



عنوان طرح:

کسب دانش فنی استحصال لیتیم از شورابه‌های معدنی

گزارش مرحله اول

مجری: مهدی ذاکری خطیر

همکار: مجید ذوالقدری

پژوهشکده فرآوری مواد معدنی

تیرماه ۱۴۰۱

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: اهمیت لیتیم، منابع و روشهای فرآوری	۱
۱-۱) اهمیت لیتیم	۱
۱-۲) زمین شناسی لیتیم	۳
۱-۳) ذخایر کانسنگی لیتیم	۴
۱-۴) ذخایر شورابه‌ای لیتیم	۷
۱-۵) منابع دیگر	۸
۱-۵-۱) لیتیم از آب دریا	۹
۱-۵-۲) سیالات گرمایی	۹
۱-۵-۳) باتری‌های لیتیومی مستعمل	۱۰
۱-۶) تاریخچه تولید لیتیم و وضعیت بازار	۱۱
۱-۷) فرآیند رایج تولید لیتیم از شورابه	۱۲
۱-۸) کاستی‌های فناوری تبخیری	۱۴
فصل دوم: روشهای غیر تبخیری استحصال لیتیم	۱۶
۲-۱) دلیل تمایل به روشهای غیر تبخیری	۱۶
۲-۲) استخراج حلالی	۱۶
۲-۲-۱) استخراج‌کننده‌های اتر تاجی چنگالنده	۱۷
۲-۲-۲) استخراج‌کننده‌های آلی فسفردار	۱۸
۲-۳) حلالهای مایع یونی	۲۱
۲-۴) ترسیب	۲۲

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲۲	۱-۴-۲- ترسیب با کربنات و فسفات
۲۴	۲-۴-۲- ترسیب با آلومینات
۲۵	۳-۴-۲- هم‌رسوبی با هیدروکسید آلومینیم
۲۶	۲-۵- جذب
۲۶	۱-۵-۲- جاذبهای لیتیم منگنزپایه
۲۸	۲-۵-۲- جاذبهای لیتیم تیتانیم پایه
۳۱	۳-۵-۲- جاذب نمک لیتیم آلومینیم پایه
۳۵	۶-۲- تکلیس
۳۶	فصل سوم: نمونه برداری، عیارسنجی و انتخاب مناسبترین روش فرآوری شورابه ...
۳۶	۱-۳- نمونه برداری
۴۴	۲-۳- عیارسنجی
۴۴	۳-۳- انتخاب مناسبترین روش
۴۷	فهرست منابع و مآخذ

فصل اول:

اهمیت لیتیم، منابع و روشهای فرآوری

۱-۱) اهمیت لیتیم

نام فلز لیتیم بر گرفته از واژه یونانی «Lithos» به معنای سنگ است که با نماد Li نشان داده می‌شود و عدد اتمی آن ۳ است. در این فلز در فشار ۱۰۰ KPa و دمای 25°C (شرایط استاندارد) سبکترین و کم‌چگالتترین جامد است. لیتیم، فلزی نرم و به رنگ نقره‌ای روشن است که در جدول تناوبی عناصر، جزء گروه فلزات قلیائی می‌باشد. Li همانند همه فلزات قلیائی، عنصری بسیار واکنش‌پذیر و قابل اشتعال است و به همین جهت هرگز به صورت عنصر در طبیعت یافت نمی‌شود و عمدتاً به صورت ترکیبات یونی است (Vikström et al., 2013).

فلز لیتیم بطور سنتی در صنعت سرامیک، شیشه، روانساز (تولید گریس) و آلومینیم و برخی صنایع دیگر کاربرد داشته است. در دهه اخیر تقاضای لیتیم بواسطه رواج یافتن باتری لیتیومی فزونی یافته است. بنابر اظهار اتحادیه اروپا، اهمیت اقتصادی لیتیم آنقدر افزایش یافته است که در آستانه تبدیل شدن به یک عنصر راهبردی است. رشد شتابان و مستمر تقاضای لیتیم به دلیل انواع مختلف باتریهای لیتیومی مورد استفاده در خودروهای برقی و دونیرو (Hybrid vehicle) است؛ اعم از فناوریهای موجود در تولید باتری و فناوریهای نوظهور همچون لیتیم-هوا، لیتیم-گوگرد. مضافاً اینکه در حال حاضر باتریهای لیتیومی به عنوان یک گزینه بسیار مهم برای ذخیره‌سازی انرژی در شبکه‌های هوشمند برق مطرح است؛ برای انباشت انرژیهای سبز همچون انرژی خورشیدی، باد و امواج که ذاتاً متناوب هستند، باتریهایی با ظرفیت بالا مورد نیاز است. از سال ۲۰۱۸ میلادی، ۳۵ درصد لیتیم تولیدشده در دنیا در صنعت

باطری سازی مصرف شده است (Song et al., 2017; Flexer et al., 2018). هم‌اکنون لیتیم با قیمتی در حدود ۱۷۰۰۰ دلار بر تن کربنات لیتیم رتبه باطری در سال ۲۰۲۱ میلادی^۱، عنصری نسبتاً ارزان است.

تصویب سه معاهده بین‌المللی شیوه‌نامه کیوتو، موافقتنامه پاریس و چشم‌انداز توسعه پایدار سازمان ملل (SDGs) توسط اغلب کشورهای عضو سازمان ملل متحد به منظور مبارزه با تغییرات آب‌وهوایی، محدودیتهای سختگیرانه‌ای در خصوص انتشار گاز CO₂ اعمال کرده است. این امر مهم با هدایت فناوری انرژی‌های سبز و تجدیدپذیر در جهت رفع نیاز در امور حمل و نقل، تولید برق و فعالیتهای تولیدی محقق شده است. این جهتگیری جهانی در کربن‌زدایی از جامعه مدرن موجب شد عنصر لیتیم مورد توجه ویژه قرار گیرد (Tabelin et al., 2021).

فعالیت الکتروشیمیایی لیتیم، پتانسیل اکسایش-کاهش بالا و ظرفیت گرمایی ویژه بالای لیتیم در قیاس با عناصر دیگر آن را تبدیل به یک گزینه مناسب برای خودروهای برقی کرده است. از این روی، استفاده از لیتیم در ساخت باتریهای شارژشونده موسوم به «باتریهای یون لیتیم شارژشونده» رواج یافته است و تقاضای آن بطور چشمگیری افزایش یافته است. باتریهای یون لیتیم شارژ شونده (Rechargeable lithium-ion batteries) که به اختصار LIB خوانده می‌شود در مقایسه با دیگر باتری طول عمر بیشتر، اثر حافظه^۲ کمتر و چگالی انرژی^۳ بالاتری دارند و بهترین گزینه برای خودروهای برقی هستند (Orooji et al., 2022).

علاوه بر خودروهای برقی، فناوریهای سبز همچون ذخیره‌سازی انرژیهای تجدیدپذیر مصرف‌کننده باتریهای یون لیتیم شارژشونده (LIBs) هستند. میزان تقاضای لیتیم در صنعت باتری در فاصله بین سالهای ۲۰۱۵ تا ۲۰۲۰ تقریباً دو برابر شده است و احتمالاً روند افزایشی تقاضا در آینده نزدیک به سه دلیل ادامه خواهد داشت. اول اینکه دولتها سیاست ترویج انرژیهای پاک، سبز و تجدیدپذیر را ادامه خواهند داد. دوم اینکه هم‌اکنون سامانه‌های ذخیره‌سازی هم‌تراز یا بهتر از باتریهای LIB وجود ندارد و احتمال ظهور سامانه‌های ذخیره‌سازی غیر لیتیومی هم‌تراز با LIBها در آینده نزدیک دور از انتظار است. و سوم اینکه لیتیم خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردی دارد لذا به موازات

1. <https://www.statista.com/statistics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price/>

۲. اثر حافظه (Memory effect): وقتی باتری شارژشونده‌ای که کاملاً خالی نشده است شارژ کنیم یا وقتی باتری کاملاً پر نشده‌ای را از شارژ خارج کنیم به تدریج بیشترین ظرفیت خود را از دست می‌دهد.

۳. چگالی انرژی (Energy density): انرژی ذخیره شده در باتری به ازاء واحد جرم آن

ذخیره سازی انرژی، در بسیاری زمینه‌ها استفاده از آن ضروری است. به همین جهت در جامعه امروز، از لیتیم به عنوان طلای سفید جدید یاد می‌شود (Tabelin et al., 2021).

خواص فیزیکی و شیمیایی ترکیبات لیتیم موجب شده است که استفاده از آن نه تنها در صنایع سرامیک، شیشه، روانساز، بَسپار (پلیمر)، متالورژی و فناوری انرژیهای سبز/تجدیدپذیر (در باتریهای شارژ شونده) ضروری باشد، بلکه در حوزه پزشکی برای درمان اختلالات دو قطبی (افسردگی-شیدایی) و همچنین در سلاحهای هسته‌ای (تولید تریتم) کاربرد داشته باشد. در بین همه مصارف ذکر شده از سال ۲۰۱۵ تا ۲۰۲۱ میلادی، LIBها بیشترین سهم را داشته‌اند و سپس صنایع سرامیک، شیشه و روانساز (گریسهای لیتیمی) در رتبه‌های بعدی هستند. پیش از سال ۲۰۱۵، صنایع شیشه و سرامیک اصلیترین مصرف کننده لیتیم (به شکل کانسنگ لیتیم) بودند. هنوز هم مقادیر قابل توجهی از ترکیبات لیتیم به عنوان عامل ایجاد شارّ (flux) جهت تنظیم گرانروی و سیالیت مذاب در فرآیند تولید شیشه استفاده می‌شود؛ ترکیبات لیتیم در صنعت سرامیک دمای ذوب را کاهش دهند و در عین حال کیفیت محصول نهایی را بهبود می‌بخشند. کاربرد سوم لیتیم، تولید گریسهای لیتیمی است که بر گریسهای سدیمی رجحان دارند. گریسهای لیتیمی خورنده نیستند، در دماهای بالا مقاومت خوبی نشان می‌دهند، ضد آب هستند و تاب تحمل بارهای سنگین را دارند. به همین دلیل بیش از نیمی از گریسهای مورد استفاده در موتور خودروها، هواپیماها و ماشین‌آلات سنگین از نوع گریسهای لیتیمی هستند. در سال ۲۰۱۹ میلادی حدود ۵ درصد از مصرف جهانی لیتیم مربوط به تولید گریسهای لیتیمی بود (Tabelin et al., 2021).

۲-۱) زمین شناسی لیتیم

خواص هسته‌ای Li غیر عادی و عجیب است زیرا هسته آن در شرف ناپایداری است و در بین کمترین انرژی-های پیوند به ازاء هر نوکلئون^۱ در گونه‌هسته‌های پایدار، دو ایزوتوپ پایدار دارد. در اثر این ناپایداری هسته‌ای، در بین ۳۲ عنصر فراوان منظومه شمسی، لیتیم در رتبه پایین (بیست و پنجم) قرار دارد (Vikström et al., 2013).

۱. هریک از اجزای اصلی هسته اتم که جرم تقریباً یکسانی دارد؛ اعم از پروتون یا نوترون

۲. هر هسته اتم با انرژی مشخص و تعداد پروتون و نوترون معین؛ Nuclide.

واکنشپذیری بالای لیتیم، رفتار ژئوشیمیایی آن را پیچیده پیچیده می کند. کانیهای لیتیم معمولاً در فرآیندهای ماگمایی شکل می گیرند؛ کم بودن شعاع یونی لیتیم موجب می شود این فلز اساساً در مراحل اولیه تبلور کانیها وجود نداشته باشد. بدین ترتیب لیتیم در بخش مذاب باقی می ماند و به تدریج با تبلور کانیها و جدا شدن آنها از ماگما غلظت آن در بخش مذاب افزایش می یابد و نهایتاً در مراحل نهایی تبلور، کانیهای لیتیم دار شکل می گیرند. بیش از ۱۲۰ کانی لیتیم دار شناسایی شده است که عمدتاً نادر هستند و تعداد انگشت شماری از آنها فراوانی قابل قبولی دارند. همچنین لیتیم می تواند در شورابه دریاچه های نمک واقع در مناطق کویری وجود داشته باشد. در بین کانیهای متعدد لیتیم و ذخایر شورابه ای، فقط اندکی از آنها ارزش اقتصادی بالفعل یا بالقوه دارند (Vikström et al., 2013).

۳-۱) ذخایر کانسنکی لیتیم

بهترین ذخیره های کانسنکی لیتیم در پگماتیتها یافت می شود؛ پگماتیتها سنگهای آذرین درشت دانه هستند که در توده های گرانیتی نفوذی وجود دارند. عیار لیتیم در پگماتیتها در حدود ۱ تا ۴ درصد است که بسیار بیشتر از شورابه- هاست ضمن اینکه بازیابی لیتیم از ذخایر کانسنکی نسبتاً خوب است به ۶۰ تا ۷۰ درصد بالغ می شود. البته به دلیل سختی پگماتیت، دسترسی به نهشته لیتیم و معدنکاری آن دشوار است (Tabelin et al, 2021). استرالیا بزرگترین تولید کننده لیتیم از ذخایر کانسنکی که عمدتاً کانسنگ اسپدومن (Spodumene) هستند، می باشد (Vikström et al., 2013).

جدول ۱-۱: برخی ویژگیهای کانیهای حاوی لیتیم (Vikström et al., 2013)

نام کانی	ترکیب شیمیایی	عیار لیتیم (%)	سختی (مقیاس موس)	چگالی (g cm ⁻³)
آمبلگونیت	(Li,Na)AlPO ₄ (F,OH)	۳/۴۴	۵/۵ - ۶	۳/۱ - ۳/۰
ایو کریپتیت	LiAlSiO ₄	۵/۵۱	۶/۵	۲/۷ - ۲/۶
هکتوریت	Na _{0.7} (Mg,Li) ₂ Si ₄ O ₁₀ .(OH) ₂	۰/۵۳	۱ - ۲	۲/۵
جاداریت	LiNaSiB ₄ O ₉ (OH)	۳/۱۶	۴ - ۵	۲/۵
لپیدولیت	KLi ₂ Al(Al,Si) ₃ O ₁₀ .(F,OH) ₂	۳/۵۸	۲/۵ - ۳	۲/۹ - ۲/۸
پتالیت	LiAlSi ₄ O ₁₀	۲/۰۹	۶ - ۶/۵	۲/۵ - ۲/۴
اسپدومن	LiAlSi ₂ O ₆	۳/۷۳	۶/۵ - ۷	۳/۲ - ۳/۱
زینوالدیت	KLiFe ²⁺ Al(AlSi ₃)O ₁₀ .(F,OH) ₂	۱/۵۹	۳/۵ - ۴	۳/۰ - ۲/۹

لیتیم ممکن است به شکل کانیهای آمبلیگونیت (Amblygonite)، پتالیت (Petalite)، ایوکریپتیت (Eucryptite)، لپیدولیت (Lepidolite) و زینوالدیت (Zinnwaldite) نیز در ذخایر معدنی یافت شود؛ برخی از کانیهای شاخص لیتیم و خواص آنها در جدول ۱-۱ آورده شده است.

کانی پتالیت به دلیل مقدار زیاد آهن، معمولاً در ساخت شیشه بکار می‌رود. کانی لپیدولیت پیش از این به عنوان منبع لیتیم (تولید کربنات یا هیدروکسید لیتیم) مورد استفاده قرار می‌گرفت اما امروزه این کانی به دلیل فلوئور زیاد، اهمیتش را از دست داده است. همانگونه که در جدول ۱-۱ قابل مشاهده است کانیهای لیتیم از نظر ترکیب شیمیایی، سختی و خواص دیگر بسیار متفاوت هستند و اساساً برای استخراج و فرآوری هر یک از آنها باید ملاحظات مختص به خودشان را لحاظ کرد (Vikström et al., 2013).

علی‌رغم همه این چالشها و همچنین کمتر بودن حجم ذخایر پگماتیتهای آنها به دلیل توزیع جغرافیایی گسترده‌تر همچنان بیش از ذخایر شورابه‌ای مورد توجه هستند؛ ذخایر اسپدومن استرالیا معمولاً همراه با کانی‌سازی قلع و تانتالیم هستند. بین سالهای ۲۰۱۸ تا ۲۰۱۹ میلادی، تولید اسپدومن در استرالیا به حدود ۱/۳ میلیون تن بالغ شد و طرحهایی برای افزایش ۲ تا ۵ درصدی آن تا سال ۲۰۲۱ تعریف شده بود. در کانادا نیز ذخایر اسپدومن قابل توجهی کشف شده است که جمعاً ۰/۹۲ میلیون تن لیتیم (معادل با ۴/۸۷ میلیون تن کربنات لیتیم) در بر دارند؛ عیار ذخایر مکشوفه کانادا از ۰/۹۲ درصد تا ۱/۴ درصد است. مضافاً اینکه ذخایر پگماتیتهای دیگری در کشورهای مالی (عیار ۱/۳۴ درصد و ذخیره لیتیم ۰/۶۴ میلیون تن)، اسپانیا (عیار ۰/۶۱٪ و ذخیره ۰/۳۲ میلیون تن)، زیمبابوه (عیارهای ۱/۴۴ و ۱ درصد و به ترتیب ذخایر ۰/۲۷ و ۰/۱۵ میلیون تن) و همچنین در محدوده معدنی جیاجینگ واقع در استان سیچوان چین ذخایر متعدد لیتیم با عیار متوسط ۱ درصد و مجموع ذخیره لیتیم ۱/۳۹ میلیون تن کشف شده‌اند (Tabelin et al, 2021).

کانسنگ لیتیم در ابتدا به روش رایج کانه‌آرایی از قبیل سنگ‌شکنی (و آسیاکنی در صورت لزوم) و سپس جداسازی مغناطیسی، ثقلی (بعضاً با واسطه سنگین) و شناورسازی فرآوری می‌شود تا کنسانتره‌ای حاوی ۴ تا ۸ درصد اکسید لیتیم (Li₂O) بدست آید. در شناورسازی اسپدومن کلکتورهای آنیونی همچون اسید اولئیک، اولئات سدیم، و اسیدهای چرب فسفردار بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرند زیرا نسبت به کلکتورهای کاتیونی، انتخابی‌تر عمل می‌کنند (Tabelin et al., 2021). به عنوان مثال در معدن گرین‌بوشز (Greenbushes) کانسنگ پگماتیتهای لیتیم پس از سنگ‌شکنی و آسیاکنی طی عملیات سرنده‌کنی به دو محدوده ابعادی تقسیم می‌شود. بخش ریزدانه (۲۵۰μ-) با روش

شناورسازی، ثقلی و مغناطیسی فرآوری می‌شود تا کنسانتره‌ای پرعیار (۷/۵ تا ۷/۷ درصد Li_2O) بدست آید و بخش درشت ($+250\mu$) در یک مدار جداسازی مغناطیسی فرآوری می‌شود تا کنسانتره اسپدومن مناسب برای صنعت شیشه بدست آید (Tadesse et al., 2019).

روش سنتی در تولید کربنات لیتیم از کنسانتره اسپدومن بدین شرح است که ابتدا کنسانتره تحت یک عملیات حرارتی قرار می‌گیرد و طی آن اسپدومن آلفا (که نامحلول در اسید است) تبدیل به اسپدومن بتا می‌شود که انحلالپذیری بیشتری در اسید دارد. سپس کنسانتره مکلس با استفاده از اسید سولفوریک حلسازی می‌شود و محلول باردار صاف می‌گردد. در مرحله اول تخلیص با افزایش pH محلول باردار، فلزات قلیائی خاکی و آهن رسوب داده می‌شود و سپس با تبخیر، مابقی ناخالصیها به صورت نمک متبلور شده و از محلول جدا می‌گردند و محلول خالص و غلیظ سولفات لیتیم بدست می‌آید. نهایتاً با افزودن یک عامل ترسیب همچون کربنات سدیم، کربنات لیتیم از محلول خالص رسوب داده می‌شود. احتمالاً بتوان با استفاده از استخراج حلال، کاتیونهای لیتیم را مستقیماً از محلول باردار جدا کرد و بدین ترتیب نه تنها عملیات انرژی‌بر تبخیر حذف می‌شود بلکه می‌توان محصولی خالصتر بدست آورد (Tabelin et al., 2021).

یک روش جایگزین برای روش سنتی فوق، «فرآیند هیدروکسید لیتیم اوتوتک» است که در اوایل سال ۲۰۱۹ میلادی ارائه شد. در این فرآیند، کنسانتره مکلس اسپدومن تحت فشار بالای ۱۵ بار و دمای ۲۰۰ تا ۲۲۰ درجه سانتیگراد در دوغاب کربنات سدیم عمل‌آوری می‌شود تا اسپدومن بتا تبدیل به کربنات لیتیم شود. فاز جامد بدست آمده از عمل‌آوری تحت فشار، طی عملیات صافکنی از محلول جدا می‌گردد و سپس شسته می‌شود. در مرحله بعد، مواد جامد حاوی کربنات لیتیم با دوغاب آهک هیدراته، Ca(OH)_2 ، واکنش داده می‌شود تا لیتیم به شکل هیدروکسید لیتیم حل شود. سپس کاتیونهای لیتیم بوسیله رزینهای تبادل کاتیونی بازیابی شده و نهایتاً طی عملیتهای افزایش غلظت و بلورگیری تحت خلاء بلورهای $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ بدست می‌آید. (Tabelin et al., 2021). هرچند هزینه استحصال لیتیم از کانسنگ تقریباً دو برابر استحصال لیتیم از شورابه است، اما با این حال استخراج لیتیم از ذخایر پگماتیستی کماکان ادامه دارد و استرالیا (به دلیل عدم برخورداری از ذخایر شورابه‌ای) در این زمینه رتبه نخست را دارد. به نظر می‌رسد بهره‌برداری از ذخایر پگماتیستی به دلیل توزیع جغرافیایی گسترده، همچنان ادامه داشته باشد (Flexer et al., 2018).

لیتیم ممکن است در رسها و سنگهای رسوبی میزبان نیز تجمع یابد. نهشته‌های اقتصادی لیتیم در ذخایر هکتوریت (جدول ۱-۱) که یک رس اسمکتیتی^۱ حاوی منیزیم و لیتیم است نیز ممکن است یافت شود؛ تاکنون دو ذخیره بزرگ هکتوریت در ایالات متحده^۲ و مکزیک^۳ در دست اکتشاف هستند. استحصال لیتیم از رسها به کانی‌شناسی ذخیره بستگی دارد و عموماً شامل عملیاتهای آماده‌سازی خوراک، تشویه، تکلیس، حل‌سازی، تبخیر، و ترسیب یا بلورگیری است. ابتدا کانسنگ رسی با سنگ آهک و ژپس مخلوط می‌شود و پس از حبه‌سازی (Pelletization) خشک و سپس تشویه می‌گردد تا لیتیم موجود در کانی رسی به سولفات لیتیم تبدیل شود. در مرحله بعد، حل‌سازی با آب انجام می‌شود تا محلولی حاوی لیتیم، پتاسیم، سدیم و مقداری کلسیم بدست آید که با تبخیر و ترسیب، لیتیم استحصال می‌شود (Tabelin et al., 2021).

۴-۱) ذخایر شورابه‌ای لیتیم

غلظت املاح در شورابه بسیار بیشتر از آب دریاست و معمولاً به ۱۷۰ تا ۳۳۰ گرم بر لیتر بالغ می‌شود. بخش عمده آنیونهای شورابه، Cl^- است و به مقدار کمتر، آنیونهای CO_3^{2-} و SO_4^{2-} در شورابه وجود دارد؛ همچنین شورابه‌ها حاوی مقادیر متغیری آنیون BO_3^{3-} نیز هستند. غلظت لیتیم در شورابه‌های قابل بهره‌برداری بین ۰/۰۱ تا ۰/۲ درصد است (Flexer et al., 2018). غلظت لیتیم در ذخایر شورابه‌ای معمولاً کم است و از ۰/۱۷ تا ۰/۱۵ درصد در ذخایر شورابه‌ای جهان تغییر می‌کند. شورابه دریاچه‌های نمک ممکن است مستقیماً از سطح و یا از اعماق بستر نمکی واقع در مناطق کویری بدست آیند؛ شورابه‌های غنی از لیتیم معمولاً در مناطق مرتفع همچون رشته کوههای آند (در آمریکای لاتین) و جنوب غربی چین یافت می‌شود (Vikström et al., 2013).

ذخایر شورابه‌ای مناطق مرتفع رشته کوههای آند که در شمال‌غربی آرژانتین، جنوب‌غربی بولیوی و شمال شیلی واقع می‌باشند به مثلث لیتیم معروف است که ۸۰ درصد منابع شورابه‌ای لیتیم دنیا (و ۵۹ درصد ذخایر شناخته شده لیتیم جهان در سال ۲۰۱۹) را در بر دارد. دریاچه‌های نمک فلات تبت واقع در استان چینگهای کشور چین که از شورابه‌هایی

۱. اسمکتیت (Smectite) یک گروه از سیلیکاتهای ورقه‌ای با ساختار سه لایه‌ای هستند؛ دو لایه حاوی چهاروجهی که بوسیله یک لایه هشت‌وجهی کاتیونی باهم متصل شده‌اند. کانیهای گروه اسمکتیت سطح ویژه زیادی دارند (۱۰ تا ۷۰۰ متر مکعب بر گرم) و در حضور آب تورم‌پذیری زیادی دارند.

2. The Kings Valley project, Nevada

3. Sonora lithium project

با غلظت لیتیم بالایی برخوردار است در رتبه دوم قرار دارد. همچنین ذخایر شورابه‌ای کوچکتری در غرب ایالت متحده (ذخیره ۰/۳ میلیون تن و غلظت لیتیم متوسط 230 mg/l) و در آفریقای شمالی وجود دارد (Flexer et al., 2018). اخیراً یک ذخیره شورابه‌ای بزرگ در سبیری با مساحت 4400000 کیلومتر مربع و غلظت متوسط 600 mg/l کشف شده است (Tabelin et al., 2021).

ذخایر شورابه‌ای جهان ۸۰ درصد ذخایر قابل بهره‌برداری لیتیم جهان را تشکیل می‌دهد (Song et al., 2017). ذخایر شورابه‌ای لیتیم اساساً بزرگتر از ذخایر کانسنکی لیتیم هستند؛ متوسط ذخیره لیتیم در منابع شورابه‌ای ۱/۴ میلیون تن است حال آنکه متوسط ذخیره لیتیم در منابع کانسنکی ۰/۱۱ میلیون تن است (Flexer et al., 2018). شیلی بزرگترین تولیدکننده لیتیم جهان است که این عنصر را از شورابه دریاچه نمک آتاکاما (Salar de Atacama) استحصال می‌کند (Vikström et al., 2013).

استحصال لیتیم از کانسنکها مستلزم طیف گسترده‌ای از فرآیندهای هیدرومتالورژیکی است اما استحصال لیتیم از ذخایر شورابه‌ای روند تقریباً یکسانی دارد (Flexer et al., 2018). هزینه تولید لیتیم از شورابه‌ها ۳۰ تا ۵۰ درصد کمتر از کانسنکهای لیتیم استخراج شده از معادن است (Meshram et al., 2014). به منظور استحصال لیتیم از ذخایر شورابه‌ای، ابتدا شورابه به استخرهای تبخیر منتقل می‌شود و در آنجا بواسطه تابش مستقیم نور خورشید، تبخیر صورت می‌گیرد. عملیات تبخیر یک تا دو سال به طول می‌انجامد. طولانی بودن زمان استحصال، موجب می‌شود عملیات تولید قابلیت تطبیق با تغییرات سریع در بازار تقاضا را نداشته باشد (Vikström et al., 2013).

۵-۱) منابع دیگر

هرچند منابع لیتیم در سال ۲۰۱۸ تقریباً دو برابر منابع شناخته شده در سال ۲۰۱۳ بوده است اما با توجه به روند افزایشی تقاضا برای باتریهای LIB خودروهای برقی و هیبریدی که از سال ۲۰۱۵ آغاز شده است، انتظار می‌رود تا سال ۲۰۵۰ میلادی منابع در دسترس لیتیم به اتمام برسد (Tabelin et al., 2021). با این وصف ممکن است در آینده‌ای نچندان دور نیاز به بهره‌برداری از منابع دیگر باشد که در زیر به آنها اشاره شده است.

۱-۵-۱- لیتیم از آب دریا

آب اقیانوسها حاوی فلزات متنوع است؛ غلظتهای کم طلا، لیتیم و اورانیم در آب دریا وجود دارد. برآورد شده است که بیش از ۲ میلیارد تن لیتیم در آب دریاها وجود داشته باشد اما امکان تولید لیتیم از آن چه به لحاظ اجرایی و چه اقتصادی در هاله‌ای از ابهام است. غلظت لیتیم در اقیانوسها به طور متوسط 0.17 mg/l است. برخی معتقدند که از دیدگاه نظری می‌توان از فناوریهای پیشرفته برای استخراج لیتیم از آب دریا بهره جست اما هنوز هیچ روش مقبولی برای این امر ارائه نشده است.

در سال ۱۹۸۸ میلادی یک آزمون کوچک مقیاس در ژاپن انجام گرفت که طی آن ۷۵۰ گرم فلز لیتیم از فرآوری ۴۲۰۰ متر مکعب آب دریا بدست آمد؛ بازیابی لیتیم در این آزمون ۱۹/۷ درصد بود. حتی بعد از دهه‌ها تحقیق و پژوهش برای بهبود کارایی، هنوز هزینه استحصال لیتیم از آب دریا بسیار زیاد است؛ ۱۰ تا ۳۰ برابر هزینه تولید لیتیم از شورابه‌ها و پگماتیتها (Vikström et al., 2013). می‌توان دلیل این امر را به غلظت بسیار پایین لیتیم در آب دریا نسبت داد (Song et al., 2017). مضافاً اینکه نسبت بالای Mg/Li و همچنین نیاز به مقادیر قابل توجه آب تازه و اسید کلریدریک برای حذف ناخالصیها موجب شده است استخراج لیتیم از آب دریا عملاً ناممکن و غیر اقتصادی به نظر برسد؛ حداقل در آینده نزدیک (Vikström et al., 2013). شورابه حاصل از فعالیت کارخانه‌های آب‌شیرین‌کن که معمولاً آب دریا را شیرین‌سازی می‌کنند، می‌تواند تا 2 mg/l لیتیم داشته باشند که ۱۰ برابر لیتیم آب دریاست.

۱-۵-۲- سیالات گرمابی

سیالات گرمابی (Geothermal waters) اساساً دما و فشار بالایی دارند و حاوی مقدار متناهی انرژی هستند و وقتی به سطح زمین راه می‌یابند بخار بسیار زیاد و پرفشاری ایجاد می‌کنند که به عنوان یک منبع انرژی پاک تلقی می‌شود و در نیروگاههای زمین گرمایی برای تولید برق مورد استفاده قرار می‌گیرد. سیالات گرمابی حاوی عناصر متعددی هستند و در حین بهره‌برداری از آنها در تولید برق، بخش عمده آب آنها تبخیر شده و به شورابه‌ای غنی از عناصر مختلف تبدیل می‌شوند.

غلظت لیتیم در اغلب سیالات گرمابی کمتر از 1 mg/l است اما در برخی موارد به 20 mg/l (و حتی بیشتر) می‌رسد و پس از تولید برق، غلظت لیتیم در شورابه باقیمانده افزایش قابل توجهی می‌یابد. به عنوان مثال غلظت لیتیم شورابه

حاصل از سیالات گرمایی میدانی زمین گرمایی دریای سالتون (Salton Sea geothermal field) در حدود 202 mg/l می باشد که مقدار قابل قبولی است (Stringfellow & Dobson, 2021).

برخی پسابها همچون زهاب معادن و شورابه ماسه های نفتی بعضاً حاوی غلظت بالای لیتیم هستند؛ به عنوان مثال غلظت لیتیم در زهاب معدن الماس ویکتور واقع در کانادا تا 3 mg/l می رسد. همچنین غلظت لیتیم در شورابه موجود در برخی مخازن هیدروکربوری نسبتاً زیاد است به عنوان یک مثال بارز، شورابه میدانی نفتی تشکیلات اسماکور (Smackover Formation) در ساحل خلیج ایالات متحده حاوی 370 mg/l لیتیم است.

خاکستر زغالسنگ انباشته شده در نیروگاههای حرارتی بین 40 ppm تا 400 ppm لیتیم دارند. لیتیم موجود در خاکستر زغالسنگ تمایل دارد که در فاز شیشه ای آلومینوسیلیکات تجمع یابد؛ 79 تا 94 درصد لیتیم خاکستر زغالسنگ در فاز مذکور است و مابقی در دو فاز مغناطیسی و مولیت-کرندم-کوارتز وجود دارد. با این وصف، برای فرآوری لیتیم موجود در خاکستر زغالسنگ، ابتدا باید با جداسازی مغناطیسی و یا شناورسازی معکوس، شیشه آلومینوسیلیکاتی را از خاکستر زغالسنگ تفکیک کرد و سپس در دما و فشار بالا در محیطی شدیداً قلیای عملیات حل سازی انجام گیرد. سنگهای دربرگیرنده زغالسنگ بعضاً مقادیر قابل توجهی لیتیم دارند؛ عیار لیتیم در رسوبات آهکی-رسی و شیل های همراه زغالسنگ می تواند بسیار بالا باشد و حتی تا 2100 ppm برسد (Tabelin et al., 2021).

۳-۵-۱- باطری های لیتیومی مستعمل

رویکرد جهانی به سمت استفاده از خودروهای برقی و انرژیهای تجدیدپذیر منجر به تولید مقادیر متنابهی از باطریهای LIB مستعمل خواهد شد که باید دفع یا بازیافت شوند. این باطریها بسته به نوعشان بین 2 تا 15 درصد لیتیم دارند؛ ضمن اینکه حاوی 5 تا 30 درصد کبالت، 7 تا 25 درصد مس، 0.2 تا 10 درصد نیکل، 3 تا 14 درصد آلومینیم و حدود 20 درصد آهن هستند. بطور کلی ارزش افزوده حاصل از بازیافت عناصر باطریهای LIB مستعمل در سال 2016 میلادی 13 تا 53 میلیون دلار آمریکا بود و در سال 2036 میلادی به 2 میلیارد دلار آمریکا خواهد رسید (Tabelin et al., 2021). هرچند در حال حاضر امکان بازیافت باطریهای لیتیومی مستعمل در کشورهای آمریکا، کانادا، بلژیک، آلمان و ژاپن وجود دارد (Flexer et al., 2018) اما فعلاً نرخ بازیافت باطریهای LIB مستعمل کم است که علت این امر مشکلات عملیاتی زیر است:

- مواد بسیار واکنشپذیر موجود در LIBهای مستعمل وقتی در معرض هوا، آب و ضربه قرار بگیرند بسیار اشتعالپذیر و قابل انفجار می شوند.
- LIBهای مستعمل حاوی مواد سمی هستند و ساختار لایه‌ای پیچیده‌ای دارند لذا جداسازی دستی آنها دشوار است.
- فرآوری و بازیافت کارآمد انواع مختلف LIBهای مستعمل مستلزم دسته‌بندی آنهاست؛ درهم بودن انواع مختلف LIBهای مستعمل کارایی فرآیند بازیافت را می‌کاهد و منجر به پیچیدگی آن می‌شود. عدم وجود سامانه‌های جمع‌آوری و دسته‌بندی LIBهای مستعمل موجب شده است که هنوز نرخ بازیافت پایین باشد.
- هزینه بازیافت لیتیم از LIBهای مستعمل زیاد است؛ تقریباً ۵ برابر هزینه تمام‌شده استحصال لیتیم از شورابه. از این رو بازیافت لیتیم از LIBهای مستعمل زمانی توجیه‌پذیر خواهد بود که برای بازیافت مقرون به صرفه‌تر، مس، کبالت و نیکل موجود در LIBهای مستعمل نیز چاره‌ای اندیشیده شود (Tabelin et al., 2021).

۶-۱) تاریخچه تولید لیتیم و وضعیت بازار

قبل از جنگ جهانی دوم سودمندی لیتیم چندان شناخته شده نبود و لذا تولید آن تا دهه ۱۹۵۰ میلادی بسیار محدود بود. از دهه ۱۹۵۰ تا اواسط دهه ۱۹۸۰ میلادی آمریکا اصلی‌ترین تولیدکننده لیتیم جهان بود؛ شرکت‌هایی کانسنگهای سخت پگماتیته را استخراج می‌کردند و پس از تغلیظ، کنسانتره حاصله را به منظور استفاده در صنایع شیشه و سرامیک عرضه می‌کردند (Vikström et al., 2013).

شرکت آلمانی کمتال (Chemtall) موفق شد گام به گام شرکت‌های معدنی پراکنده را خریداری کند و به نوعی یک انحصار ایجاد کند؛ افزایش قیمت اندک ولی پایدار لیتیم بین سالهای ۱۹۹۰ تا ۱۹۹۶ میلادی احتمالاً ناشی از همین امر است. در سال ۱۹۹۷ میلادی در تولید لیتیم تحوّل چشمگیر رخ داد؛ عملیات استحصال لیتیم از شورابه پا به عرصه ظهور گذاشت و در دریاچه نمک آتاکاما واقع در شیلی اجرایی شد و امکان تولید کربنات لیتیم ارزان را فراهم کرد. بدین ترتیب شرکت شیلیایی SQM به دلیل هزینه تمام شده پایین محصول، سریعاً به عنوان هدایتگر بازار لیتیم مطرح شد و بسیاری از معادن لیتیم که مشغول به استخراج کانسنگ پگماتیته بودند در شرف تعطیلی قرار گرفتند.

تنگناهایی که در دریاچه نمک شیلایی وجود داشت همراه با افزایش قیمت نفت منجر به افت و خیز چشمگیر قیمت لیتیم در دهه ۲۰۰۰ میلادی شد (Vikström et al., 2013).

پیش از پرداختن به وضعیت کلی بازار لیتیم لازم به توضیح است که کربنات لیتیم و اکسید/هیدروکسید لیتیم (ترکیبات مورد نیاز در ساخت LIB) اشکال اصلی لیتیم مورد معامله در سراسر جهان هستند. کربنات لیتیم محصول نهایی حاصل از فرآوری شورابه‌هاست و اکسید/هیدروکسید لیتیم عمدتاً از فرآوری کانسنگ لیتیم بدست می‌آید.

در سالهای ۲۰۱۵ تا ۲۰۱۹ میلادی، شیلی و آرژانتین که دارای ذخایر شورابه‌ای بزرگ هستند اصلی‌ترین صادرکنندگان کربنات لیتیم جهان بودند. بلژیک و آلمان نیز در سالهای ۲۰۱۵ تا ۲۰۱۸ میلادی نقش مهمی در بازار فروش ایفا می‌کردند اما در سال ۲۰۱۹ چین گوی سبقت را از بلژیک و آلمان ربود و تبدیل به سومین صادرکننده کربنات لیتیم شد.

از سال ۲۰۱۵ کشورهای چین، آمریکا، شیلی و روسیه مهمترین صادرکنندگان اکسید/هیدروکسید لیتیم جهان بودند البته در سالهای ۲۰۱۷ و ۲۰۱۸ هلند و کانادا نیز به جرگه صادرکنندگان مهم اکسید/هیدروکسید لیتیم پیوستند. هرچند کشور استرالیا ۵۴ درصد لیتیم دنیا در سال ۲۰۱۹ را تولید کرده است اما صادراتش را به شکل کنسانتره اسپدومن انجام داده است.

در سالهای ۲۰۱۵ تا ۲۰۱۹ میلادی کشورهای کره، چین، ژاپن و آمریکا و همچنین اتحادیه اروپا (بلژیک، آلمان و اسپانیا) به دلیل تولید زیاد ماشینهای الکتریکی و تجهیزات الکترونیکی قابل حمل، اصلی‌ترین واردکنندگان لیتیم (کربنات، اکسید و هیدروکسید) بودند (Tabelin et al., 2021). جالب توجه اینکه واردات چین در سالهای ۲۰۲۰ و ۲۰۲۱ میلادی بطور معناداری رشد کرده است^۱.

۷-۱) فرآیند رایج تولید لیتیم از شورابه

در این روش شورابه از زیر پوسته دریاچه نمک به استخرهای تبخیری متوالی هدایت می‌شود تا در اثر تشعشع خورشید، آب موجود در شورابه بخار شود و غلظت لیتیم در شورابه افزایش یابد و همچنین نمکهای سدیم، پتاسیم و

1. <https://news.metal.com/newscontent/101627530/overview-of-chinas-exports-and-imports-of-lithium-carbonate-and-lithium-hydroxide-in-2017-2021/>

بخشی از منیزیم بصورت بلور از محلول جدا گردند. به منظور بیشینه سازی تبخیر، استخرها گسترده، کم عمق و روباز هستند (Flexer et al., 2018). سرعت تبخیر با افزایش غلظت نمکها در شورابه کاهش می یابد. از این رو باید از چندین استخر تبخیری متوالی استفاده شود تا کارایی بیشینه باشد؛ بدین ترتیب این امکان فراهم می شود که ناخالصیهای مختلف در استخرهای مجزا متبلور شوند. می توان در فواصل زمانی معین، بلورهای کف استخرها را جمع آوری کرده و فروخت (Tabelin et al., 2021).

بسته به شرایط آب و هوایی، ۱ تا ۲ سال طول می کشد که غلظت لیتیم در شورابه خروجی از آخرین استخر تبخیری به ۵۰۰۰ تا ۶۰۰۰ میلی گرم بر لیتر برسد. این شورابه به کارخانه استحصال لیتیم منتقل می شود تا ناخالصیهای باقیمانده به روشهای شیمیایی حذف شوند. ناخالصی BO_3^{3-} با استخراج حلالی زدوده می شود و به منظور حذف منیزیم و یون سولفات، از آهک هیدراته استفاده می شود. در نهایت با استفاده از کربنات سدیم کاتیونهای لیتیم به صورت کربنات لیتیم رسوب داده می شود (Flexer et al., 2018).

در اغلب موارد به منظور رسیدن به خلوص مطلوب در صنعت باتری، کربنات لیتیم بدست آمده مجدداً حل و سپس رسوب داده می شود. هرچند فناوری تبخیری در حال حاضر یک فناوری کم هزینه و پر سود است (Flexer et al., 2018) اما با این وجود با دو چالش روبرو است: یکی غلظت خیلی کم کاتیون لیتیم در قیاس با کاتیونهای سدیم، پتاسیم، کلسیم و منیزیم و دیگری مزاحمت زیاد کاتیون Mg^{2+} در بازیابی Li^+ در روشهای رایج تخلیص همچون استخراج حلالی و ترسیب (Tabelin et al., 2021).

شعاع یونی لیتیم نزدیک به شعاع یونی منیزیم است و این امر جداسازی منیزیم از لیتیم را دشوار می کند. یکی از مشخصات مهم ذخایر شورابه ای لیتیم؛ نسبت Mg/Li است. کم بودن نسبت Mg/Li به معنای سهولت و مقرون به صرفه بودن استخراج لیتیم از شورابه است. اگر نسبت Mg/Li کمتر از ۶ باشد، فرایند رایج استحصال لیتیم از شورابه بسیار کارآمد و مقرون به صرفه است (Sun et al., 2021)؛ این نسبت در ذخایر شورابه ای موجود از کمتر از ۱ تا بیش از ۳۰ متغیر است (Vikström et al., 2013).

۸-۱) کاستی های فناوری تبخیری (Flexer et al., 2018)

اولین و مهمترین کاستی فناوری تبخیری، زمانبری آن است. فرآیند تبخیر بسیار کند و زمانبر است و ممکن است تا ۲۴ ماه به طول بیانجامد. عملاً نمی توان اقدامی برای تسریع فرآیند تبخیر انجام داد.

دوم اینکه فناوری تبخیری محدودیت مکان دارد و در مناطقی که سرعت تبخیر زیاد است (همانند مثلث لیتیم) قابل اجراست. در چین سرعت تبخیر کمتر است و مدت زمان لازم برای تولید لیتیم طبیعتاً بیشتر می باشد. ضمن اینکه تولید سالانه بسته به وضعیت آب و هوایی سالانه متغیر خواهد بود.

سوم اینکه کارایی فناوری تبخیری شدیداً وابسته به ترکیبات شورابه است. کم بودن غلظت لیتیم در شورابه مهمترین عامل در توجیه پذیری اقتصادی فرآیند است ضمن اینکه حضور یونها و ترکیباتی که در استخرهای تبخیری امکان ترسیب نمی یابند یک مسئله مهم است و مهمترین مسئله امروز، کاتیونهای منیزیم می باشد و پس از آن مسئله بوراتها و سولفاتهاست. مسئله منیزیم از آنجا ناشی می شود که شعاع یونی Mg^{2+} و Li^{+} تقریباً برابر هستند و این پدیده موجب شده است برخی خواص شیمیایی این دو کاتیون بسیار مشابه باشند و در نتیجه استحصال لیتیم از شورابه غنی از منیزیم بسیار دشوار شود. در حال حاضر Mg^{2+} با افزودن آهک و افزایش pH تا بالای ۹ رسوب داده می شود. هرچند آهک ماده ای نسبتاً ارزاقیمت است اما اگر مقدار منیزیم در شورابه زیاد باشد، هزینه آهک مصرفی (برای ترسیب منیزیم) بطور قابل ملاحظه ای افزایش خواهد یافت. مضافاً اینکه رسوب هیدروکسید منیزیم بلورین نیست؛ بلکه به شکل لخته (ذرات بسیار ریز بهم چسبیده) هایی هستند که مقدار قابل توجهی شورابه غنی از لیتیم را در خود محبوس داشته اند.

چهارم اینکه بازده کلی، به ترکیب شیمیایی کل شورابه بستگی دارد. در گزارشهای مختلف متوسط بازیابی لیتیم از شورابه طبیعی در حدود ۷۰ درصد تخمین زده شده است؛ در مورد برخی شورابه ها مقدار بازیابی تخمینی، ۵۰ درصد و حتی کمتر ذکر شده است. علت هدرروی لیتیم ممکن است در اثر به دام افتادن/جذب شدن توسط نمکهای باشد که در کف استخرهای تبخیری متبلور می شوند یا ناشی از ترسیب منیزیم و محبوس شدن در لخته های هیدروکسید منیزیم باشد.

پنجم اینکه با افزودن آهک، $Mg(OH)_2$ خالص (که ماده‌ای ارزشمند است) رسوب نمی‌کند؛ بلکه مخلوطی از $Mg(OH)_2$ و ژپس رسوب می‌کند که جداکردن آنها دشوار است و گاهی اوقات از آن برای استحکام بخشی به جاده‌های ناایمن مواصلاتی بین تأسیسات معدنی استفاده می‌شود (Flexer et al., 2018). رسوبات مذکور به مرور زمان فضای زیادی را اشغال می‌کند و در عملیات بهره‌برداری مشکلاتی را ایجاد می‌کند؛ هرچه مقدار منیزیم در شورابه بیشتر باشد این مشکلات شدت می‌یابد (Song et al., 2017).

نسبت بالای Mg/Li و غلظت بالای منیزیم در شورابه دریاچه‌های نمک چین، جداسازی و استحصال لیتیم را دچار چالش کرده است و موجب شده است این کشور ۸۰ درصد لیتیم مورد نیازش را از خارج تأمین کند. در حال حاضر، تولید لیتیم از ذخایر شورابه‌ای چین با مشکلات زیر روبروست (Sun et al., 2021):

- کم بودن عیار نمکهای لیتیم که ناشی از فقدان یک فناوری مناسب برای استحصال لیتیم از شورابه‌های دارای نسبت بالای Mg/Li .
- باطله ناشی از ترسیب منیزیم؛ به ازاء تولید ۱ تن کربنات لیتیم، بیش از ۱۰۰ تن باطله حاوی منیزیم ایجاد می‌شود. انباشت باطله منیزیم در دریاچه نمک یا حوالی آن بر کیفیت شورابه اثر منفی می‌گذارد.

فصل دوم:

روشهای غیر تبخیری استحصال لیتیم

۱-۲) دلیل تمایل به روشهای غیر تبخیری

مشکلات ذکر شده در بخش ۱-۸ و همچنین افزایش شتابان مصرف لیتیم در صنعت تولید باتری موجب شد روشهای غیر تبخیری مورد توجه قرار گیرند. روشهای غیر تبخیری اساساً مبتنی بر جذب انتخابی لیتیم هستند که امکان بهره‌برداری از شورابه‌های کم لیتیم همچون شورابه میادین نفتی و سیالات گرمایی را فراهم می‌آورند. هرچند تبخیر در معرض آفتاب روشی ارزاقیمت به نظر می‌رسد اما برای شورابه‌های کم لیتیم مناسب نیست زیرا مستلزم زمینی بسیار گسترده و مسطح و ارزان برای ساخت استخر است که معمولاً در میادین نفتی و مناطق دارای سیالات گرمایی یافت نمی‌شود. همچنین در اغلب دریاچه‌های نمک چین غلظت یونهای منیزیم و سولفات بالاست و روش تبخیری رایج همراه با ترسیب Mg^{2+} در آنها نامناسب است (Flexer et al., 2018).

۲-۲) استخراج حلالی

در استخراج حلالی از اختلاف غلظت Li^+ بین دو فاز آلی و آبی که با یکدیگر در تعادل هستند، برای تغلیظ و تخلیص بهره گرفته می‌شود. برخی روشهای استخراج حلالی در استخراج لیتیم از شورابه‌های با نسبت Mg/Li بالا عملکرد بسیار خوبی دارد و به دلیل سادگی، کارایی بالا و کم‌هزینگی مورد توجه قرار گرفته‌اند. اما استخراج حلالی دو نقص جدی و مصیبت‌ساز دارد (Xu et al., 2021):

- انحلال حلال در شورابه که تبغات زیست محیطی جبران‌ناپذیری به همراه دارد

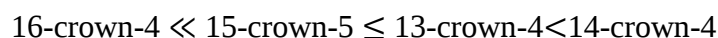
- خوردندگی که موجب استهلاک سریع تجهیزات می‌شود.

حلالهای رایج در استخراج حلالی لیتیم عبارت‌اند از اترهای تاجی، استخراج‌کننده‌های آلی فسفردار و استخراج‌کننده‌های مایع یونی که در ادامه به آنها پرداخته شده است.

۱-۲-۲- استخراج‌کننده‌های اتر تاجی چنگالنده^۱

اساساً اسیدهای سخت تمایل به ترکیب با بازهای سخت دارند. اتر تاجی متشکل از یک ترکیب آلی حلقوی بزرگ با ساختار پلی اتر است و یک باز سخت محسوب می‌شود که دارای ساختار حفره‌ای در مقیاس نانو است. اتمهای اکسیژن دارای بار منفی در حلقه اتر می‌تواند بواسطه اندرکنشهای الکترواستاتیکی، آمیزه‌های پایداری با اسیدهای سخت یا کاتیونهای فلزی تشکیل دهند و در صورتیکه اندازه حفرات اتر تاجی نزدیک به قطر کاتیون باشد، آمیزه تشکیل شده پایداری بهینه‌ای خواهد داشت. ساختار فضایی و ابعاد حفره اتر تاجی را می‌توان با انتخاب نوع و تعداد اتمهای دهنده الکترون، ابعاد حلقه اتر تاجی بگونه‌ای تعیین کرد که انتخابگری استخراج‌کننده نسبت به یک کاتیون خاص افزایش یابد (Xu et al., 2021).

اترهای تاجی ذاتاً در آب انحلالپذیر هستند بنابراین باید زنجیره‌های چربی دوست بر روی اتر تاجی قرار گیرد تا آبگریزی کافی به استخراج‌کننده بدهد. وجود یک زنجیره اصلاح شده حاوی گروه‌های کشنده الکترون (Electron-withdrawing group) بر روی اتر تاجی، آمیزه‌سازی اتر تاجی با لیتیم را بهبود می‌بخشد. شکل ۱-۲ چگونگی ایجاد آمیزه بین اتر تاجی و Li^+ را نشان می‌دهد. ابعاد حلقه اتر تاجی اصلی‌ترین عامل مؤثر در کارایی استخراج لیتیم است؛ توانایی استخراج لیتیم به ترتیب زیر است:

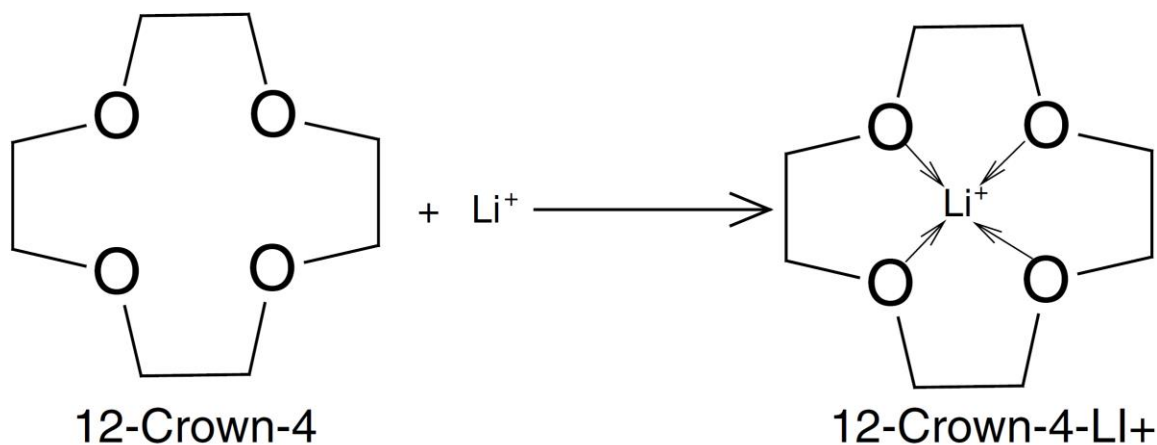


بنزیلوکسی (14-crown-4 اصلاح شده با متیل) بیشترین توانایی استخراج لیتیم را دارد و ضریب جداسازی Li^+/Na^+ در آن به ۲۵ می‌رسد. قراردادن گروههای آبگریز اسید کربوکسیلیک در ساختار اتر تاجی مانع دخول آنیونهای موجود

۱. فرهنگستان زبان و ادب فارسی برای کلمات انگلیسی chelation، chelate و chelated به ترتیب معادلهای فارسی چنگاله، چنگالش و چنگالیده را برگزیده است. بر همین اساس می‌توان chelating را «چنگالنده» ترجمه کرد.

در فاز آبی در حین استخراج لیتیم می‌شود و بدین ترتیب انتخابگری استخراج کننده افزایش می‌یابد. فاز آلی باردار را می‌توان در فاز آبی اسیدی تخلیه کرد؛ شعاع یوئی H^+ و Li^+ به ترتیب $0/37$ و $0/68$ آنگسترم است لذا در محیط اسیدی H^+ جایگزین کاتیون Li^+ می‌شود و فاز آلی تخلیه می‌گردد؛ بدیهیست استخراج حلالی لیتیم از شورابه با اترهای تاجی در pH بالای ۷ امکانپذیر است (Xu et al., 2021).

وجود بازوهای حاوی اسید فسفوزیک یونیزه شونده در ساختار اتر تاجی، موجب اندرکنشهای قویتر با کاتیون لیتیم می‌شود و منجر به استخراج بهتر لیتیم می‌گردد. با این وصف، علاوه بر ابعاد حفره اتر تاجی، بازوهای عامل نیز نقش تعیین کننده‌ای در استخراج لیتیم دارند. از دیدگاه صنعتی، تولید اترهای تاجی فرآیندی پیچیده و گرانقیمت است که این امر استفاده صنعتی از آن را توجیه‌ناپذیر می‌کند؛ مخصوصاً اینکه بخش قابل توجهی از استخراج کننده به دلیل انحلال در فاز آبی (شورابه) هدر می‌رود (Xu et al., 2021).



شکل ۱-۲: چگونگی ایجاد آمیزه بین اتر تاجی و Li^+

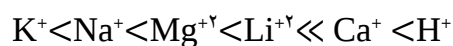
۲-۲-۲- استخراج کننده‌های آلی فسفردار

استخراج کننده‌های آلی فسفردار در دو نوع استخراج کننده‌های اسیدی و خنثی هستند. استخراج کننده‌های اسیدی، Li^+ را در اثر جانشینی بجای H^+ استخراج می‌کنند. قابلیت استخراج لیتیم با استخراج کننده-های آلی فسفردار به مراتب بیشتر از سایر عناصر قلیایی است و قابلیت استخراج عناصر قلیایی خاکی با استخراج کننده-های آلی فسفردار

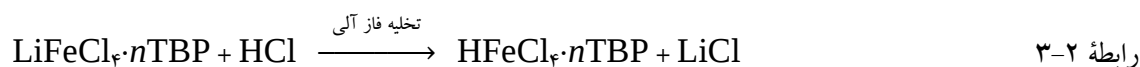
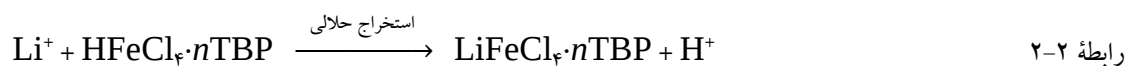
اساساً از همه عناصر قلیایی بیشتر است؛ در واقع، استخراج حلالی لیتیم با اسیدهای آلی فسفردار، همراه با استخراج ناخواسته فلزات قلیایی است (Xu et al., 2021).

اگر TBP^۱ به عنوان عامل استخراج کننده کمکی به اسیدهای آلی فسفردار (D2EHPA^۲ یا MEHPA^۳) افزوده شود بواسطه هم افزایی، کارایی استخراج لیتیم افزایش قابل ملاحظه‌ای خواهد داشت؛ این هم افزایی در حضور TOPO^۴ رخ نمی‌دهد. برخی دیگر از اسیدهای آلی فسفردار همچون Cyanex 272^۵ و PC-88A^۶ انتخابگری بالایی نسبت به کاتیون لیتیم دارند اما استخراج ناخواسته عناصر قلیایی خاکی مشکلساز است (Xu et al., 2021).

در بین استخراج کننده‌های آلی فسفردار خنثی، TBP بیشتر از سایرین مورد بررسی قرار گرفته است. اساساً برای استخراج لیتیم از محلول کلریدی بوسیله استخراج کننده‌های خنثی، ابتدا باید لیتیم به کمک یک ماده واسط در ساختار یک آمیزه کلریدی بدون بار (بار الکتریکی صفر) قرار گیرد تا استخراج حلالی امکانپذیر شود. انواع مختلف رقیق کننده‌ها و مواد واسط برای استخراج حلالی لیتیم با TBP از شورابه مورد بررسی قرار گرفته‌اند و مشخص شده است مخلوط TBP / نفت سفید / FeCl_۳ بهترین نتیجه را در بر دارد. در مخلوط مذکور TBP، نفت سفید و FeCl_۳ به ترتیب به عنوان عامل استخراج، رقیق کننده و ماده واسط هستند. مخلوط FeCl_۳/TBP انتخابگری بالایی نسبت به کاتیون لیتیم دارد و استخراج کاتیونهای رایج دیگر بدین ترتیب است (Xu et al., 2021):



واکنشهای بارگیری و تخلیه فاز آلی به شرح روابط ۱-۲ تا ۳-۲ است:



1. Tributyl phosphate

2. di-2-ethylhexylphosphoric acid

3. 2-ethylhexyl-phosphonic acid 2-ethylhexyl ester

4. Trioctylphosphine oxide

5. bis-2,4,4-trimethylpentyl phosphinic acid

6. ethylhexyl phosphinic acid mono-2-ethylhexyl ester

کاتیون Fe^{3+} در غلظتهای بالای یون کلرید با Cl^- احاطه می‌شود و آمیزه $[\text{FeCl}_4]^-$ شکل می‌گیرد و به دلیل برقراری تعادل بار، Li^+ به آمیزه مذکور می‌پیوندد. بدیهیست که غلظت یون Cl^- نقش بسزایی در کارایی استخراج حلالی مورد بحث دارد و همواره باید بیش از ۶ مول بر لیتر باشد. افزودن غلظت کلرید موجب بهبود کارایی استخراج می‌گردد و در این زمینه، کلرید منیزیم به مراتب از کلریدهای آمونیم و کلسیم عملکرد بهتری دارد؛ زیرا MgCl_2 نسبت به LiCl خاصیت دفع نمک (Salt-out effect) دارد. همچنین یون Fe^{3+} نقش کلیدی در کارایی استخراج دارد و با افزایش غلظت آن، درصد استخراج لیتیم افزایش می‌یابد.

به منظور بهینه‌سازی عملیات، لازم است فاز آلی متشکل از ۸۰ درصد TBP و ۲۰ درصد نفت سفید سولفوناته باشد و نسبت مولی $\text{Fe}^{3+}/\text{Li}^+$ برابر با ۳ باشد. اگر یون فریک (علاوه بر فاز آلی) به فاز آبی نیز افزوده شود، کارایی استخراج به حداکثر می‌رسد و ۹۰ درصد لیتیم از شورابه استخراج می‌گردد و با افزایش مراحل استخراج، مقدار استخراج لیتیم بیش از این مقدار خواهد شد (Xu et al., 2021).

هرچند مخلوط FeCl_3/TBP بر خلاف استخراج‌کننده‌های آلی اسیدی قابلیت جداسازی لیتیم از منیزیم را دارد اما برای پیشگیری از ایجاد فاز سوم و چالش تفکیک فازهای آلی و آبی، باید غلظت TBP در فاز آلی بیش از ۷۵ درصد باشد. در حین عملیات استخراج مشخص شده است که غلظت بالای TBP در فاز آلی، انحلال TBP در فاز آبی را افزایش می‌دهد که این امر خوردگی شدید و استهلاک سریع تجهیزات را به دنبال دارد (Xu et al., 2021).

در سال ۲۰۱۶ میلادی یک مدار استخراج حلالی متشکل از مخازن اختلاط (mixer) و استخراج‌های جدایش (settler) به منظور بازیابی لیتیم از شورابه دریاچه نمک داقایدام (Da Qaidam) احداث گردید و مشخص گردید تبعات زیست محیطی زیاد، حجم زیاد مایعات در فرآیند، خوردگی شدید استخراج‌کننده و زمان طولانی رسیدن به تعادل مشکلاتی هستند که باید حل شوند (Song et al., 2017).

تجهیزات مناسب یک چالش علمی و فنی است زیرا هم باید در برابر خوردگی از مقاومت کافی برخوردار باشند، هم بتوانند با کمترین حجم مایعات (آلی و آبی) عملیات SX را انجام دهند و همچنین زمان ماند مایعات کوتاهترین زمان ممکن باشد. اخیراً یک سامانه گریز از مرکز چند مرحله‌ای برای استخراج لیتیم از شورابه‌های با

Mg^{2+}/Li^{+} و H_3BO_3 بالا مورد پژوهش قرار گرفت و در آن از مخلوط TBP- $N523$ / نفت سفید / $FeCl_3$ استفاده شد؛ در شرایط بهینه، بازیابی لیتیم به ۹۶٪ رسید و نسبتهای وزنی Mg^{2+}/Li^{+} و H_3BO_3/Li به ترتیب از ۴۸ به ۰/۰۱۵ و از ۵/۶ به ۰/۰۱۸ رسید (Xu et al., 2021).

استفاده از دی اکلیل فالتالیت^۲ (DOP) نیز می تواند تا حد زیادی از ایجاد فاز سوم جلوگیری کند بگونه ای که در غلظت TBP و DOP به ترتیب ۴۰ و ۲۰ درصد، مشکلی در تفکیک فازهای آلی و آبی رخ نمی دهد و در عین حال، بازیابی لیتیم در استخراج حلالی تک مرحله ای بالای ۹۰ درصد خواهد بود و با استخراج سه مرحله ای بازیابی بالای ۹۹ درصد قابل حصول خواهد بود (Xu et al., 2021).

۲-۳) حلالهای مایع یونی (Ion liquid)

مایعات یونی حلالهای نوظهور دوستار محیط زیست می باشند و متشکل از آنیونها و کاتیونهایی هستند که خصوصیات جالب توجهی همچون پایداری در مقابل حرارت، فراریت کم، فشار بخار اشباع پایین، گرانروی قابل تنظیم، اشتعال ناپذیری دارند. مایعات یونی در قیاس با استخراج کننده های آلی به دلیل چند منظورگی (کارکرد چند گانه)، عدم تقارن، انعطاف پذیری، و ابعاد بزرگ یونها در ساختار مایع، خواص استخراج کنندگی متفاوتی دارند و امروزه به عنوان جایگزینی امیدبخش برای حلالهای آلی معمول محسوب می شوند (Xu et al., 2021).

در استخراج حلالی لیتیم با TBP، می توان بجای $FeCl_3$ از مایع یونی $[C2mim][NTf2]$ ^۳ استفاده کرد؛ در نسبت حجمی نفت سفید : TBP : مایع یونی معادل با ۱ : ۸ : ۱، می توان ۸۳/۷ درصد لیتیم را از شورابه مصنوعی با Mg^{2+}/Li^{+} حدود ۳۳ بازیابی کرد (Gao et al., 2015). طول زنجیره 1-ethyl-3-methylimidazolium در مایع یونی $[C2mim][NTf2]$ بر کارایی استخراج مؤثر است (Gao et al., 2016).

پژوهشهایی راجع به عملکرد مایعات یونی به عنوان استخراج کننده کمکی در استخراج حلالی لیتیم بوسیله اترهای تاجی انجام شده که نشان داد سازوکار استخراج حلالی در حضور مایعات یونی تبادل کاتیون می باشد و

1. N, N-bi-(2-ethylhexyl) acetamide

2. dioctyl phthalate

3. 1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imide

آبگریزی، بی‌نظمی آنیونها در مایع یونی، همگنی توزیع کاتیونها، کم بودن جرم مولکولی مایعات یونی عوامل کلیدی در جداسازی کارآمد لیتیم هستند (Zhu et al., 2019).

می‌توان قابلیت مایعات یونی در استخراج حلالی لیتیم و تخلیه آن را با افزودن گروه‌های عاملی که توان هماهنگی با Li^+ در ساختار مایع یونی را دارند، بهبود بخشید. آن دسته از مایعات یونی که برای کاربردهای خاص ساخته شده‌اند اساساً گرانیقیمت هستند؛ همچنین جرم مولکولی آنها زیاد است و این امر موجب افزایش گرانیروی مایع یونی می‌شود که از دیدگاه انتقال جرم و از منظر عملیاتی مناسب نیست. انجام تحقیقات به منظور ابداع مایعات یونی نوین که مختص به استخراج حلالی لیتیم باشند و از قدرت استخراج و انتخابگری مناسب برخوردار باشند، ضروری است. با این وصف، استفاده از مایعات یونی در استخراج حلالی لیتیم فعلاً در مرحله تحقیقاتی است و عملیاتی نشده است (Xu et al., 2021).

۴-۲) ترسیب

لیتیم جزء گروه عناصر قلیائی است و ترکیبات آن عمدتاً انحلالپذیر هستند؛ می‌توان اظهار داشت که در بین عناصر قلیائی، ترکیبات لیتیم کمترین انحلالپذیری را دارند لذا می‌توان به منظور جداسازی آن از دیگر عناصر قلیائی از روش ترسیب استفاده کرد.

غالباً لیتیم در طبیعت همراه با عناصر گروه قلیائی خاکی می‌باشد. ترکیبات عناصر گروه قلیائی خاکی در قیاس با لیتیم اساساً انحلالپذیری کمتری دارند لذا روش ترسیب در جداسازی لیتیم از عناصر قلیائی خاکی، محدودیتهایی دارد. در واقع عوامل ترسیب قبل از آنکه لیتیم را رسوب دهند، عناصر قلیائی خاکی (که عمدتاً کلسیم و منیزیم هستند) را رسوب می‌دهند. در ادامه، به روشهای رایج در ترسیب لیتیم پرداخته شده است.

۴-۲-۱- ترسیب با کربنات و فسفات

استحصال لیتیم از شورابه‌های با نسبت Mg/Li پایین اساساً با ترسیب به روشهای افزودن یون کربنات، پادتکلیس (Carbonization) و همچنین افزودن یون فسفات انجام می‌گیرد. بدین ترتیب که شورابه خروجی از استخرهای تبخیر پس از افزودن اسید جهت حذف بُر، بوسیله آهک عمل‌آوری می‌شوند تا منیزیم رسوب کند. سپس با افزودن کربنات

سدیم، کربنات لیتیم رسوب داده می‌شود. روش مذکور برای شورابه‌های دارای Mg/Li پایین همچون شورابه دریاچه سیلورپیک (Silver Peak) واقع در ایالت نوادای آمریکا ($Mg/Li=1/43$)، شورابه دریاچه نمک دامشونگ (Damxung) چین ($Mg/Li=2/25$) و شورابه دریاچه آتاکاما ($Mg/Li=6/4$) بسیار مقرون به صرفه است زیرا هم از انرژی رایگان خورشیدی بیشترین بهره را می‌برد و هم مواد شیمیایی اندکی نیاز دارد (Zhang et al., 2019).

روش پادتکلیس بر مبنای اختلاف بین انحلالپذیری $LiHCO_3$ و بیکربناتهای دیگر است؛ Li_2CO_3 در اثر پادتکلیس با CO_2 و H_2O واکنش داده و $LiHCO_3$ ایجاد می‌شود که انحلالپذیری زیادی دارد حال آنکه بیکربناتهای کاتیونهای فلزات قلیائی خاکی کمتر انحلالپذیری نسبتاً کمی دارند. هرچند این روش صرفاً برای دریاچه‌های نمک کربناتی با نسبت Mg/Li کم مناسب است؛ همانند دریاچه نمک زابویه (Zabuye) در چین (Zhang et al., 2019). با بهره‌گیری از دو روش ترسیب با یون کربنات و پادتکلیس، یک فرآیند دو مرحله‌ای برای رسیدن به محصولی خالص و مناسب برای صنعت تولید باتری (کربنات لیتیم رتبه باتری) از شورابه دریاچه نمک دامشونگ طراحی شد؛ در ابتدا با استفاده از عوامل ترسیب مختلف همچون شیرآهک، هیدروکسید سدیم، و اسید اگزالیک به ترتیب ناخالصیهای آهن، منیزیم و کلسیم زدوده می‌شد و سپس طی عملیات ترسیب با افزودن کربنات سدیم، کربنات لیتیم صنعتی تولید می‌گشت (Zhang et al., 2019).

در مرحله دوم به منظور تولید کربنات لیتیم خالص (رتبه باتری)، آب و CO_2 با کربنات لیتیم صنعتی مخلوط می‌شد تا لیتیم به شکل بیکربنات حل گردد. در آشنای حل‌سازی، $EDTA-Li$ به محلول افزوده می‌شد تا ناخالصیهای آهن، منیزیم و کلسیم حذف گردند و سپس محلول صافیده^۱ تا دمای $85^\circ C$ حرارت داده می‌شد تا بیکربنات لیتیم تجزیه شده و کربنات لیتیم رتبه باتری بدست آید (Zhang et al., 2019). جدول ۲-۱ مشخصات کربنات لیتیم صنعتی و رتبه باتری را بر اساس استاندارد ملی کشور چین نشان می‌دهد.

در خصوص شورابه برخی دریاچه‌های نمک قلیائی که غلظت لیتیم بالا و غلظت منیزیم و کلسیم پایین دارند، ترسیب با یون فسفات توصیه می‌شود؛ زیرا انحلالپذیری فسفات لیتیم پایین است ($0/31$ گرم در یک لیتر آب) و در حدود $96/5$ درصد از لیتیم موجود در شورابه در pH ۱۱ قابل ترسیب و بازیافت است (Zhang et al., 2019).

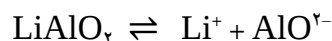
۱. واژه «صافیده» از واژگان مصوب فرهنگستان زبان و ادب فارسی است و به معنای «از صافی گذشته» می‌باشد.

جدول ۲-۱: استاندارد ملی چین در خصوص کربنات لیتیم

رتبه	حداقل	ابعاد	حداکثر	عیار مجاز ناخالصیها (%)					
Li ₂ CO ₃	عیار مجاز (%)	ذرات (μ)	رطوبت مجاز (%)	Na	K	Ca	Mg	Fe	Mn, Ni, Pb, Al, Cl, SO ₄
صنعتی	۹۹	۶۰۰	۰/۶۰	۰/۱۱۱	۰/۰۵۳	۰/۰۲۵	۰/۱	۰/۰۰۵	۰/۵
باطری	۹۹/۵	۶	۰/۴۰	۰/۰۲۵	۰/۰۰۱	۰/۰۰۵	۰/۰۱	۰/۰۰۲	۰/۱

۲-۴-۲- ترسیب با آلومینات

یکی از ترکیبات انحلال‌ناپذیر لیتیم، آلومینات لیتیم است. ثابت انحلال‌پذیری این ماده بسیار کمتر از کربنات لیتیم است (Yanagase *et al.*, 1983):



رابطه ۲-۴

$$K_{sp} = [\text{Li}^+][\text{AlO}_2^-] = 5/2 \times 10^{-7} \quad \text{در } 20^\circ \text{ درجه سانتیگراد}$$

در واقع، آنیون آلومینات امکان بهره‌برداری از شورابه‌های کم عیار ($[\text{Li}] \approx 30 \text{ mg/l}$) را فراهم می‌آورد. البته باید توجه داشت که آلومینات عناصر قلیائی خاکی نیز انحلال‌ناپذیر هستند و باید پیش از ترسیب لیتیم با آنیون آلومینات، عناصر قلیائی خاکی (که عمدتاً کلسیم و منیزیم هستند) را حذف کرد (Yoshinaga *et al.*, 1986). تحقیقات نشان داده است حضور منیزیم و کلسیم اثر منفی در ترسیب آلومینات لیتیم دارد (Yanagase *et al.*, 1983)؛ این پدیده را می‌توان به مصرف شدن آنیون آلومینات توسط کاتیونهای منیزیم و کلسیم نسبت داد.

مضافاً اینکه در ترسیب آلومیناتی، سیلیس محلول یک ماده مزاحم است و ممکن است با آنیون آلومینات وارد واکنش شده و تولید آلومینوسیلیکات کند؛ مخصوصاً اینکه عملیات ترسیب با آنیون آلومینات در pH کاملاً قلیائی انجام می‌شود و این امر مزاحمت سیلیس را شدت می‌بخشد (Yokoyama *et al.*, 2002). لذا ممکن است پیش از ترسیب لیتیم با آنیون آلومینات، سیلیس‌زدایی لازم باشد.

۳-۴-۲- هم‌رسوبی با هیدروکسید آلومینیم

ترسیب با آنیون آلومینات در pHهای کاملاً قلیائی و پس از حذف کاتیونهای مزاحم و سیلیس قابل انجام است و طبیعتاً در مواردی که غلظت ناخالصیه‌ها زیاد باشد، حذف آنها مستلزم مصرف مقدار زیادی ماده شیمیایی خواهد بود که هزینه تمام شده استحصال لیتیم را شدیداً افزایش خواهد داد. یکی دیگر از روشهایی که می‌توان برای ترسیب لیتیم بکار گرفت، هم‌رسوبی با هیدروکسید آلومینیم در pH نزدیک به خنثی (۷ تا ۸) است.

روش ترسیب بدین شرح است که کلرید آلومینیم و NaOH به شورابه افزوده می‌شوند تا رسوب $Al(OH)_3$ آریخت (غیر بلورین) ایجاد شود. این رسوب بطور انتخابی لیتیم را از شورابه جذب می‌کند؛ سرعت پیشرفت واکنش هم‌رسوبی لیتیم و آلومینیم از مرتبه ۱ است و بصورت رابطه ۲-۵ می‌باشد (Sun et al., 2021):



حمزاوی و همکاران در تحقیقی شرایط بهینه عملیاتی را به شرح زیر بدست آوردند: دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، نسبت مولی Al/Li برابر با ۵، زمان واکنش ۳ ساعت و pH ۷ (Hamzaoui et al., 2007). ایشان سه محلول را در شرایط بهینه مورد آزمایش قرار دادند؛ اول شورابه طبیعی با $Mg/Li=260$ ، دوم شورابه مصنوعی که غلظت عناصر لیتیم، سدیم، پتاسیم و منیزیم در آن مشابه شورابه بود و سوم محلول کلرید لیتیم. غلظت لیتیم در هر سه مورد 250 mg/l بود. مقدار لیتیم رسوب داده شده از محلولهای اول، دوم و سوم به ترتیب ۶۰، ۷۳ و ۹۴ درصد بود. با توجه به نسبت Mg/Li بسیار بالا، شاید بازیابی ۶۰ درصد از شورابه طبیعی نسبتاً مقبول باشد؛ مخصوصاً اینکه نیازی به ترسیب ناخالصیه‌ها نبوده است که به معنای کمینه بودن هزینه تمام شده است. حیدری و مؤمنی نیز برای ترسیب لیتیم از شورابه دریاچه ارومیه از شرایط بهینه حمزاوی بهره گرفتند که به بازیابی بالای ۷۰ درصد منجر شد (Heidari & Momeni, 2017)؛ غلظت لیتیم و منیزیم در نمونه اول مورد آزمایش به ترتیب ۰/۰۳۸ و ۱۲/۳۸ گرم بر لیتر ($Mg/Li=326$) و در نمونه دوم به ترتیب ۰/۰۵۵ و ۱۱/۳۹ گرم بر لیتر ($Mg/Li=207$) بود.

هرچند غلظت سدیم، پتاسیم و کلسیم تأثیر چندانی بر بازیابی لیتیم ندارد اما افزایش غلظت NaCl در شورابه از ۰/۵ مول تا ۴ مول تاحدی از بازیابی لیتیم می‌کاهد؛ در واقع افزایش قدرت یونی محلول موجب کاهش بازیابی لیتیم

می‌شود. مضافاً اینکه حضور کاتیون منیزیم اثر منفی بر بازیابی لیتیم دارد که غالباً تصور می‌شود این امر ناشی از ایجاد ترکیبات مضاعف (هیدروکسید مضاعف) آلومینیم و منیزیم است (Isupov et al., 1999).

هرچند در روش هم‌رسوبی با هیدروکسید آلومینیم در هر صورت رسیدن به بازیابی لیتیم بالا (۹۰ تا ۹۸ درصد) میسر نیست (Isupov et al., 1999) و نتایج حمزاوی (۲۰۰۷) و همچنین حیدری و مؤمنی (۲۰۱۷) نیز مؤید همین امر است، اما با این وجود برای شورابه‌های کم عیار مناسب است ضمن اینکه فناوری شناخته شده و هزینه کم از مزایای آن هستند (Orooji et al., 2022).

۵-۲) جذب

در روش جذب، لیتیم موجود در شورابه با استفاده از یک جاذب که قابلیت جذب انتخابی لیتیم را دارد، از شورابه استخراج می‌شود. موفقیت در این روش منوط به دو نکته کلیدی زیر است:

اول اینکه ماده جاذب لیتیم باید در محیطهای بسیار شور از پایداری شیمیایی و مکانیکی بالایی برخوردار باشد بگونه‌ای که ساختار مولکولی و ابعاد ماده جاذب در هنگام جذب و واجذب علیرغم تغییرات دمایی و تنشهای مکانیکی حفظ شود. دوم اینکه ماده جاذب باید انتخابگری بالایی نسبت لیتیم داشته باشد و ظرفیت جذب آن نیز زیاد باشد تا استخراج کارآمد و مؤثر لیتیم از شورابه محقق شود. تاکنون نمکهای جاذب آلومینیمی و غربالهای جاذب یون لیتیم (دو نوع منگنز پایه و تیتانیم پایه) مورد اقبال بیشتری قرار گرفته‌اند (Sun et al., 2021).

۵-۲-۱) جاذبهای لیتیم منگنز پایه (LMO^۱)

جاذبهای اکسید منگنز با ساختار اسپینل از اولین اکسیدهای فلزی انتخابگر لیتیم بودند که مورد مطالعه قرار گرفتند زیرا شدیداً میل به جذب لیتیم از فاز آبی دارند و حتی می‌توانند لیتیم آب دریا را که غلظت خیلی کمی دارد (0.017 mg/l) جذب کنند.

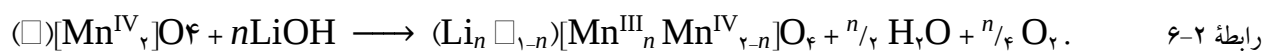
تولید LMO شامل دو مرحله است: تولید پیش ماده (Precursor) و عمل آوری اسیدی. تولید پیش ماده به دو صورت امکانپذیر است. می‌توان ترکیبات انحلالپذیر منگنز و لیتیم را در آب حل کرد و سپس پیش ماده را از محلول

1. lithium manganese oxide

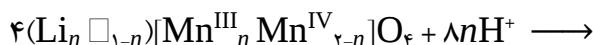
استحصال کرد؛ احتراق فاز جامد (Solid phase combustion) رایجترین روش برای تولید پیش ماده مذکور است؛ در این روش نمکهای منگنز و لیتیم به نسبت قیاس سنجی (استوکیومتری) با هم مخلوط شده و سپس تکلیس در دما و زمان معین انجام می شود. مرحله بعد، عمل آوری اسیدی بر روی پیش ماده انجام می گیرد و تقریباً همه لیتیم از ساختار آن جامد خارج می گردد و LMO بدست می آید (Orooji et al., 2022).

به علت پودری بودن جاذب نمی توان آن را مستقیماً در عملیات صنعتی بکار برد؛ لازم است جاذب LMO به شکلهای دانه های، اسفنجی و یا غشاء تبادل یونی ساخته شود تا امکان استفاده بیابد. غشاءهای تبادل یونی، شکل رایج ساخت LMOها برای کاربردهای صنعتی هستند؛ کارایی بسیار خوب در بازیابی لیتیم، سطح ویژه زیاد و خصوصیات مکانیکی مناسب از جمله مزایای اینگونه غشاءها هستند. ساخت غشاءهای جاذب لیتیم چندسازه ای (کامپوزیتی) امروزه مورد توجه محققان قرار گرفته است (Orooji et al., 2022).

یکی از اولین جاذبهای لیتیم منگنز پایه با عمل آوری LiMn_2O_4 در محیط اسیدی بدست آمد که در آن تعداد Mn^{3+} و Mn^{4+} یکسان بود. در حین عمل آوری اسیدی تقریباً همه کاتیونهای لیتیم از ساختار بلوری خارج می شوند و جای آنها خالی می ماند و بدین ترتیب ساختار بلورین MnO_2 لاندای ایجاد می شود. فقط کاتیونهای کوچک و بدون آپوشی همچون Li^+ می توانند جای خالی مذکور را پر کنند. دخول لیتیم در ساختار بلورین $\lambda\text{-MnO}_2$ همزمان با احیاء Mn^{4+} به Mn^{3+} و آزاد شدن O_2 است (Safari et al., 2020):



در معادله فوق n که کوچکتر از ۱ می باشد تعداد مول لیتیم جذب شونده است و $(\square)$ ، $[\square]$ و $\square$ به ترتیب فضاهای چهاروجهی، هشت وجهی و فضاهای خالی هستند؛ در واقع جذب لیتیم طی معادله فوق در اثر درون نهی (Intercalation) لیتیم در ساختار بلوری رخ می دهد. واجذب لیتیم از ساختار بلورین جاذب مطابق با واکنش نشان داده شده در رابطه ۶-۲ انجام می گیرد که برون نهی (De-intercalation) نام دارد.



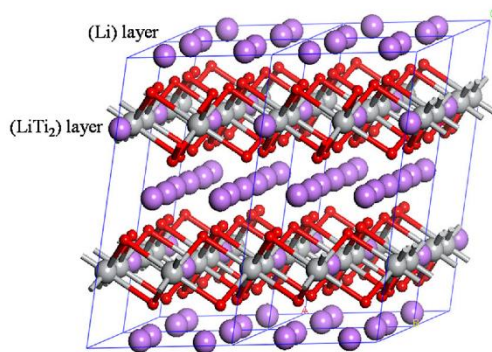
افزایش درجه اکسایش λ - MnO_2 به علت حذف شدن Mn^{3+} و تبدیل آن به Mn^{2+} در طی واکنش واجذب در محیط اسیدی رخ می‌دهد. از آنجایی که Mn^{2+} به راحتی در محیط اسید محلول می‌باشد، عملاً واکنش واجذب همراه با اضمحلال ساختارهای هشت‌وجهی منگنز است (Safari et al., 2020).

در حال حاضر چالشهای پیش رو در مسیر صنعتی سازی LMOها بدین شرح است که بین ظرفیت جذب نظری (آنچه با محاسبات تخمین زده می‌شود) و ظرفیت جذب واقعی تفاوت فاحشی وجود دارد که علت آن احتمالاً واجذب ناکامل کاتیون لیتیم در حین عملیات شستشوی جاذب باردار است. زیرا این پدیده نه تنها بخشی از ظرفیت جذب را اشغال می‌کند، بلکه منجر به بسته شدن منافذ نانومتری می‌شود و موجب غیر فعال شدن جاذب می‌گردد. مضافاً اینکه در حین شستشوی جاذب باردار در محیط اسیدی، همانگونه که تشریح شد، بخشی از جاذب حل می‌شود و ساختار هشت‌وجهی منگنز از بین می‌رود؛ این پدیده نه تنها خاصیت جذب جاذب را کاهش می‌دهد، بلکه موجب انتشار آلودگی منگنز در محیط زیست می‌گردد؛ تبدیل پودر جاذب LMO به شکل دانه‌ای (با استفاده از بسپارها) می‌تواند تاحدی از این مشکل بکاهد (Sun et al., 2021).

۲-۵-۲- جاذبهای لیتیم تیتانیم‌پایه (LTO)

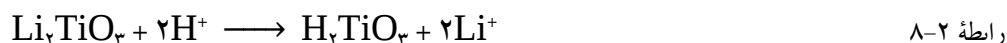
جاذبهای LTO بر اساس ساختار بلورین به دو دسته قابل تقسیم هستند؛ ساختار اسپینلی ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) و ساختار لایه‌ای (H_2TiO_2). LTO اسپینلی از پیش‌ماده $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ و LTO لایه‌ای از پیش‌ماده Li_2TiO_3 بدست می‌آیند (Orooji et al., 2022).

جاذبهای تیتانیم‌پایه اولین بار در سال ۱۹۸۹ میلادی با عمل‌آوری اسیدی Li_2TiO_3 بدست آمدند. این پیش‌ماده را می‌توان با واکنش حالت جامد (Solid state reaction) بین نمکهای لیتیم (مثلاً کربنات لیتیم) و TiO_2 و سپس متبلور کردن آن در دمای بالا انجام داد. در شبکه بلوری تک‌شیب (Monoclinic) تیتانات لیتیم، فضاهای هشت‌وجهی بین لایه‌هایی متشکل از هشت ضلعی‌های TiO_6 میزبان $\frac{2}{3}$ یونهای لیتیم هستند و $\frac{1}{3}$ یونهای لیتیم در لایه‌های هشت ضلعی TiO_6 واقع شده‌اند (شکل ۲-۲).



شکل ۲-۲: ساختار بلورین Li_7TiO_3

در حین عمل آوری اسیدی وقتی H^+ جایگزین Li^+ می شود (رابطه ۲-۸)، گروههای هیدروکسیل (OH) در فضاهای هشت وجهی ایجاد می شود که با H^+ واقع در هشت ضلعی های TiO_6 پیوند هیدروژنی برقرار می کند (Safari *et al.*, 2020).



مجموعه یونهای H^+ و اکسیژن (موجود در هشت ضلعی های TiO_6) در حکم یک اسید ضعیف عمل می کند و می تواند لیتیم را در یک واکنش تعادلی و برگشت پذیر جذب کند. ظرفیت جذب این تبادل یونی از دیدگاه نظری 140 mg/g می باشد اما حداکثر جذب در واقعیت 78 mg/g است که در غلظت لیتیم 2000 mg/l ، pH ۱۲ و دمای ۲۵ درجه سانتیگراد محقق می شود (Safari *et al.*, 2020).

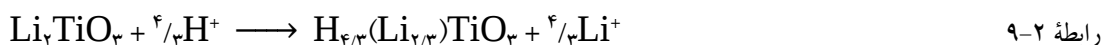
همانگونه که در ابتدای بخش اشاره شد، H_7TiO_3 یکی دیگر از LTOهاست که ساختار اسپینلی دارد و ظرفیت جذب لیتیم آن در قیاس با H_7TiO_3 بیشتر است و در چرخه های متوالی جذب و واجذب پایداری بیشتری دارد (Orooji *et al.*, 2022). اما پیش ماده آن با روشهای رایج واکنش حالت جامد قابل تولید نیست و مستلزم روشهای شیمی تر پیچیده و سپس متبلور کردن در دمای بالاست. به طور کلی، تولید جاذبهای LTO در قیاس با LMO آسانتر است ضمن اینکه هدرروی آن در محیط اسیدی ضعیف کمتر است. در دهه گذشته، جاذبهای LTO توجه محققان دانشگاهی را جلب کرده است؛ استخراج لیتیم از شورابه های دریاچه های نمک و همچنین از منابع غیر معمول همچون

محلول مادر باقیمانده از فرآیند بایر (در تولید آلومین از بوکسیت) و آب بدست آمده در حفاری چاههای نفت و گاز مورد تحقیق و پژوهش است (Safari et al., 2020).

هرچند عملکرد LTO ها در جذب کاتیون لیتیم از شورابه‌های پُرعیار قابل قیاس با LMO ها است اما در شورابه‌های کم‌عیار و در pH کمتر از ۱۰ قدرت جذب کمتری دارند. مسأله اینجاست که افزایش pH تا بالای ۱۰ (به منظور بهبود استخراج لیتیم)، هزینه اضافی به فرآیند تحمیل می‌کند زیرا هم نیاز به قلیا دارد و هم منجر به تولید رسوب (رسوبات هیدروکسید منیزیم) می‌شود و جاذب باردار با رسوبات مخلوط می‌شود. جداسازی کامل جاذب باردار از رسوبات هیدروکسید منیزیم بسیار دشوار است که این امر ممکن است توجیه اقتصادی طرح را به شدت دچار چالش کند.

افزودن برخی فلزات عنصری (یعنی با ظرفیت صفر) همچون آهن و مولیبدنیم به H_2TiO_3 یک نوع عمل‌آوری است که می‌تواند انتقالپذیری کاتیون Li^+ در داخل شبکه بلوری جاذب را افزایش دهد. هرچند جاذبهای LTO عمل‌آوری شده (بویژه با مولیبدنیم) قدرت و سرعت جذب نسبتاً بهتری دارند اما در حین واجذب لیتیم، فلز عنصری افزوده شده همراه با تیتانیم حل می‌شود (Safari et al., 2020)؛ در واقع عمل‌آوری جاذب LTO با فلز عنصری، نقطه قوت آن را (پایداری در حین واجذب در محیط اسیدی) از بین می‌برد. بطور کلی اثربخشی فلزافزایی به LTO نیاز به تحقیقات بیشتر دارد و فعلاً برای استخراج لیتیم از شورابه‌های کم‌عیار چشم‌انداز روشنی ندارد.

عمل‌آوری اسیدی Li_2TiO_3 در مقایسه با عمل‌آوری پیش‌ماده LMO آهسته‌تر رخ می‌دهد و دو مرحله دارد: در ابتدا $2/3$ لیتیم موجود در پیش‌ماده که با پیوندهای یونی در فضای هشت‌وجهی مابین لایه‌های TiO_6 جای گرفته‌اند با کاتیون H^+ جایگزین می‌شود؛ H^+ با پیوند اشتراکی (کووالانسی) در فضای مذکور مستقر می‌شود؛ مرحله اول واکنش سریع است حتی در اسیدهای ضعیف (رابطه ۲-۹).



در مرحله دوم، کاتیونهای Li^+ باقیمانده در لایه‌های حاوی TiO_6 که انرژی پیوند $Li-O$ در آنها بالاست شکسته می‌شود و جایگزینی Li^+ با H^+ کامل می‌شود (رابطه ۲-۱۰).

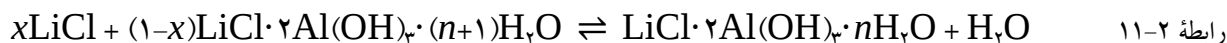


اگر اسیدیته محیط خیلی زیاد باشد، H_7TiO_3 دچار تبلور مجدد شده و آناتاز (TiO_2) غیر فعال ایجاد می شود که در ادامه تبدیل به روتیل می شود؛ این تغییر فاز ظرف مدت چند ساعت عمل آوری در اسید قوی (pH کمتر از ۱/۵) رخ می دهد و کاهش قدرت جذب را در پی دارد.

۳-۵-۲- جاذب نمک لیتیم آلومینیم پایه

می توان نمکهای لیتیم (کلرید، برمید و نیترات) را در ساختار بلورین گیسیت جای داد. اینکار با افزودن نمک لیتیم (به میزان بیش از نیاز قیاس سنجی) به دوغاب گیسیت-آب و سپس حرارت دهی تا دمای $90^\circ C$ به مدت ۶ ساعت به راحتی امکانپذیر است. پس از حذف کلرید لیتیم واکنش نداده طی عملیاتهایی صافکنی، شستشو و خشک کنی، ماده جدید بدست آمده $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ می باشد که ساختار بلورین لایه ای دارد و نمک لیتیم در آن درون نهی (intercalation) شده است (Besserguenev et al., 1997). به این ماده، کلرید هیدروکسید مضاعف لایه ای لیتیم آلومینیم^۱ گفته شده است و با نماد [Li-Al-Cl] LDH قابل نمایش است (Jayanthi et al., 2022).

جاذب نمک آلومینیم پایه در واقع همان [Li-Al-Cl] LDH است که بواسطه از دست دادن بخشی از LiCl درون نهاده، دچار یک بی نظمی ناشی از کمبود LiCl شده است. با این وصف، فرمول شیمیایی جاذب نمک آلومینیم-پایه $(1-x)LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot (n+1)H_2O$ است که کلرید لیتیم را طبق رابطه ۲-۱۱ جذب می کند (Sun et al., 2021):



جاذب نمک آلومینیم پایه نسبت به Li^+ خاصیت جذب انتخابی دارد؛ کاتیون لیتیم می تواند وارد شبکه $Al(OH)_3$ شده و حفرات ۸ وجهی را اشغال کند اما کاتیونهای عناصر قلیائی بزرگتر و همچنین کاتیونهای قلیائی خاکی به دلیل ممانعت فضایی [ناشی از اتصال مولکولهای آب به آنها] توانایی ورود به شبکه را ندارند. هرچند شعاع یونی Mg^{2+} (۷۲pm) تقریباً مشابه Li^+ (۷۶pm) است اما کاتیون منیزیم به راحتی با مولکولهای آب آمیزه می سازد و آمیزه های $[Mg(H_2O)_6]^{2+}$ ایجاد می کند که شعاع یونی آن خیلی بیشتر است (۴۲۸pm)؛ بر خلاف Li^+ که فقط آبیوشی می شود (با شعاع ۳۸۲pm). در واقع انرژی آزاد آبیوشی کاتیون لیتیم ۵۱۵ kJ/mol است که بسیار کمتر انرژی آزاد آبیوشی

1. Lithium aluminum chloride layered double hydroxide; [Li-Al-Cl] LDH

Mg^{2+} (۱۹۲۲ kJ/mol) می‌باشد. بر همین اساس در حین جذب، مولکولهای آب راحت‌تر از کاتیونهای Li^+ جدا می‌شوند و بدین ترتیب شرایط جذب انتخابی برای کاتیون Li^+ فراهم می‌شود (Sun et al., 2021).

جاذب نمک آلومینیم‌پایه که ساختار لایه‌ای دارد میتواند لیتیم را از یک محلول غلیظ کلریدی بطور انتخابی جذب کند و تبدیل به $[Li-Al-Cl]$ LDH شود. به عبارت دیگر، خاصیت جذب جاذب مورد نظر مبتنی بر قابلیت آزادسازی بخشی از $LiCl$ در یک محیط آبی رقیق (تا ۴۰ درصد) و همچنین جبران $LiCl$ آزاد شده از طریق جذب $LiCl$ از یک محیط غلیظ است. به آزادسازی $LiCl$ از ساختار $[Li-Al-Cl]$ LDH برون‌نهی (deintercalation) و به جبران $LiCl$ آزاد شده که بواسطه جذب $LiCl$ از یک محیط غلیظ صورت می‌گیرد درون‌نهی (intercalation) گفته می‌شود (Ryabtsev et al., 2002).

مشخصه برجسته این جاذب، انتخابگری منحصر بفرد آن است؛ بجز لیتیم هیچ عنصر دیگری نمی‌تواند جای خالی لیتیم برون‌نهاده را در ساختار جاذب اشغال کند. البته باید توجه داشت که اگر دمای محیط در عملیات واجذب از حدود ۵۰ تا ۶۰ درجه سانتیگراد تجاوز کند، جاذب از نظر شیمیایی ناپایدار شده و دچار تجزیه جزئی می‌گردد و طبیعتاً کارایی آن کاهش می‌یابد (Ryabtsev et al., 2002).

جاذب نمک آلومینیم‌پایه می‌تواند برای استخراج لیتیم از شورابه‌های با Mg/Li بالا مفید واقع شود و ظرفیت جذب آن تقریباً ۷-۸ mgLi/g است؛ حتی در مواردی که غلظت منیزیم زیاد باشد (Kotsupalo et al., 2013). جاذب نمک آلومینیم‌پایه بگونه‌ای است که با افزایش غلظت کلرید منیزیم در شورابه (حتی تا ۵۰۰ g/l)، ظرفیت جذب لیتیم نه تنها کم نمی‌شود بلکه ممکن است تا ۴ برابر افزایش یابد (Jiang et al., 2020)؛ این امر حاکی از سازگاری جاذب نمک آلومینیم‌پایه در استخراج لیتیم از شورابه‌های با Mg/Li بالا است. اساساً کارآمدترین عملیات جذب در pH خنثی قابل حصول است (Jiang et al., 2020) ضمن اینکه وجود بُر در شورابه، موجب کاهش کارایی جذب می‌شود (Kotsupalo et al., 2013; Zhang et al., 2019).

این جاذب را می‌توان به شکل دانه‌ای تولید کرد که این امر امکان استفاده از ستونهای ضربانی هینگ (Pulse higgins columns) را در عملیات جذب فراهم می‌آورد. جاذب نمک آلومینیم‌پایه را می‌توان بارها و بارها در چرخه جذب-واجذب استفاده کرد و از شورابه‌های طبیعی (و حتی پسابهای کلریدی) با بازیابی بالا (۹۳ تا ۹۶

درصد) لیتیم استخراج کرد و به یک محلول کلرید لیتیم نسبتاً خالص با غلظت ۵-۷ g/l رسید (Isupov et al., 1999). نکته مهم دیگر اینکه در سلسله عملیات جذب، شست و شو و واجذب نیازی به مواد شیمیایی نیست و طبیعتاً پسماند تولید نمی شود. در حال حاضر جاذب نمک آلومینیم پایه تنها جاذبی است که در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است (Sun et al., 2021). بطور کلی، هزینه کم، انطباق پذیری با محیط زیست و سهولت بازتولید جاذب نمک آلومینیم پایه از مزایای این روش محسوب می شود (Li et al., 2018).

به منظور تولید جاذب آلومینیم پایه، ابتدا باید LDH [Li-Al-Cl] ساخته شود و برای این کار، می توان نمک LiCl را با $Al(OH)_3$ به نسبت مولی برابر مخلوط کرد و با افزودن اندکی آب، آن را بشکل دانه ای درآورد و سپس آن را خشک کرد^۱ (Garrett, 2004). می توان با PVC به میزان ۷ تا ۸ درصد وزنی، ذرات جاذب را به شکل حبه ای درآورد؛ حبه ها باید خرد شوند تا به صورت دانه ای تبدیل شوند و در ستونهای جذب مورد استفاده قرار گیرند. مشخص شده است ابعاد بهینه دانه ها، ۱ تا ۲ میلیمتر است و می توان به بازیابی لیتیم بالای ۹۰٪ رسید (Garrett, 2004).

استفاده تجاری از جاذب لیتیم آلومینیم پایه در سال ۱۹۹۷ در دریاچه نمک هامبر موئرتو (Hombre Muerto) آرژانتین شروع شد. شورابه دریاچه نمک مذکور که اشیاء از کلرید سدیم است و غلظت لیتیم آن 600 mg/l می باشد، وارد سلسله ستونهای جذب حاوی جاذب نمک لیتیم آلومینیم پایه می شود و در یک عملیات جذب جریان متقابل (counter-current) لیتیم از شورابه جدا می شود. ستونها پس از اشیاء جاذب از کلرید لیتیم (اتمام جذب) به بخش شست و شو منتقل می شوند. عملیات شستشو با آب انجام می شود و طی آن در اثر واجذب کلرید لیتیم، محلول نسبتاً خالصی از کلرید لیتیم با غلظت وزنی حدود ۱ درصد بدست می آید که باید برای رسیدن به غلظت مطلوب، به استخرهای تبخیری فرستاده شود. پس از اتمام عملیات واجذب، ستونها با محلول NaCl اشیاء (که شاید حاوی مقداری لیتیم باشد) آماده سازی می شوند و سپس در سلسله ستونهای جذب جریان متقابل قرار می گیرند. ادعا شده است استفاده از جاذب نمک لیتیم آلومینیم پایه در کارآزمایی صنعتی استحصال لیتیم، عملکرد خیلی خوبی داشته است و منجر به کاهش ۲۰ درصدی هزینه تولید (در قیاس با روش رایج) شده است (Garrett, 2004).

۱. هر چند این توضیحات ارائه شده توسط «گارت» مفید هستند اما کافی نیست؛ قطعاً تولید LDH [Li-Al-Cl] به خشک کردن دانه ها ختم نمی شود.

به منظور رسیدن به محصولی نسبتاً خالص، ستونها پس از اتمام عملیات جذب، باید به خوبی زهکشی شوند تا شورابه کاملاً از ستون خارج شود. می‌توان شورابه را با افزودن آب به ستون شست؛ هرچند این کار منجر به هدر روی ۲۰ درصدی لیتیم می‌شود اما می‌توان محلول حاصل از شستشو را مجدداً با ستونهای جذب فرآوری کرد و لیتیم را بازیافت کرد. در این کار آزمایشی صنعتی، راجع به کاهش کارایی جاذب پس از جذب و واجدبهای متوالی و همچنین در خصوص مقدار ناخالصیهای باقیمانده در محصول، مطلبی منتشر شد (Garrett, 2004). لازم به ذکر است نسبت منیزیم به لیتیم در شورابه دریاچه نمک هامبر موثر تو چندان زیاد نیست و به طور متوسط ۱۰/۲ می‌باشد^۱ و فرآوری آن با روش رایج از دیدگاه فنی و اقتصادی توجیه‌پذیر است. تحقیقات انجام شده در شورابه‌های با نسبت Mg/Li بالای ۷۷ که سرشار از یون کلسیم بودند نشان می‌دهد هرچند مقدار جذب به حدود $2/4 \text{ mgLi/g}$ کاهش می‌یابد اما امکان بازیابی ۹۰ درصدی لیتیم از شورابه وجود خواهد داشت (Ryabtsev et al., 2002).

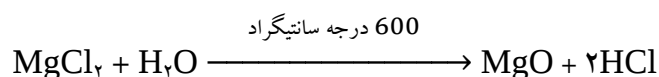
بعدها شرکت آمریکایی سیمبل اینک (Simbol Inc) یک سامانه ستونی (پُر شده با جاذب آلومینیم پایه) برای جذب لیتیم از شورابه‌های زمین گرمایی دریاچه سالتون (Salton Sea) در ایالت کالیفرنیا راه اندازی کرد. غلظت لیتیم در شورابه زمین گرمایی مذکور 250 mg/l و غلظت سدیم، پتاسیم و کلسیم در آن به ترتیب ۶۳۰۰۰، ۲۰۱۰۰ و ۳۳۰۰۰ پی‌پی‌ام بود. شرکت سیمبل اینک $[Li-Al-Cl] \text{ LDH}$ را بگونه تولید کرد که نسبت مولی Al/Li در آن ۲ بود تا بدین ترتیب ظرفیت جذب/واجذب عامل جذب، بیشینه باشد.

اخیراً به منظور بررسی کیفیت محصول فرآیند مبتنی بر $[Li-Al-Cl] \text{ LDH}$ ، از کربنات لیتیم استحصال شده با فرآیند مذکور، الکترودهای LTO با فرمول شیمیایی $Li_4Ti_5O_{12}$ ساخته شد که با موفقیت در باتریهای LIB مورد استفاده قرار گرفت. البته استفاده صنعتی از جاذب لیتیم آلومینیم پایه مستلزم مطالعات تفصیلی در زمینه منحنی‌های ایزوترم است (Li et al., 2018).

1. <https://www.lithiumsouth.com/posts/agreement-to-acquire-teh-hombre-muerto-north-lithium-project-adjacent-to-lithium-production/>

۶-۲) تکلیس

شورابه اغلب دریاچه‌های نمک چین از نوع سولفات منیزیم هستند و نسبت وزنی Mg/Li در حدود ۵۰ می‌باشد و در بعضی موارد تا ۵۰۰ می‌رسد. یکی از روشهای استخراج لیتیم از چنین شورابه‌هایی، آبکافت کلرید منیزیم است؛ بدین ترتیب که شورابه غنی باقیمانده از استخرهای تبخیر که حاوی منیزیم (و همچنین لیتیم) قابل توجهی است در کوره‌های افشانه‌ای (Spray roaster) تا دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شود تا تمامی آب موجود در شورابه تبخیر شود. در حین تبخیر، کلرید منیزیم در اثر آبکافت حرارتی^۱ به اکسید منیزیم تبدیل می‌شود:



جامد بازممانده از آبکافت حرارتی، حاوی MgO، CaCl₂ و کلرید فلزات قلیائی است که همگی بغیر از MgO در آب انحلالپذیرند. لذا طی یک مرحله حل‌سازی با آب، می‌توان کلرید لیتیم را از اکسید منیزیم جدا کرد و به یک محلول نسبتاً غلیظ از LiCl دست یافت.

روش تکلیس در مقیاس شبه صنعتی (Pilot) با ظرفیت سالانه ۱۰۰۰۰ تن کربنات لیتیم در دریاچه نمک تایجینار شرقی (East Taijinar salt lake) واقع در کشور چین اجرا شد اما به دلیل هزینه انرژی زیاد، انتشار اسید و آلودگی هوای ناشی از آن و همچنین خوردگی شدید تجهیزات امکان تجاری سازی نیافت (Song et al., 2017).

^۱ فرهنگستان زبان و ادب فارسی واژه «آبکافت» را به عنوان معادل Hydrolysis برگزیده است. بنابراین می‌توان Pyrohydrolysis را آبکافت حرارتی ترجمه کرد.

فصل ۳:

نمونه‌برداری، عیارسنجی و انتخاب مناسبترین روش فرآوری شورابه دریاچه نمک قم

۱-۳) نمونه‌برداری

طی بررسی‌هایی که انجام گرفت، مشخص شد در حال حاضر شرکت توسعه و تجهیز معادن امداد در دریاچه نمک فعالیتهای اکتشاف انجام داده است و مجوز بهره‌برداری از دریاچه نمک را نیز دریافت کرده است و در حال انجام مطالعات شبه صنعتی در زمینه استحصال اکسید منیزیم می‌باشد.

موضوع طرح حاضر با دست‌اندرکاران شرکت مزبور در میان گذاشته شد و ایشان با نمونه‌برداری موافقت کردند. در تاریخ ۲۹ اردیبهشت ۱۴۰۱ با مساعدت و همراهی نیروهای آن شرکت، ابزار نمونه‌برداری متشکل از پمپ، موتور برق و شلنگ فراهم گردید و نمونه‌برداری انجام گرفت. نمونه‌ها از چاه‌هایی که تقریباً در وسط حوزه نمکی واقع بود گرفته شدند و بوسیله یک پیکان وانت به پژوهشکده فرآوری مواد معدنی منتقل شدند (شکلهای ۳-۱ تا ۳-۷).



شکل ۳-۱: چاه‌های واقع در وسط حوزه نمکی



شکل ۳-۲: چاه، پمپ، موتور برق و شلنگ در محل نمونه‌برداری



شکل ۳-۳: پمپ در حال آماده‌سازی



شکل ۳-۴: شستن گالنها با شورابه قبل از نمونه‌برداری



۳-۵: شستشوی مجدد گالنها با شورابه و پر کردن آنها



شکل ۳-۶: پر کردن گالنها از شورابه



شکل ۳-۷: اتمام نمونه‌برداری و گالنه‌های آماده حمل به پژوهشکده فرآوری مواد معدنی

۲-۳) عیارسنجی

۲۱ گالن نمونه از دریاچه نمک به پژوهشکده آورده شد. از هر گالن یک لیتر شورابه برداشته شد و در یک ظرف باهم مخلوط گردید تا یک نمونه معرف برای عیارسنجی مهیا شود. نمونه به آزمایشگاه زرازا ارسال شد که نتیجه آن به شرح جدول ۱-۳ است؛ اغلب عناصری که غلظتشان کمتر از حد تشخیص بود، در جدول ۱-۳ نیامده است.

جدول ۱-۳: مشخصات شیمیایی شورابه دریاچه نمک قم

قلیائیهها (mg/l)	قلیائی خاکیهها (mg/l)	غیر فلزات (mg/l)	عناصر دیگر (mg/l)
لیتیم ۵۹/۴۱	بریلیم <۰/۰۵	بُرمد ۶۰	آهن ۰/۸۶
سدیم ۴۰۹۳۹	منیزیم ۱۱۳۸۵	بُر ۵۶/۲	آلومینیم ۰/۲۳
پتاسیم ۲۸۷۶	کلسیم ۱۴۳	گوگرد ۵۸۵۴	منگنز ۰/۱۸
روبیدیم <۰/۰۵	استرانسیم ۳/۱۳	سیلیسیم ۰/۳۱	روی ۰/۰۹
	باریم <۰/۰۵	فسفر <۰/۰۵	اورانیم ۰/۷۸

۳-۳) انتخاب مناسبترین روش

مشاهده می شود که اولاً غلظت لیتیم کمتر از 200 mg/l است؛ در واقع عیار لیتیم در شورابه دریاچه نمک قم کمتر از حد معمول ذخایر شورابه ای دنیا است.

از طرف دیگر غلظت منیزیم بسیار قابل ملاحظه است و در حدود ۱۱ گرم بر لیتر است و نسبت وزنی Mg/Li در شورابه مورد بحث ۱۹۱ است که خیلی بالاست؛ در واقع، شورابه دریاچه نمک قم یک ذخیره منیزیم خوب به شمار می رود و بهره برداری اقتصادی از آن در درجه اول منوط به استحصال بهینه اکسید منیزیم به شکلهای MgO ، Mg(OH)_2 یا MgCO_3 است.

غلظت پتاسیم در شورابه خور و بیابانک $1/35 \text{ g/l}$ است (کارگراضی و همکاران، ۱۳۹۸) و غلظت پتاسیم در شورابه دریاچه نمک قم به مراتب بیشتر است و به $2/88 \text{ g/l}$ بالغ می شود. بنابراین به موازات اکسید منیزیم باید استحصال پتاس نیز مورد توجه قرار گیرد.

همچنین غلظت گوگرد در شورابه دریاچه نمک قم $5/85 \text{ g/l}$ است که نشان دهنده $17/5 \text{ g/l}$ یون سولفات در آن است. بنابراین اگر برای استحصال منیزیم از روند رایج (افزودن CaO) استفاده شود، به ازاء هر لیتر شورابه، $18/88$ گرم MgO و $24/83$ گرم سولفات کلسیم رسوب خواهد کرد لذا عیار MgO در رسوب (بدون احتساب آب موجود در آن) ۴۳ درصد خواهد بود که بسیار پایین تر از حد مطلوب (۹۶ درصد) است مضافاً اینکه مقدار قابل توجهی از لیتیم جذب رسوبات کم عیار و بی ارزش می شود و هدر می رود. با این وصف استحصال بهینه منیزیم با روش رایج ممکن نیست.

یک نکته جالب توجه در شورابه دریاچه نمک قم، غلظت اندک کلسیم (143 mg/l) است؛ نسبت وزنی Mg/Ca بالغ بر $79/6$ است که و نشان می دهد که می توان به محصولی (MgO) با خلوص ۹۸٪ رسید مشروط بر اینکه از CaO برای ترسیب منیزیم استفاده نشود.

بطور خلاصه، استحصال لیتیم از شورابه دریاچه قم به دلیل عیار کم و همچنین نسبت وزنی Mg/Li بالا بسیار دشوار است ضمن اینکه به دلیل حضور آنیون سولفات، استحصال اکسید منیزیم خالص با روش رایج ممکن نیست؛ حضور منیزیم مزاحم استحصال لیتیم است و حضور آنیون سولفات مزاحم استحصال MgO برای فرآوری شورابه دریاچه نمک قم می توان سه روش زیر را مطرح کرد:

- با توجه به عیار کم لیتیم در شورابه از روش هم رسوبی لیتیم با هیدروکسید آلومینیم مطابق با آنچه که در بخش ۳-۴-۲ تشریح گردید استفاده شود و سپس با افزودن کربنات سدیم به شورابه، هیدروکسید منیزیم خالص و ارزشمند رسوب داده شود.

- با تبخیر شورابه غلظ لیتیم را تا 200 mg/l افزایش داد و از جاذب آلومینیم پایه برای استخراج لیتیم بهره جست. همانگونه که در بخش ۲-۵-۳ تشریح گردید در این روش غلظت بالای منیزیم هیچ مشکلی در جذب لیتیم

ایجاد نخواهد کرد. در مرحله بعد با افزودن کربنات سدیم به شورابه، هیدروکسید منیزیم خالص و ارزشمند رسوب داده شود.

- ترسیب همزمان منیزیم و لیتیم از شورابه با کربنات / هیدروکسید سدیم و سپس شستشوی رسوب به منظور جداسازی لیتیم از رسوبات منیزیم دار

حضور آنیون سولفات ممکن در هر سه حالت چالش را شود البته راجع به این چالش احتمالی چیزی در مقالات گزارش نشده است اما باید در انجام آزمایشها به آن توجه شود.

فهرست منابع و مآخذ

- Besserguenev, A.V., Fogg, A.M., Francis, R.J., Price, S.J., O'hare, D., Isupov, V.P. and Tolochko, B.P., 1997. Synthesis and Structure of the Gibbsite Intercalation Compounds $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{X}$ {X= Cl, Br, NO_3 } and $[\text{LiAl}_2(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ Using Synchrotron X-ray and Neutron Powder Diffraction. *Chemistry of Materials*, 9(1), pp.241-247.
- Flexer, V., Baspineiro, C.F. and Galli, C.I., 2018. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of the Total Environment*, 639, pp.1188-1204.
- Gao, D., Guo, Y., Yu, X., Wang, S. and Deng, T., 2016. Extracting lithium from the high concentration ratio of magnesium and lithium brine using imidazolium-based ionic liquids with varying alkyl chain lengths. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 49(2), pp.104-110.
- Gao, D., Yu, X., Guo, Y., Wang, S., Liu, M., Deng, T., Chen, Y. and Belzile, N., 2015. Extraction of lithium from salt lake brine with triisobutyl phosphate in ionic liquid and kerosene. *Chemical Research in Chinese Universities*, 31(4), pp.621-626.
- Garrett, D.E., 2004. *Handbook of lithium and natural calcium chloride*. Elsevier.
- Hamzaoui, A.H., Hammi, H. and M'nif, A., 2007. Operating conditions for lithium recovery from natural brines. *Russian journal of inorganic chemistry*, 52(12), pp.1859-1863.
- Heidari, N. and Momeni, P., 2017. Selective adsorption of lithium ions from Urmia Lake onto aluminum hydroxide. *Environmental Earth Sciences*, 76(16), pp.1-8.
- Isupov, V.P., Kotsupalo, N.P., Nemudry, A.P. and Menzeres, L.T., 1999. Aluminium hydroxide as selective sorbent of lithium salts from brines and technical solutions. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 120, pp.621-652.
- Jayanthi, K., Neilsen, G., Rosen, P.F., Andersen, C.I., Dickson, M.S., Evans, S.F., Paranthaman, M.P., Woodfield, B.F. and Navrotsky, A., 2022. Cryogenic heat capacity measurements and thermodynamic analysis of lithium aluminum layered double hydroxides (LDHs) with intercalated chloride. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, 107(4), pp.709-715.

- Jiang, H., Yang, Y., Sun, S. and Yu, J., 2020. Adsorption of lithium ions on lithium- aluminum hydroxides: Equilibrium and kinetics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(2), pp.544-555.
- Kotsupalo, N.P., Ryabtsev, A.D., Poroshina, I.A., Kurakov, A.A., Mamylova, E.V., Menzheres, L.T. and Korchagin, M.A., 2013. Effect of structure on the sorption properties of chlorine-containing form of double aluminum lithium hydroxide. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 86(4), pp.482-487.
- Li, L., Deshmane, V.G., Paranthaman, M.P., Bhawe, R.R., Moyer, B.A. and Harrison, S., 2018. Lithium recovery from aqueous resources and batteries: A brief review. *Johnson Matthey Technology Review*, 62(2).
- Meshram, P., Pandey, B.D. and Mankhand, T.R., 2014. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, pp.192-208.
- Orooji, Y., Nezafat, Z., Nasrollahzadeh, M., Shafiei, N., Afsari, M., Pakzad, K. and Razmjou, A., 2022. Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies. *Desalination*, 529, p.115624.
- Ryabtsev, A.D., Menzheres, L.T. and Ten, A.V., 2002. Sorption of lithium from brine onto granular $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{mH}_2\text{O}$ sorbent under dynamic conditions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75(7), pp.1069-1074.
- Safari, S., Lottermoser, B.G. and Alessi, D.S., 2020. Metal oxide sorbents for the sustainable recovery of lithium from unconventional resources. *Applied Materials Today*, 19, p.100638.
- Song, J.F., Nghiem, L.D., Li, X.M. and He, T., 2017. Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges, and future outlook. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(4), pp.593-597.
- Stringfellow, W.T. and Dobson, P.F., 2021, February. Technology for lithium extraction in the context of hybrid geothermal power. In *46th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University*.
- Sun, Y., Wang, Q., Wang, Y., Yun, R. and Xiang, X., 2021. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine. *Separation and Purification Technology*, 256, p.117807.

- Tabelin, C.B., Dallas, J., Casanova, S., Pelech, T., Bournival, G., Saydam, S. and Canbulat, I., 2021. Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives. *Minerals Engineering*, 163, p.106743.
- Vikström, H., Davidsson, S. and Höök, M., 2013. Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy*, 110, pp.252-266.
- Xu, P., Hong, J., Qian, X., Xu, Z., Xia, H., Tao, X., Xu, Z. and Ni, Q.Q., 2021. Materials for lithium recovery from salt lake brine. *Journal of Materials Science*, 56(1), pp.16-63.
- Yanagase, K., Yoshinaga, T., Kawano, K. and Matsuoka, T., 1983. The recovery of lithium from geothermal water in the Hatchobaru area of Kyushu, Japan. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56(8), pp.2490-2498.
- Yokoyama, T., Ueda, A., Kato, K., Mogi, K. and Matsuo, S., 2002. A study of the alumina-silica gel adsorbent for the removal of silicic acid from geothermal water: increase in adsorption capacity of the adsorbent due to formation of amorphous aluminosilicate by adsorption of silicic acid. *Journal of colloid and interface science*, 252(1), pp.1-5.
- Yoshinaga, T., Kawano, K. and Imoto, H., 1986. Basic study on lithium recovery from lithium containing solution. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 59(4), pp.1207-1213.
- Zhang, Y., Hu, Y., Wang, L. and Sun, W., 2019. Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches. *Minerals Engineering*, 139, p.105868.
- Zhu, W., Jia, Y., Zhang, Q., Sun, J., Jing, Y. and Li, J., 2019. The effect of ionic liquids as co-extractant with crown ether for the extraction of lithium in dichloromethane-water system. *Journal of Molecular Liquids*, 285, pp.75-83.
- مریم کارگر راضی، هادی محمد قربانی، بزرگمهر مداح و ون تری لانگ، ۱۳۹۸. بازیابی و جداسازی کلسیم و منیزیم از شورابه پتاس خور-بیابانک اصفهان. نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۸(۴)، ص ۲۲۵-۲۳۲.