



# استخراج لیتیم از شورابه ها

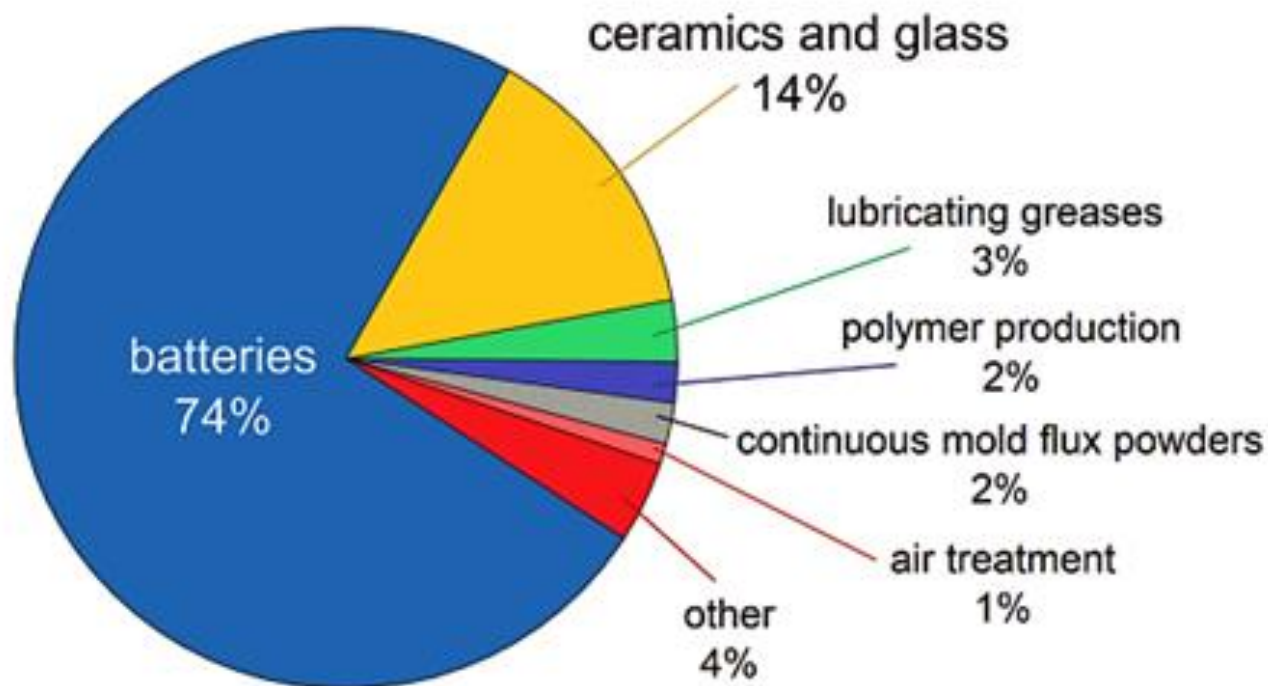


## مقدمه

- لیتیوم، با عدد اتمی ۳ و نماد **Li**، اولین عنصر از گروه فلزات قلیایی می باشد و برای اولین بار در سال ۱۸۱۷ توسط جان آگوست آرفدسون کشف شد.
- این عنصر با چگالی ۰.۵۳ گرم بر سانتی متر مکعب ، به عنوان سبک ترین عنصر فلزی در طبیعت به شمار می رود؛ همچنین به علت واکنش پذیری بالا با آب و هوا در زیر نفت نگهداری می شود.
- لیتیوم کاربردهای گسترده ای دارد که مهم ترین آن ها تولید انرژی می باشد و بطور گسترده در جامعه مدرن استفاده می شود



# کاربردهای لیتیم



جدول ۱-۱. بازار جهانی مصرف

لیتیم در زمینه های مختلف

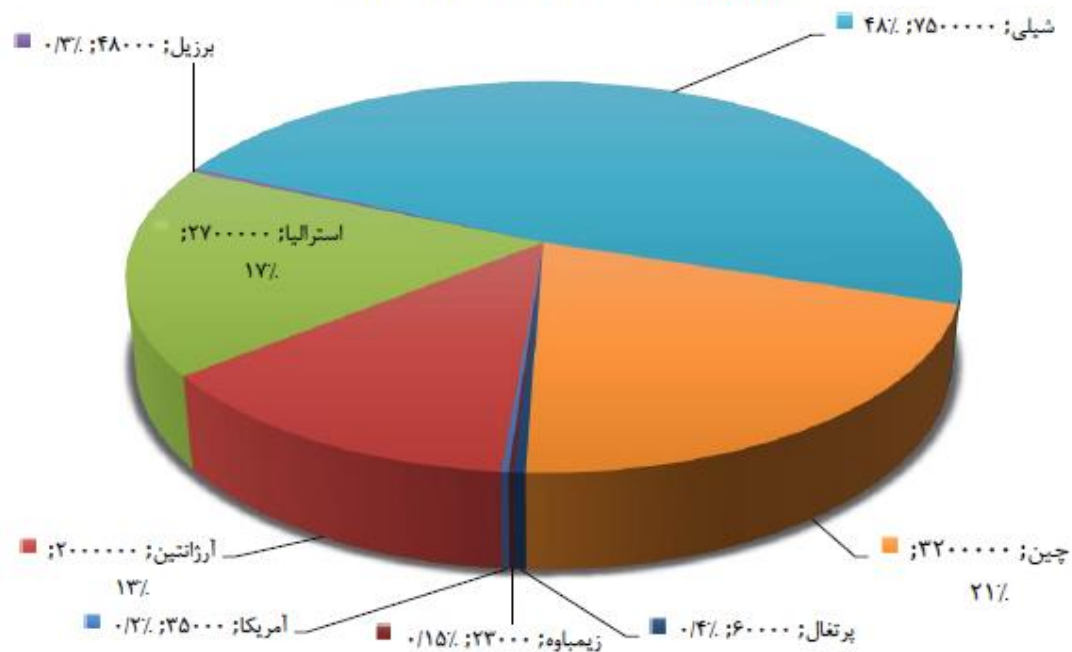
## • منابع لیتیم

- لیتیم به لحاظ فراوانی، بیست و پنجمین عنصر بر روی پوسته ی زمین است. منابع لیتیم بر روی زمین به طور گسترده پراکنده شده است که سنگ های معدنی و شورابه ها دو منبع برجسته از آن ها هستند.



# منابع لیتیم در جهان

نمودار ۱۱. منابع قابل برداشت لیتیم در دنیا (برحسب تن) براساس آخرین گزارش منتشر شده از سازمان زمین‌شناسی آمریکا در سال ۲۰۱۸



# منابع لیتیوم در منابع آبی

- غلظت تخمینی لیتیم موجود در منابع آبی به صورت زیر است .
  - رودخانه ها، بین ۱-۱۰ میکروگرم بر لیتر
  - رودخانه های بزرگ، ۴۰ میکروگرم بر لیتر
  - شورابه ها، ۵۰-۱۰۰۰ میکروگرم بر لیتر



# منابع مهم لیتیم شورآبه ای در جهان

منابع شورابه‌ای به‌صورت کلی حدود ۵۸ درصد کل ذخایر لیتیم دنیا را تشکیل می‌دهند که از این مقدار ۵۳ درصد متعلق به ذخایر موجود در دریاچه‌های نمک، ۳ درصد میادین نفتی و ۲ درصد منابع زمین‌گرمایی است. آرژانتین، شیلی و بولیوی سه کشوری هستند که بیشترین مقادیر ذخیره لیتیم به‌صورت شورابه در دریاچه‌های نمک<sup>۴</sup> را در منطقه‌ای موسوم به مثلث لیتیم دارا می‌باشند (۷۸ درصد کل منابع شورابه‌ای در دنیا) و پس از آن چین و آمریکا از جمله تولیدکنندگان لیتیم از منابع شورابه‌ای هستند.

شکل ۴. منطقه موسوم به مثلث لیتیم در مرز بین سه کشور شیلی، آرژانتین و بولیوی





## ترکیب لیتیم و عناصر دیگر در شورابه ها

- ترکیب لیتیوم در شورابه های طبیعی حاوی آن، عمدتاً به صورت کلریدی است و عناصر مختلف دیگری نظیر منیزیم، سدیم، کلسیم و پتاسیم در کنار آن حضور دارند.
- با توجه به این موضوع استخراج لیتیوم از شورابه ها از جنبه‌ی اقتصادی، نه تنها به غلظت لیتیوم موجود در آن بلکه به غلظت سایر یون های همراه آن به خصوص منیزیم و کلسیم نیز وابسته است



# منابع لیتیم در ایران

- شورآبه‌های قم، اصفهان و سمنان، دریاچه ارومیه و نیز دریاچه‌های چهارمحال بختیاری دارای ذخایری از این عنصر هستند.
- اخیراً نیز معدنی در همدان یافت شده است که حاوی لیتیوم است. این معدن دارای ۱۵ تا ۲۳ هزار تن لیتیوم خالص است. این در حالی است که کشورهایی مانند شیلی، استرالیا و آرژانتین دارای میلیون‌ها تن لیتیوم خالص هستند.
- شورابه قم دارای وسعت ۲ هزار و ۳۰۰ کیلومتر مربع است و شورابه‌های آن حاوی عنصر لیتیوم هستند. (مهم ترین شورابه ایران)



# هشدار و خطرات استفاده از لیتیم

- لیتیم همانند فلزات قلیایی دیگر در حالت خالص، شدیداً آتش زا بوده و در معرض هوا و مخصوصاً آب تا حدی انفجاری است.
- این فلز همچین خورنده بوده، لذا باید توجه خاص داشت و از تماس آن با پوست بدن اجتناب کرد.
- در صورت ذخیره، باید آن را در هیدروکربن مایع مانند نفت نگهداری نمود.
- لیتیم، هیچ گونه نقش بیولوژیکی نداشته، تا حدی سمی محسوب می شود.



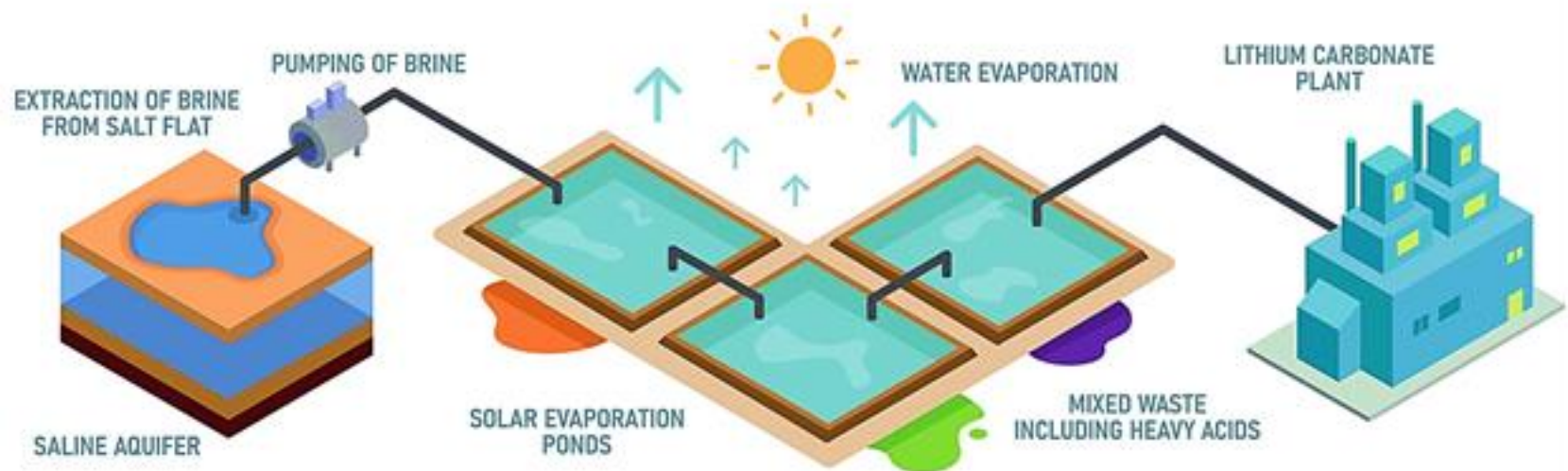
- روش های مختلفی برای استخراج لیتیوم از منابع آبی وجود دارد که مهم ترین آنها عبارتند از:
  - فرایند تبخیر
  - فرایند استخراج حلالی
  - ترسیب
  - جذب سطحی



# فرایند تبخیر

- این فرایند که به آن تبخیر خورشیدی هم گفته می‌شود، تا کنون به طور گسترده برای تولید لیتیوم از آب نمک استفاده شده است و برای مناطقی با آب و هوای خشک مناسب است.
- به طور کلی، روش تبخیر یک روش کارآمد اما طولانی است که بین چندین ماه تا چند سال طول می‌کشد.
- در این روش، آب نمک‌هایی که به طور ایده آل حاوی منیزیم کم (نسبت جرم منیزیم به لیتیوم  $> 6$ ) هستند برای تبخیر خورشیدی به حوضچه‌هایی پهن و عریض (به وسعت چند صد هکتار) با دیواره‌های کوتاه پمپ می‌شوند تا عملیات تبخیر آب توسط خورشید و باد، و به دنبال آن تغلیظ لیتیوم صورت بگیرد.
- این تبخیر تا جایی ادامه می‌یابد که غلظتی در حدود ۶۰۰۰ میلی گرم بر لیتر حاصل شود. پس از آن آب نمک به یک کارخانه جهت بازیابی یون لیتیوم پمپ می‌شود





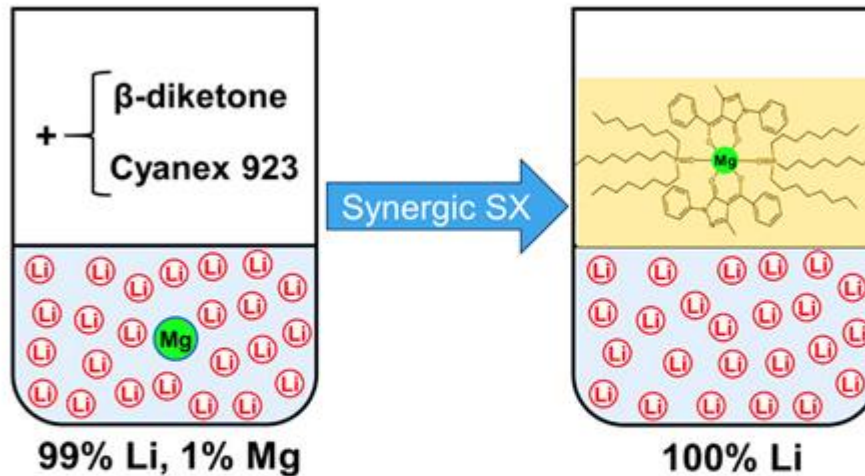
شکل ۱-۱. شماتیک از استخراج لیتیم از آب شور به روش تبخیر خورشیدی.

- اگرچه فناوری تبخیر با بهره برداری از شرایط آب و هوایی بسیار مقرون به صرفه است. اما معاینی هم دارد و آنقدرها هم که به نظر میرسد ساده نیست. این روش تبخیری زمان بر است و به دلیل تغییرات قابل توجه در آب و هوا در همه مکان های جغرافیایی قابل اجرا نیست.
- علاوه بر این، کارایی این روش به شدت به ترکیب آب نمک بستگی دارد که از مکانی به مکان دیگر بسیار متفاوت است. وجود یون ها در غلظت بالاتر ممکن است باعث رسوب همزمان آن ها شود که روند بازیابی لیتیم را پیچیده تر می کند؛ برای مثال، یون های  $Mg^{2+}$  دارای شیمی بسیار مشابهی با یون های  $Li^{+}$  هستند و میتوانند به صورت کربنات منیزیم همراه با کربنات لیتیم رسوب کنند که بازیابی بیشتر نمک های لیتیم موردنظر را پیچیده می کند.
- از طرفی استفاده ترکیبی از تبخیر خورشیدی و باد یکی از عوامل اصلی است که میتواند هزینه این نوع عملیات را کاهش دهد



# فرایند استخراج حلالی

- در این روش، ابتدا یک حلال مناسب انتخاب می‌شود که قادر به تعامل با یون های غیر لیتیم باشد.
- پس از ترکیب حلال با محلول، دو فاز تشکیل می‌شود؛ فاز آبی که حاوی یون های لیتیم است و فاز حلال که شامل سایر یون های است.



شکل. Error! No text of specified style in document. حذف انتخابی منیزیم از آب نمک غنی از لیتیم برای خالص سازی لیتیوم با استخراج حلالی از بتا دی کتون ها و سایانکس ۹۲۳ [۲۸].



- بر اساس مکانیسم استخراج و شرایط بهینه، یک محلول مصنوعی حاوی ۲۴ گرم در لیتر **Li** و ۰.۲۴ گرم در لیتر **Mg** درصد وزنی برای حذف منیزیم با استفاده از سیستم استخراج حلال حاوی بتا دی کتون و سیانکس ۹۲۳ آزمایش شد. پس از سه مرحله استخراج، تقریباً ۱۰۰٪ منیزیم جدا شد.
- با استفاده از روش استخراج حلالی، میتوان به راندمان بالاتری در استخراج لیتیوم دست.
- اما این روش معایبی نیز دارد، از معایب کلی مربوط به استفاده از حلال های آلی است که آلودگی محیطی را افزایش می دهند، برای سلامتی اپراتور خطرناک بوده و گران هستند.



## ترسیب

- در این روش ابتدا توسط اسید اگزالیک کلسیم و منیزیم حذف می شود.
- بهترین نمک رسوب دهنده لیتیم، **نمک های آلومینیم** است.
- **نمک  $\text{NaAlO}_3$**  بهترین نمک برای رسوب لیتیم در **pH ۱۰ تا ۱۳** هست.



درصد بازیابی / ملاحظات	شرایط	فرآیند	منبع / مواد خام	محقق
Li ۰.۷٪	pH ۱۲/۵ برای Al ۵۰-۱۰۰۰ mg/L	ترسیب	محلول سنتزی، آب زمین گرمایی (Li 10 mg/L)	Yoshinaga et al.(1986)
بازیابی لیتیم کربنات خالص	pH مرحله اول: ۱۲/۵-۱۱/۵ مرحله دوم: Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> در دمای ۱۰۰ °C	ترسیب دو مرحله ای	آب دریا ( Li ۰/۱۸ - ۰/۲ mg/L )	Um and Hirato (2012)
ترسیب به صورت Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	pH مرحله اول: ۱۱/۳ مرحله دوم: اگزالات سدیم ، ۸۰-۹۰ °C	دو مرحله ترسیب با آهک و اگزالات سدیم	دریاچه نمکی Uyuni بولیوی (Mg ۱۸ - ۱۵ g/L ) ( Li ۰/۹ - ۰/۷ g/L )	An et al.(2012)
نمک LiCl برای استخراج Li در یک واحد شیمیایی به عنوان خوراک وارد می شود	جداسازی Mg به صورت هیدروکسید و Ca به صورت سولفات	ترسیب (۲/۵L) از حوضچه خورشیدی) با آهک و Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	آب شور دریاچه آرژانتین	Clarke(2013)



# جذب سطحی

جذب سطحی یک فرآیند جداسازی است که در آن برخی از اجزاء فاز سیال به سطح یک جامد منتقل می‌شود. معمولاً ذرات ریز جامد در بستر ثابتی نگه داشته می‌شوند و سیال به صورت پیوسته از میان بستر عبور داده می‌شود تا جامد تقریباً سیر شود و دیگر نتوان به جداسازی مورد نظر دست یافت. جذب سطحی را می‌توان تمایل مولکول‌های فاز سیال برای چسبیدن به سطح جامد تعریف کرد. در جذب سطحی از جامد متخلخل استفاده می‌شود که این منافذ سطح بسیار زیادی را ایجاد می‌کنند. یعنی فقط سطح خارجی نداریم و تخلخل نیز داریم و هر چه قدر سطح جامد افزایش یابد، مقدار ظرفیت جذب نیز افزایش می‌یابد.

- این روش زمان بسیار طولانی را برای جداسازی لیتیم از شورابه‌ها و آب دریا لازم دارد.
- علاوه بر این یک مرحله تصفیه نیز لازم دارد.

بازدهی خوبی هم ندارد



محقق (سال)	منبع/مواد خام	جاذب به کار رفته	شرایط	حداکثر بازیابی جذب
Chitikar et al (2001)	آب دریا	$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$	جاذب: ۲۰۰ میلی گرم آب دریا: ۵۰ لیتر ۴ هفته: دفع به وسیله ۰/۵ HCl مولار، ۱ روز، ۳۰،۱۵ °C روز	جاذب ۴۰ mg Li/g
Umeno et al (2002)	آب دریا (Li 10 mg/L)	اکسید منگنز نوع اسپینل	۳۰،۱۵ °C روز	جذب لیتیم: جاذب ۱۰/۶ mg Li/g
Yoshizuka et al (2006)	آب دریا (۰/۱۵Li mg/L)	$\lambda$ -MnO <sub>2</sub> (دانه ای)	۱۵۰ روز	بازیابی ۲۴۶ گرم LiCl در ۷۹۱ گرم نمک ته نشین شده
Chung et al (2004,2008)	آب دریا مصنوعی pH ۸/۰۱ و Li ۰/۲ mg/L	غریبال یونی نوع اکسید منگنز اسپینل های: $HMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4(I)$ $HZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4(II)$	جذب سطحی در HCl ۰/۴ مولار، ۵ روز	جذب سطحی: ۸۸٪ Li، جذب I و ۸۹٪ Li با جذب II. ظرفیت جذب تعادلی: ۳۰/۳ mg/g(I) ۳۳/۱ mg/g(II)
Wajima et al (2012)	آب دریا (Li 1 mmol/L)	$HMn_2O_4$	۲۴، ۶۰ °C ساعت	جاذب ۱/۵۳ mmol/g
Chitikar et al (2013)	آب شور (دریاچه، Uyuni، بولیوی)	$Li_mMg_xMn^m_yMn_zO_4$ $0 < X \leq 0.5$	۲۴ ساعت، ۶/۵ pH	جاذب ۲۵-۲۳ mg/g

