离子<sup>[44]</sup>。Hoshino<sup>[45]</sup> 将离子交换膜安装在离子液体流的两端,开发出了一种新型的电渗析结合离子液体的提锂技术。由于  $\text{Li}^+$  的电导率较低,该技术阻止了  $\text{Li}^+$  从阳极流向阴极。因此,阳极侧的浓缩  $\text{Li}^+$  很容易被回收。在施加 2~3 V 的电压后, $\text{Li}^+$  在含有  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  的共存溶液中的分离因子分别达到 2 和 3.5。

与压力驱动和热驱动的膜分离技术相比,S-ED 技术表现出更高的  $\text{Li}^+$  回收率、更强的选择性以及更低的能耗<sup>[46]</sup>。例如,Jiang 等<sup>[47]</sup> 针对双极膜 S-ED 技术生产氢氧化锂进行了初步经济评估。结果显示,运行 S-ED 技术的能耗在 6~21  $\text{kW}\cdot\text{h}/\text{kg}$ ,且随着

提高进料浓度或减少电流密度而降低。在达到质量分数为 95% 的  $\text{LiOH}$  产量时成本为 2.56 美元/kg。与我国市场上的  $\text{LiOH}$  市价(14.6 美元/kg)相比,具有巨大的成本优势和商业潜力<sup>[32]</sup>。然而,S-ED 技术在运营中通常会出现膜组件的老化和损坏<sup>[48]</sup>。主要原因是电渗析过程中的高电压会导致氯的产生,从而氧化膜组件,降低了工艺效率。因此,价格低廉的耐氯离子交换膜的研发势必成为推广 S-ED 技术大规模应用的重要前提。

### 1.4 选择性离子交换膜-电容去离子(CDI)

除了电渗析过程外,另一种环保高效的电化学方法是 CDI<sup>[49-52]</sup>。CDI 作为集储能系统和去离子过程于一体的典型工艺,在水净化领域受到了广泛的关注。然而,在电极上吸收的离子会将共存离子排出,导致脱盐效率降低。近年来,研究人员<sup>[53-55]</sup> 利用选择性离子交换膜的特性,将离子交换膜与 CDI 技术相融合,开发出膜电容去离子技术(MCDI)。

为了从混合离子中选择性地分离特定离子,MCIDI中引用了渗透选择性单价离子交换膜(MSCDI)<sup>[56]</sup>。通过使用MSCDI技术不仅能有效去除单价离子,而且能耗低<sup>[57]</sup>。Shi等<sup>[58]</sup>使用MSCDI工艺从富含Mg<sup>2+</sup>的盐水中回收Li<sup>+</sup>(图4)。Li<sup>+</sup>通过单价选择性阳离子交换膜迁移并被吸附在阴极上。而Mg<sup>2+</sup>被膜阻挡从而保留在进料溶液中。使用该技术处理具有Mg<sup>2+</sup>:Li<sup>+</sup>质量比为20:1的高浓度盐水时,Li<sup>+</sup>的选择性系数可以达到2以上。

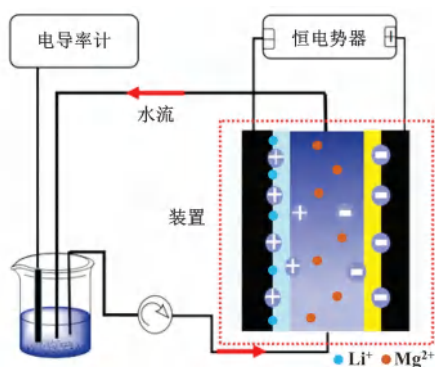


图4 MSCDI技术结合单价选择性离子交换膜工艺装置<sup>[58]</sup>

Fig. 4 MSCDI Technology Combined with Univalent Selective Ion Exchange Membrane Process Device<sup>[58]</sup>

MSCDI过程不使用任何有毒溶剂,是一种实用且环保的Li<sup>+</sup>回收技术。然而,MSCDI技术目前仍然无法在大规模系统中被使用。一方面,该技术的离子脱附效率较低(仅为45%);另一方面,MSCDI设备昂贵,投资成本过高。未来研究应进一步集中在优化电位系统以及增加MSCDI技术的脱附效率。

### 1.5 其他膜技术

支撑液膜(SLM)技术在海水提Li<sup>+</sup>中具有低能耗和低溶剂使用量的优势。SLM采用一个浸泡在有机相中的膜来分离2个水相<sup>[59]</sup>。然而,SLM较差的稳定性限制了该技术在工业规模上的应用,这种不稳定性是由于有机相在相邻水相中的溶解度以及膜上的压力差所致<sup>[60]</sup>,使用离子液体可以克服这一限制。Hua等<sup>[59]</sup>使用聚酰亚胺膜材料作为膜载体,液相选用磷酸三丁酯和1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺盐离子液体混合物从水溶液中提取Li<sup>+</sup>。结果显示,聚酰亚胺膜和磷酸三丁酯对Li<sup>+</sup>的亲合力更强,提取过程中不受到其他金属离子(Na<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>和K<sup>+</sup>)的干扰。通过密度泛函理论计算得知,聚酰亚胺膜和磷酸三丁酯与Li<sup>+</sup>形成的配合物

非常稳定,吸附能分别为-163.26 kcal/mol和-182.1 kcal/mol(1 kcal ≈ 4 186 J)。因此,设计合适的离子液体将为SLM技术在Li<sup>+</sup>回收领域开辟潜在的工业规模应用。另外,未来研究还应考虑膜的酸碱抗性、SLM工艺设计和成本,以评估SLM技术在实际大规模应用中的潜力。

离子筛膜(LISM)是一种很有前景的海水提锂技术<sup>[61]</sup>。该技术是将膜材料与离子筛吸附剂组合在一起。其中,离子筛吸附剂是用模板离子改性无机化合物,通过热处理过程获得化合物,在化合物形成后,使用洗脱液将目标离子从它们的晶体位置移除,同时保留晶体上的空位<sup>[62]</sup>。所得离子筛通过静电相互作用驱动的物理吸附和离子交换驱动的化学吸附提取Li<sup>+</sup><sup>[61]</sup>。因此,只有当离子半径与模板离子的离子半径相似时,才能在这些晶体位置获得目标离子。此外,该离子筛吸附剂材料倾向于对形成最佳晶体结构的离子具有高选择性。因此,即使溶液中存在多种离子,模板离子也可以吸附目标离子<sup>[63]</sup>。由镁掺杂的锂锰氧化物制备的离子筛复合电渗析膜是一种有效的Li<sup>+</sup>回收技术<sup>[64]</sup>。用该方法制备的膜不仅避免了电渗析分离过程中产生酸液,而且显示出较高的Li<sup>+</sup>分离效率。虽然LISM提供了较大的吸附容量、高选择性和化学稳定性,但在吸附/解吸循环过程中容易分解。这种损失是由生物污垢和Li<sup>+</sup>解吸过程使用的盐酸引起的,这2种损失都降低了LISM在循环过程中的吸附能力、选择性和分离效率,导致运行成本升高。

离子印迹膜(IIM)技术用离子印迹聚合物(IIP)改性膜材料的表面<sup>[65]</sup>。选择合适的IIP与Li<sup>+</sup>通过静电作用或螯合作用相结合,以此达到从溶液中提取Li<sup>+</sup>的目的。之后,通过洗脱过程除掉模板离子,得到纯度较高的Li<sup>+</sup><sup>[66]</sup>。尽管它们具有优良的分性能,但IIM技术面临着高昂的膜成本问题。此外,IIM技术运行过程中膜组件很容易出现大面积的生物污染现象,严重干扰了IIM技术的正常运行。工业化大规模使用中,IIM技术面临的挑战还包括pH敏感性和温度依赖性。pH通常是IIM离子选择性的决定因素<sup>[62]</sup>,当pH过低时,质子与目标离子竞争结合位点,降低膜的吸附能力。因此,可以通过调节pH来触发Li<sup>+</sup>的吸附/解吸过程,从而实现膜再生。然而,需要通过大量的试验来确定Li<sup>+</sup>吸附/解吸速率的最佳pH。此外,由于IIM在高温

下表现出较强的离子吸附能力,从温度较低的海水中提取  $\text{Li}^+$  或在冬季提取  $\text{Li}^+$  是不可行的。

综上所述,各种膜技术由于其工作原理和操作机制不同,在实际应用于海水提锂过程中也各有其

独特的优缺点。为了更直观地进行比较,在表 1 中详细列出了每种膜技术的基本原理、在海水提锂中的用途、优点、缺点以及经济性方面的内容,可以更系统地了解各类膜技术在不同条件下的适用性和表现。

表 1 用于海水提锂的膜处理技术

Tab. 1 Membrane Treatment Technology for Lithium Extracting from Seawater

膜处理技术	原理	海水提锂中的用途	优点	缺点	经济性	参考文献
NF 膜	空间位阻和 Donnan 排斥效应	膜筛分截留 $\text{Li}^+$	对高价离子的截留率高,设施占地面积小	膜污染处理困难	生产碳酸锂,为 5~7 美元/kg	[30]
MDC	疏水膜上产生的蒸汽压力梯度	得到 $\text{Li}^+$ 高浓度结晶	高纯度和高产率	污垢和盐分离引起的膜润湿	生成 $\text{LiCl}$ ,为 2.18 美元/kg	[35]
选择性离子交换膜-电渗析	电位差作为离子筛分的驱动力	浓缩室富集 $\text{Li}^+$	对单价离子选择性强,高效率	膜污染的能耗随盐度的增加而增加	生产 $\text{LiOH}$ ,为 2.56 美元/kg	[32]
选择性离子交换膜-CDI	静电吸附	阴极富集 $\text{Li}^+$	高效环保	$\text{Li}^+$ 解吸效率低	设备相对昂贵,投资成本高	[56-58]
SLM	浸渍到膜中的溶剂对离子的选择性输送	选择性吸附 $\text{Li}^+$	吸附量大、选择性强、占地面积小	有机溶剂泄漏	成本高	[59-60]
LISM	离子筛吸附剂对离子的选择性吸附	选择性吸附 $\text{Li}^+$	吸附量大、选择性强、化学稳定性好	无机颗粒泄漏	成本高	[64]
IIM	螯合对离子的选择性吸附	静电作用或螯合作用吸附 $\text{Li}^+$	对特定离子识别能力强	制备过程复杂,吸附量较低	成本高	[32]

## 1.6 各类膜技术的一价离子分离性能

全球海洋中氯化钠的储量达到了  $5 \times 10^{16} \text{ t}^{[67]}$ 。考虑到海水中含有大量的一价离子,研究各种膜技术对一价离子的分离性能显得尤为重要。

NF 是一种通过压力驱动膜分离技术,可以将一价离子和二价离子有效分离<sup>[68]</sup>。然而,该技术对一价离子的浓缩效果有限<sup>[69]</sup>。陈静等<sup>[69]</sup>对 NF 技术在浓海水中一价离子分离效果进行了评估,比较了 Desal 公司的 DL2540 膜和 DOW 公司的 NF270 膜。试验结果表明,NF 膜对一价离子的截留效果较差,NF270 膜用于  $\text{Na}^+$  回收效果最好,但仅能截留约 40% 的  $\text{Na}^+$ 。

S-ED 技术与 NF 不同,它在分离一价离子的过程中不受渗透压控制,而依赖于选择性离子交换膜和离子间的相互作用。通过应用一价选择性离子交换膜,S-ED 通过静电排斥作用和孔径筛分机制,将高价离子截留在另一侧,从而达到较高的一价离子分离效率。孙小寒等<sup>[70]</sup>选用一价阴离子交换膜分离  $\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-}$  体系。结果显示,该技术对  $\text{Cl}^-$  具有较好的选择透过性,能显著截留  $\text{SO}_4^{2-}$ 。此外,S-ED 技术具有较低的能耗和较高的一价二价离子分离性能,

能耗随着膜堆工作电流密度的增加而增加。

CDI 技术利用电吸附将离子吸附在电极上。插层电极的 CDI 电池显示出显著的锂选择性,能够有效地从  $\text{Li}^+/\text{Na}^+$  一价阳离子体系中提取  $\text{Li}^+$ 。例如, Kim 等<sup>[71]</sup>曾报道利用尖晶石型氧化锰插层阴极的 CDI 技术,其  $\text{Li}^+$  选择性明显高于使用多孔碳电极的 CDI。这种插层电极的  $\text{Li}^+$  高效分离主要归因于  $\text{Li}^+$  的晶体直径 ( $1.2 \text{ \AA}$ ) ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ) 小于  $\text{Na}^+$  的晶体直径 ( $1.9 \text{ \AA}$ )<sup>[71-72]</sup>。

SLM 膜分离技术可以从单价离子中有效提取  $\text{Li}^+$ 。以离子液体  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$  为萃取剂 TBP 的溶剂,SLM 技术提  $\text{Li}^+$  效率可达 92.37%<sup>[73]</sup>。该研究团队<sup>[73]</sup>利用表征分析证实了阳离子交换机制为提锂的主要原理。另一种更加稳定的 SLM 膜技术是聚合物包合膜 (PIMs) 技术<sup>[74]</sup>。PIMs 可有效地从单价阳离子如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Li}^+$  混合体系中选择性提取  $\text{Li}^+$ 。Cai 等<sup>[75]</sup>结合试验结果证明,PIMs 在  $\text{K}^+$  和  $\text{Li}^+$  共存溶液中对  $\text{Li}^+$  选择性为 50.6,而在  $\text{Na}^+$  和  $\text{Li}^+$  共存溶液中对  $\text{Li}^+$  选择性为 54.25。

总体而言,NF、S-ED 和 CDI 技术对一二价离子均有良好的分离效果。S-ED 不仅能实现离子分离,

还能浓缩离子,而NF对一价离子的浓缩效果较差。相比于S-ED技术,CDI技术在 $\text{Li}^+/\text{Na}^+$ 体系中对 $\text{Li}^+$ 具有更高的选择性<sup>[72]</sup>。另外,SLM膜分离技术的阳离子交换机制可以实现 $\text{Li}^+$ 从众多一价离子中高效分离。

## 2 总结与展望

国内海水提锂膜技术的发展前景广阔,海水中锂提取技术的研究对于满足不断增长的全球锂需求具有重要意义,但在实际应用中仍面临一些挑战,未来的研究应集中在以下几个方面。(1)降低成本:通过技术改进和规模化生产降低膜材料和设备成本。(2)提高提锂效率:开发新型膜材料和优化系统设计以提高提锂效率。(3)提升膜的耐久性和稳定性:通过材料改性和工艺改进延长膜的使用寿命。(4)产业化应用:加快实验室研究成果向实际应用转化,加强产业化推广和应用示范。

针对每种膜处理技术的特点,今后可以从以下几个方向进一步改进海水提锂技术。

(1)基于现有的NF膜技术,进一步开发更高效的 $\text{Li}^+$ 选择性透过膜和抗污染NF膜。

(2)MDC过程中膜污染和相关的润湿现象限制了其广泛应用。为了解决这些问题,制备具有防污性能的超疏水膜是防止润湿和减轻膜污染的关键。同时,优化膜蒸馏结构,加强传质传热是降低能耗的关键因素。

(3)与电化学结合使用的选择性离子交换膜不仅需要开发具有高 $\text{Li}^+$ 选择性的阳离子交换膜,还应关注电渗析中的离子传输机制和离子之间的相互作用。

(4)涉及SLM、LISM和IIM的 $\text{Li}^+$ 提取可以通过选择性吸附和定量解吸过程提取 $\text{Li}^+$ 。此外,还需要注意控制膜成本以实现大规模应用。

尽管这些技术在海水提锂领域取得了一定的进展,但仍然面临着诸多挑战,如提高膜的离子选择性、降低工艺能耗和缩减成本等。因此,未来的研究应该集中于技术创新和经济评估,以推动海水提锂技术的进一步发展和应用。近年来,理论计算模拟和机器学习技术迅猛发展,这些技术在膜材料的选取和设计过程中可发挥重要作用。密度泛函理论计算从第一性原理角度研究膜材料的原子和电子结构、稳定性和化学反应性。在海水提锂过程中,通过

模拟计算可以揭示膜材料的孔隙结构、表面特性以及预测膜材料对 $\text{Li}^+$ 的选择性,从而指导膜材料的设计和合成。另外,机器学习通过对大量试验数据的分析和学习,能够帮助优化膜材料的选择和设计。通过分析海水成分和膜材料特性,预测最佳的提 $\text{Li}^+$ 条件和膜分离参数,从而提高提 $\text{Li}^+$ 效率和降低能耗。综合利用计算模拟和机器学习,采用数据驱动的方法有望加速海水提 $\text{Li}^+$ 技术的发展。

## 参考文献

- [1] 宋伟,吴振宇,叶玉. 硫系添加剂在高镍锂离子电池中的改性研究[J]. 船电技术, 2024, 44(6): 97-100.  
SONG W, WU Z Y, YE Y. Research on modification of sulfur-containing additives in Ni-rich lithium-ion battery [J]. Marine Electric & Electronic Engineering, 2024, 44(6): 97-100.
- [2] LI Z, LI C Y, LIU X W, et al. Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining [J]. Energy & Environmental Science, 2021, 14(5): 3152-3159.
- [3] 李谦,姜帆,韩乔妮,等. 基于一阶ECM-IGPR的锂离子电池SOC及SOH联合估计框架[J]. 太阳能学报, 2024, 45(5): 240-250.  
LI Q, JIANG F, HAN Q N, et al. Joint first order soc and soh estimation framework for Li-ion battery based on ECM-IGPR [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2024, 45(5): 240-250.
- [4] 李超,汪伟,安斯光,等. 基于数据扩展的锂离子电池早期寿命在线预测[J]. 现代电子技术, 2024, 47(10): 171-176.  
LI C, WANG W, AN S, et al. Online prediction of early life of lithium-ion batteries based on data extension [J]. Modern Electronics Technique, 2024, 47(10): 171-176.
- [5] SUN J P, ZHOU Y, ZHAO Z, et al. Modification strategies to improve electrocatalytic activity in seawater splitting: A review [J]. Journal of Materials Science, 2022, 57: 19243-19259. DOI: 10.1007/s10853-022-07875-5.
- [6] SUN J P, ZHAO Z, LI J, et al. Recent advances in transition metal selenides-based electrocatalysts: Rational design and applications in water splitting [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2022, 918: 165719. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.165719.
- [7] LIU S, SUN J, REN G, et al. Vacancy-engineered bismuth-based semiconductor with enhanced photocatalytic activity: A review [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2022, 137: 106230. DOI: 10.1016/j.mssp.2021.106230.
- [8] VERA M L, TORRES W R, GALLI C I, et al. Environmental impact of direct lithium extraction from brines [J]. Nature Reviews Earth & Environment, 2023, 4: 149-165. DOI: 10.1038/s43017-022-00387-5.

- [ 9 ] LI J, SUN J, LI Z, et al. Recent advances in electrocatalysts for seawater splitting in hydrogen evolution reaction [ J ]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47 ( 69 ) : 29685–29697.
- [ 10 ] 陈海霞, 严红, 孙云龙, 等. 锂资源提取技术研究进展[ J ]. *无机盐工业*, 2024, 56(1) : 9–22.  
CHEN H X, YAN H, SUN Y L, et al. Research progress of lithium resource extraction technology [ J ]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2024, 56(1) : 9–22.
- [ 11 ] YANG S, ZHANG F, DING H, et al. Lithium metal extraction from seawater [ J ]. *Joule*, 2018, 2(9) : 1648–1651.
- [ 12 ] XU Y, ZHU J, ZHANG H, et al. Biomimetic porous cellular foam with space thermal domains for efficient uranium extraction from seawater [ J ]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11 ( 21 ) : 11264–11271.
- [ 13 ] LIANG Q, DENG D, XIAO Z, et al. A novel slide-like cotton-based evaporator with gradient evaporation strategy for seawater resource acquirement [ J ]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 479 : 147222. DOI: 10.1016/j.cej.2023.147222.
- [ 14 ] SHIN D J, JOO S, LEE D, et al. Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate [ J ]. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2022, 100 ( 12 ) : 3760–3767.
- [ 15 ] LEI S, SUN W, YANG Y. Solvent extraction for recycling of spent lithium-ion batteries [ J ]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 424 : 127654. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.127654.
- [ 16 ] ALSABBAGH A, ALJARRAH S, ALMAHASNEH M. Lithium enrichment optimization from Dead Sea end brine by chemical precipitation technique [ J ]. *Minerals Engineering*, 2021, 170 : 107038. DOI: 10.1016/j.mineng.2021.107038.
- [ 17 ] 李强. 盐湖卤水提锂工艺中萃取法的应用 [ J ]. *石化技术*, 2022, 29(8) : 197–199.  
LI Q. Application of extraction method in extracting lithium from salt lake brine [ J ]. *Petrochemical Industry Technology*, 2022, 29(8) : 197–199.
- [ 18 ] 胥建美, 任建波, 谢春刚, 等. 海水淡化耦合技术的发展应用与展望 [ J ]. *净水技术*, 2021, 40(s2) : 46–50.  
XU J M, REN J B, XIE C G, et al. Technical status and prospects of hybrid membrane-thermal seawater desalination [ J ]. *Water Purification Technology*, 2021, 40(s2) : 46–50.
- [ 19 ] 宗丁雯, 许航, 丁明梅, 等. 纳滤工艺去除水体中新污染物的研究进展 [ J ]. *净水技术*, 2024, 43(1) : 23–31, 57.  
ZONG D W, XU H, DING M M, et al. Review of NF process for emerging pollutants removal in water body [ J ]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(1) : 23–31, 57.
- [ 20 ] 宋姗姗, 马艳, 魏海娟. 纳滤膜在城镇污水资源化利用中的试验探索 [ J ]. *净水技术*, 2024, 43(s1) : 110–114, 134.  
SONG S S, MA Y, WEI H J. Experimental exploration of nanofiltration in municipal wastewater resource utilization [ J ]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(s1) : 110–114, 134.
- [ 21 ] 王强, 韦凤密, 李雅, 等. 浓盐水深度处理及零排放资源回收 [ J ]. *净水技术*, 2023, 42(3) : 127–135.  
WANG Q, WEI F M, LI Y, et al. Advanced treatment of concentrated brine and zero discharge resource recovery [ J ]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(3) : 127–135.
- [ 22 ] 李嘉鹏, 彭华文, 赵强. 盐湖提锂纳滤膜研究进展 [ J ]. *高分子通报*, 2023, 36(11) : 1497–1514.  
LI J, PENG H, ZHAO Q. Advancements in nanofiltration membrane technology for lithium extraction from salt lakes [ J ]. *Polymer Bulletin*, 2023, 36(11) : 1497–1514.
- [ 23 ] LIU Y, LI Q, WANG S, et al. A nanofiltration membrane with positively and negatively charged groups by grafted p-aminosalicylic acid-Fe ( III ) chelation for Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> efficient separation [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308 : 122968. DOI: 10.1016/j.seppur.2022.122968.
- [ 24 ] ANTCZAK J, SZCZYGLIENDA M, PROCHASKA K. Nanofiltration separation of succinic acid from post-fermentation broth: Impact of process conditions and fouling analysis [ J ]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019, 77 : 253. DOI: 10.1016/j.jiec.2019.04.046.
- [ 25 ] GUO C, QIAN Y, LIU P, et al. One-step construction of the positively/negatively charged ultrathin janus nanofiltration membrane for the separation of Li<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> [ J ]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(3) : 4814–4825.
- [ 26 ] WANG R, WU J, ZHENG J, et al. Janus membrane with tailored upper and lower surface charges for ion penetration manipulation in high-performance nanofiltration [ J ]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 667 : 121191. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.121191.
- [ 27 ] LI W, SHI C, ZHOU A, et al. A positively charged composite nanofiltration membrane modified by EDTA for LiCl/MgCl<sub>2</sub> separation [ J ]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 186 : 233. DOI: 10.1016/j.seppur.2017.05.044.
- [ 28 ] ZHANG H C, HOU J, HU Y X, et al. Ultrafast selective transport of alkali metal ions in metal organic frameworks with subnanometer pores [ J ]. *Science Advances*, 2018, 4(2) : 66. DOI: 10.1126/sciadv.aag0066.
- [ 29 ] 孙佳楠, 陈可可, 薛立波, 等. 一种高性能盐湖提锂纳滤膜的制备及研究 [ J ]. *工业水处理*, 2024, 43(11) : 120–125.  
SUN J N, CHEN K K, XUE L B, et al. Preparation and research of a high performance nanofiltration membrane for lithium extraction from salt lake [ J ]. *Industrial Water Treatment*, 2024, 43(11) : 120–125.
- [ 30 ] YAKSIC A S, TILTON J E. Using the cumulative availability curve to assess the threat of mineral depletion: The case of lithium [ J ]. *Resources Policy*, 2009, 34(4) : 185–194.
- [ 31 ] LIM Y J, GOH K, GOTO A, et al. Uranium and lithium extraction from seawater: Challenges and opportunities for a



- sustainable energy future[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11: 22551. DOI: 10.1039/D3TA05099H.
- [32] LI X, MO Y, QING W, et al. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 591: 117317. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117317.
- [33] KIM J Y, KIM J W, HONG S K, Recovery of water and minerals from shale gas produced water by membrane distillation crystallization [J]. *Water Research*, 2018, 129: 447 - 459. DOI: 10.1016/j.watres.2017.11.017.
- [34] MONNIN C, DUBOIS M, PAPAICONOMOU N, et al. Thermodynamics of the LiCl + H<sub>2</sub>O system [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2002, 47(6): 1331-1336.
- [35] QUIST-JENSEN C A, ALI A, MONDAL S, et al. A study of membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions [J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 505: 167 - 173. DOI: 10.1016/j.memsci.2016.01.033.
- [36] DRIOLI E, CRISCUOLI A, CURCIO E. Integrated membrane operations for seawater desalination [J]. *Desalination*, 2002, 147 (1/2/3): 77-81. DOI: 10.1016/S0011-9164(02)00579-9.
- [37] 徐守疆, 刘咏, 李国才, 等. 单价选择性电渗析回收铅酸蓄电池拆解废酸试验 [J]. *净水技术*, 2024, 43(6): 127-134, 195.
- XU S J, LIU Y, LI G C, et al. Experiment of monovalent selective electro dialysis for recovery of waste acid from disassembled lead-acid batteries [J]. *Water Purification Technology*, 2024, 43(6): 127-134, 195.
- [38] 王阳, 韩乔, 杨占旭. 电渗析提锂技术研究进展 [J]. *辽宁石油大学学报*, 2023, 43(1): 1-7.
- WANG Y, HAN Q, YANG Z X. Research progress on lithium extraction technology by electro dialysis [J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University*, 2023, 43(1): 1-7.
- [39] WU X, ZHONG J, LIU H, et al. Highly efficient and stable Li extraction device by coupling Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrode and matching perfluoro electrolyte [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 869: 159402. DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159402.
- [40] WOOLLEY H M, VARGAS-BARBOSA N M. Hybrid solid electrolyte-liquid electrolyte systems for (almost) solid-state batteries: Why, how, and where to [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11: 1083 - 1097. DOI: 10.1039/D2TA02179J.
- [41] WU L, ZHANG C, KIM S, et al. Lithium recovery using electrochemical technologies: Advances and challenges [J]. *Water Research*, 2022, 221: 118822. DOI: 10.1016/j.watres.2022.118822.
- [42] NIE X Y, SUN S Y, SONG X F, et al. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electro dialysis using monovalent selective ion exchange membranes [J]. *Desalination*, 2017, 403: 128-135. DOI: 10.1016/j.desal.2016.05.010.
- [43] JI Z Y, CHEN Q B, YUAN J S, et al. Preliminary study on recovering lithium from high Mg<sup>2+</sup>/Li<sup>+</sup> ratio brines by electro dialysis [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 168-177. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.08.006.
- [44] SHI C L, JING Y, XIAO J, et al. Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as ex-traction agents [J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 172: 473-493. DOI: 10.1016/j.seppur.2016.08.034.
- [45] HOSHINO T. Development of technology for recovering lithium from seawater by electro dialysis using ionic liquid membrane [J]. *Fusion Engineering and Design*, 2013, 88(11): 2956-2959.
- [46] WANG W, HONG G, ZHANG Y, et al. Designing an energy-efficient multi-stage selective electro dialysis process based on high-performance materials for lithium extraction [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 675: 121534. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.121534.
- [47] JIANG C, WANG Y, WANG Q, et al. Production of lithium hydroxide from lake brines through electro electro dialysis [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 6103-6112. DOI: 10.1021/ie404334s.
- [48] CHEN J, WANG J, JI Z, et al. Electro-nanofiltration membranes with high Li<sup>+</sup>/Mg<sup>2+</sup> selectivity prepared via sequential interfacial polymerization [J]. *Desalination*, 2023, 549: 116312. DOI: 10.1016/j.desal.2022.116312.
- [49] 臧水静, 袁朋, 李燕, 等. 电容去离子装置模拟咸水淡化性能实验研究 [J]. *能源与环境*, 2024(2): 159-162.
- ZANG Y J, YUAN P, LI Y. Experimental study on performance of a capacitive deion device for simulated salt water desalination [J]. *Energy and Environment*, 2024(2): 159-162.
- [50] 周田恬, 赖倩, 韩春晓, 等. 电容去离子脱盐装置构型的研究进展 [J]. *化学通报*, 2024, 87(3): 282-289.
- ZHOU T T, LAI Q, HAN C X, et al. Research progress in capacitive deionization desalination device configuration [J]. *Chemistry*, 2024, 87(3): 282-289.
- [51] 刘转年, 魏本龙, 张培平, 等. 电容去离子碳基电极材料的研究进展 [J]. *材料科学与工程学报*, 2024, 42(2): 320-330.
- LIU Z N, WEI B L, ZHANG P P, et al. Research progress of carbon-based electrode materials for capacitive deionization [J]. *Journal of Materials Science & Engineering*, 2024, 42(2): 320-330.
- [52] 帅金平, 钱陈元, 裴江勇, 等. 电容去离子技术的电极材料研究进展 [J]. *净水技术*, 2023, 42(9): 41-51, 167.
- SHUAI J P, QIAN C Y, PEI J Y, et al. Research progress of electrode materials for capacitive deionization technology [J]. *Water Purification Technology*, 2023, 42(9): 41-51, 167.
- [53] RETHINASABAPATHY M, BHASKARAN G, HWANG S, et

- al. Efficient lithium extraction using redox-active Prussian blue nanoparticles-anchored activated carbon intercalation electrodes via membrane capacitive deionization[J]. *Chemosphere*, 2023, 336: 139256. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139256.
- [54] SIEKIERKA A, TOMASZEWSKA B, BRYJAK M. Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization [J]. *Desalination*, 2018, 436: 8–14. DOI: 10.1016/j.desal.2018.02.003.
- [55] YU H, MUKIT HOSSAIN S, WANG C, et al. Selective lithium extraction from diluted binary solutions using metal-organic frameworks (MOF)-based membrane capacitive deionization (MCDI) [J]. *Desalination*, 2023, 556: 116569. DOI: 10.1016/j.desal.2023.116569.
- [56] PAN J F, ZHENG Y, DING J C, et al. Fluoride removal from water by membrane capacitive deionization with a monovalent anion selective membrane [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(20): 7048–7053.
- [57] CHOI J, LEE H, HONG S. Capacitive deionization (CDI) integrated with mono-valent cation selective membrane for producing divalent cation-rich solution[J]. *Desalination*, 2016, 400: 38–46. DOI: 10.1016/j.desal.2016.09.016.
- [58] SHI W H, LIU X Y, YE C Z, et al. Efficient lithium extraction by membrane capacitive deionization incorporated with monovalent selective cation exchange membrane[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 210: 885–890. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.006.
- [59] HUA J, HE J, PEI H, et al. Supported ionic liquid membrane contactor with crown ether functionalized polyimide membrane for high-efficient  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  selective separation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2023, 687: 122038. DOI: 10.1016/j.memsci.2023.122038.
- [60] OROOJI Y, NEZAFAT Z, NASROLLAHZADEH M, et al. Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies [J]. *Desalination*, 2022, 529: 115624. DOI: 10.1016/j.desal.2022.115624.
- [61] LÜ Y, DAI Z, CHEN Y, et al. Two-dimensional sulfonate-functionalized metal-organic framework membranes for efficient lithium-ion sieving [J]. *Nano Letters*, 2024, 24(9): 2782–2788.
- [62] MURPHY O, HAJI M N, A review of technologies for direct lithium extraction from low  $\text{Li}^+$  concentration aqueous solutions [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2022, 4: 1008680. DOI: 10.3389/fceng.2022.1008680.
- [63] HU H, GUO J, LIU M, et al. Preparation and characterization of high-stability lithium ion-sieves with aluminosilicate framework [J]. *Hydrometallurgy*, 2022, 213: 105929. DOI: 10.1016/j.hydromet.2022.105929.
- [64] XIONG Y C, ZHOU J W, LU P Y, et al. Electrochemical lithium extraction from aqueous sources [J]. *Matter*, 2022, 5(6): 1760–1791.
- [65] ZAVAHIR S, RIYAZ N S, ELMAKKI T, et al. Ion-imprinted membranes for lithium recovery: A review [J]. *Chemosphere*, 2024, 354: 141674. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2024.141674.
- [66] ZHI K, DUAN J, ZHANG J, et al. Progress and prospect of ion imprinting technology in targeted extraction of lithium [J]. *Polymers*, 2024, 16(6): 833. DOI: 10.3390/polym16060833.
- [67] 常咏. 海洋与盐[J]. *盐业史研究*, 2001(4): 48–49.  
CHANG Y. *Ocean and salt*[J]. *Salt Industry History Research*, 2001(4): 48–49.
- [68] 邱实, 吴礼光, 张林, 等. 纳滤分离机理[J]. *水处理技术*, 2009, 35(1): 15–19.  
QIU S, WU L G, ZHANG L, et al. Separation mechanisms of nanofiltration [J]. *Technology of Water Treatment*, 2009, 35(1): 15–19.
- [69] 陈静, 张杰, 金艳, 等. 纳滤和电渗析对浓海水一二价离子的分离性能[J]. *过程工程学报*, 2017, 17(3): 491–499.  
CHEN J, ZHANG J, JIN Y, et al. Nanofiltration and electrodialysis on separation of monovalent and divalent ions from concentrated seawater [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2017, 17(3): 491–499.
- [70] 孙小寒, 苏成龙, 王建友, 等. 离子选择性电渗析处理海水淡化浓海水[J]. *水处理技术*, 2015, 41(11): 86–91.  
SUN X H, SU C L, WANG J Y, et al. Concentrated seawater treatment by ion-selective electrodialysis [J]. *Technology of Water Treatment*, 2015, 41(11): 86–91.
- [71] KIM S, LEE J, KANG J S, et al. Lithium recovery from brine using a  $\lambda\text{-MnO}_2$ /activated carbon hybrid supercapacitor system [J]. *Chemosphere*, 2015, 125: 50–56. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.01.024.
- [72] SHOCRON A N, ROTH R S, GUYES E N, et al. Comparison of ion selectivity in electrodialysis and capacitive deionization [J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2022, 9(11): 889–899.
- [73] SHI C L, JING Y, JIA Y Z. Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 215: 640–646. DOI: 10.1016/j.molliq.2016.01.025.
- [74] KESKIN B, ZEYTUNCU-GÖKOĞLU B, KOYUNCU I. Polymer inclusion membrane applications for transport of metal ions: A critical review [J]. *Chemosphere*, 2021, 279: 130604. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2021.130604.
- [75] CAI C Q, YANG F, ZHAO Z G, et al. Promising transport and high-selective separation of  $\text{Li}(\text{I})$  from  $\text{Na}(\text{I})$  and  $\text{K}(\text{I})$  by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system [J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 579: 1–10. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.02.046.