

روش‌های استحصال لیتیم از منابع اولیه و ثانویه: مقاله مروری

زینب علیپور، مهدی پورافشاری چنار⁺*

گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده: کاربرد گسترده‌ی باتری‌های لیتیم-یون (LIBs) در ابزارهای الکتریکی و الکترونیکی و نیز وسایل نقلیه‌ی برقی حاکی از افزایش قابل توجه میزان تقاضا برای لیتیم طی سال‌های اخیر است. از این رو، استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی مانند اسپودومن و نیز شورآبه‌ها و آب دریا به عنوان منابع اولیه‌ی لیتیم مورد توجه زیادی قرار گرفته است. از سوی دیگر، به دلیل افزایش کاربرد LIBs، میزان ضایعات آنها طی سال‌های اخیر افزایش یافته است. بنابراین، بازیافت LIBs علاوه بر رفع مشکلات زیست‌محیطی ناشی از وجود فلزات سنگین و ترکیبات سمی در آنها، به عنوان منبع ثانویه، برای جبران کمبود منابع لیتیم و دیگر فلزات ارزشمند اهمیت فراوانی دارد. در این مطالعه‌ی مروری، روش‌های مختلف بازیابی لیتیم از منابع اولیه و LIBs و نتیجه‌ی برخی از مطالعات صورت گرفته در این زمینه مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، فرآیندهای صنعتی استحصال لیتیم از منابع اولیه و یا ثانویه با معرفی برخی از شرکت‌های فعال در این زمینه و نیز معرفی فرآیند استحصال لیتیم در آنها ارائه گردیده است.

واژه‌های کلیدی: لیتیم، استخراج، سنگ‌های معدنی، شورآبه‌ها، آب دریا، باتری‌های لیتیم-یون (LIBs)

KEYWORDS: Lithium, Extraction, Ores, Brines, Seawater, Lithium-ion batteries (LIBs)

مقدمه

بر اساس مطالعات انجام شده، طی سال ۲۰۲۱-۲۰۲۰، میزان تقاضای جهانی برای لیتیم تقریباً ۳۰٪ افزایش داشت، در حالی که قیمت آن به طور قابل توجهی تا ۳۰۰٪ افزایش پیدا کرد [۲]. تقاضای فراوان بازار برای LIBs از یک سو و افزایش قیمت لیتیم از سوی دیگر، موجب افزایش میزان تولید لیتیم از ۱۰۷۰۰۰ تن در سال ۲۰۲۱ به ۱۳۰۰۰۰ تن در سال ۲۰۲۲ گردید که به معنای افزایش ۲۱٪ تولید آن بود. میزان مصرف جهانی لیتیم در سال ۲۰۲۲، ۴۱٪ بیشتر از مصرف آن در سال ۲۰۲۱ تخمین زده شده است. همچنین، میزان تقاضا برای لیتیم کربنات (Li_2CO_3) تا سال ۲۰۲۵ بیش از ۲ میلیون تن پیش‌بینی شده است [۳]. بنابراین، فاصله‌ی زیادی میان میزان تأمین لیتیم و تقاضای آن وجود دارد. بدیهی است که منابع طبیعی لیتیم بر روی خشکی (معادن) برای تأمین این میزان تقاضا کافی نیستند. از این رو، استحصال لیتیم از منابع آبی

لیتیم (Li) به عنوان سبک‌ترین فلز در طبیعت (با چگالی بسیار پایین 0.534 g/cm^3)، با داشتن چگالی انرژی بالا، پتانسیل استاندارد الکتروشیمیایی نسبتاً زیاد 3.045 V و ظرفیت حرارتی بالا در مقایسه با دیگر عناصر فلزی، به عنوان عنصر حیاتی انرژی شناخته می‌شود. به همین دلیل، لیتیم در باتری‌های قابل شارژ با ظرفیت بالا، به خصوص باتری‌های لیتیم-یون (LIBs)، به طور گسترده‌ای استفاده شده است. با افزایش کاربرد LIBs در خودروهای برقی، رایانه‌های همراه، دوربین‌های فیلمبرداری، تلفن‌های هوشمند و دیگر وسایل الکترونیکی، تقاضا برای منابع لیتیم در حال افزایش است. به علاوه، طی سال‌های اخیر، نیاز به لیتیم در سایر صنایع همچون شیشه و سرامیک، تولید روغن‌های روان‌کننده، صنایع متالورژی و همچنین در صنایع شیمیایی/ دارویی به طور چشمگیری افزایش یافته است [۱].

* عهده‌دار مکاتبات

+E-mail: pourafshari@um.ac.ir

(۱) Lithium-ion batteries

جدول ۱- سنگ‌های معدنی مختلف لیتیم و محتوای لیتیم در آنها [۶]

فرمول شیمیایی	میزان لیتیم (درصد وزنی)	نوع کانی
LiAlSi ₂ O ₆	۳/۷۳	اسپودومن ^۲
LiAlSi ₄ O ₁₀	۲/۰۹	پتالیت ^۳
(Li,Na)AlPO ₄ (F,OH)	۳/۴۴	امبلیگنیت ^۴
K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	۳/۵۸	لیپیدولیت ^۵
LiAlSiO ₄	۵/۵۱	یوکریپتیت ^۶

غرب استرالیا استخراج می‌گردد و مابقی به کشورهای نظیر زیمبابوه^۷، کانادا، سورینام^۸ و چین اختصاص دارد [۵]. بنابراین، استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی برای تمامی کشورهای جهان امکان‌پذیر نبوده و تنها به چند کشور محدود می‌گردد. از این رو، طی سال‌های اخیر، بازیابی لیتیم از دیگر منابع مانند شورآبه‌ها و آب دریا مورد توجه زیادی قرار گرفته است.

عموماً، غلظت یون لیتیم (Li⁺) در منابع آبی لیتیم مانند شورآبه‌ها و آب دریا بسیار پایین و همراه با سایر گونه‌هاست که غلظت‌های نسبتاً بالایی دارند. غلظت لیتیم در شورآبه‌ها، در گستره‌ی ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ mg/L قرار دارد که در آنها نسبت یون منیزیم (Mg²⁺) به Li⁺ تا ۱۸۳۷ نیز گزارش شده است. در سال ۲۰۲۱، ذخایر لیتیم از سنگ‌های معدنی و شورآبه‌ها در حدود ۲۲ میلیون تن تخمین زده شده است که شورآبه‌های دریاچه نمک تقریباً ۸۰٪ آن را به خود اختصاص داده‌اند [۱،۸]. همچنین، علیرغم غلظت پایین لیتیم در آب دریا (۰/۲-۰/۱۴ mg/L)، محتوای لیتیم آن در حدود ۲۵۰۰۰۰-۲۳۰۰۰۰ میلیون تن تخمین زده شده است که نشان می‌دهد آب دریا یک منبع عظیم لیتیم در جهان می‌باشد. علاوه بر این، فراوانی آب دریا بسیاری از نگرانی‌های وابسته به جغرافیای سیاسی پیرامون ذخایر مستقر در خشکی را از بین می‌برد؛ زیرا اساساً، هر کشوری که به اقیانوس دسترسی دارد، فرصت تأمین منبع لیتیم خود را با استخراج از آب دریا دارد [۸،۹].

در شورآبه‌های زمین‌گرمایی، به دلیل برهم‌کنش آب با سنگ‌ها و مواد معدنی داغ واقع در اعماق زمین، علاوه بر لیتیم، غلظت‌های نسبتاً زیادی از کاتیون‌هایی مانند سدیم (Na⁺)، Mg²⁺، پتاسیم (K⁺) و کلسیم (Ca²⁺) یافت می‌شود. در آب دریا نیز همچون شورآبه‌های زمین‌گرمایی، علاوه بر لیتیم، غلظت زیادی از عناصر مختلف وجود دارند [۱]. دریاچه‌های نمک را بر اساس غلظت یون‌های اصلی آن

مانند شورآبه‌های دریاچه نمک، شورآبه‌های زمین‌گرمایی، آب دریا و حتی بازیابی لیتیم از ضایعات LIBs ضروری است [۱]. قابل ذکر است که به تازگی اخباری مبتنی بر بررسی استخراج لیتیم از پساب فرآیند فراکینگ^۱ منتشر شده است. پیش‌بینی‌ها حاکی از امکان تأمین درصد بالایی از نیاز لیتیم در آمریکا با این روش می‌باشد. به دلیل وجود میادین نفت و گاز گسترده در کشور ما، ایران، این کشف می‌تواند از یک سو، یک منبع داخلی مهم برای نیاز به لیتیم را در کشور معرفی نماید و از سوی دیگر، به حل مشکل دفع پساب فرآیند فراکینگ کمک کند. با این وجود، به دلیل جدید بودن طرح پیشنهادی و عدم انجام پژوهش علمی در این زمینه، در این مقاله، تنها استحصال لیتیم از دیگر منابعی که پیش‌تر بیان شد، مورد بررسی قرار گرفته است [۴].

منابع استحصال لیتیم

منابع اولیه لیتیم

لیتیم را می‌توان از منابع مختلفی استخراج کرد که عبارتند از: سنگ‌های معدنی، شورآبه‌های دریاچه نمک، شورآبه‌های زمین‌گرمایی، شورآبه‌های حاصل از نمک‌زدایی، شورآبه‌های حاصل از میادین نفتی و آب دریا [۱،۵]. ترکیب لیتیم در سنگ‌های معدنی مختلف از ۲ تا حدود ۵/۵ درصد وزنی متغیر است. در جدول ۱ برخی از سنگ‌های معدنی دارای لیتیم و محتوای لیتیم در آنها ارائه شده است [۶]. کانی اسپودومن ۹۰٪ کل تولیدات Li₂CO₃ از منابع غیرآبی لیتیم را به خود اختصاص داده است [۵]. به طور طبیعی α- اسپودومن یک کانی سخت است. در اغلب روش‌های عملی استخراج لیتیم، کلسیناسیون اسپودومن به عنوان مرحله‌ی پیش‌فراوری ضروری است تا α- اسپودومن به β- اسپودومن که دارای سختی کمتری است، تبدیل گردد [۷].

به دلیل محتوای بالای لیتیم در کانی‌ها در مقایسه با دیگر منابع لیتیم، میزان بازیابی لیتیم از آنها بسیار بالاست. با این حال، طی فرآیند بازیافت لیتیم از مواد معدنی، از مواد شیمیایی زیادی استفاده می‌شود که نه تنها می‌تواند باعث آلودگی محیط‌زیست شود، بلکه با مصرف انرژی بالا و هزینه‌ی زیادی همراه است. از سوی دیگر، بازیابی لیتیم از برخی مواد معدنی با درجه‌ی سختی و مقاومت اسیدی بالا چالش برانگیز است [۱]. علاوه، تقریباً ۳۵٪ منبع لیتیم جهان از سنگ‌های معدنی و خاک رس نشأت می‌گیرد که بیشتر آن (۸۵٪) از معدنی واقع در

(۱) Fracking

(۳) Petalite

(۵) Lepidolite

(۷) Zimbabwe

(۲) Spodumene

(۴) Amblygonite

(۶) Eucryptite

(۸) Surinam

جدول ۲- تقسیم بندی شورآبه‌ها و نسبت جرمی Mg^{2+}/Li^{+} در آنها [۸]

نوع شورآبه	نسبت Mg^{2+}/Li^{+} بالا (> 10)	نسبت Mg^{2+}/Li^{+} پایین (≥ 10)	متوسط نسبت جرمی Mg^{2+}/Li^{+}
کربنات		*	۱/۵
سدیم سولفات	*		۲۴/۶
منیزیم سولفات	*		۱۵۱/۲
کلرید	*		۳۲۴/۵

جدول ۳- غلظت لیتیم و دیگر یون‌های اصلی رقابت‌کننده با لیتیم در برخی منابع آبی جهان (g/L)

منبع لیتیم	Li^{+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	Ca^{2+}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	Mg^{2+}/Li^{+}	مرجع
شورآبه‌ی نمکی اولاروز ^۱ (آرژانتین)	۱/۰	۲/۰	۶/۲	۹۸/۸	۰/۵	۱۰/۱	۱۸۰/۸	۲/۰	[۱۲]
شورآبه‌ی نمکی ایونی ^۲ (بولیوی)	۰/۸۴	۱۶/۷	۱۵/۷	۱۰۵/۴	۳/۳	۲۱/۳	-	۱۹/۹	[۱۳]
شورآبه‌ی نمکی اتاکاما ^۳ (شیلی)	۳/۰	۱۷/۶	۲۸/۲	۶۱/۹	۰/۴۱	۳۷/۹	-	۵/۸	[۱۴]
شورآبه‌ی دریاچه‌ی ارومیه	۰/۰۲۵	۷۹/۰۳	۱۳/۳	۲۵/۷	-	۸۶/۰	۲۶۸/۵	۳۱۶۱/۲	[۱۵]
دریاچه زابویه ^۴ (چین)	۰/۱۶	۲۱/۴	۷/۱	۶۹/۲	-	۴۰/۵	۱۴۶/۲	۱۳۳/۷	[۱۶]
دریاچه نمک قارهان ^۵ (چین)	۰/۲۸	۱۰۸/۵	۰/۷۶	۲/۳	۰/۱۱	۶/۴	۳۱۴/۵	۳۸۷/۵	[۱۷]
دریاچه نمک ییلیپینگ ^۶ (چین)	۰/۳۳	۲۶/۳	۱۵/۱	۷۸/۰	-	۲۵/۵	۲۰۰/۱	۷۹/۷	[۱۸]
دریاچه نمک لانگمکیو ^۷ (چین)	۰/۸۷	۷۵/۴	۱۵/۶	۱۱/۱	۰/۱۲	۲۵/۹	۲۳۵/۲	۸۶/۷	[۱۹]
دریاچه نمک تایجینار ^۸ غربی (چین)	۰/۷۸	۶۰/۶	۱۶/۰	۲۱/۰	۰/۱۸	۲۵/۱	۱۹۴/۸	۷۷/۷	[۲۰]
دریاچه نمک تایجینار شرقی (چین)	۶/۷	۸۵/۵	۷/۷	۱۰/۴	-	۲۹/۶	۲۵۱/۶	۱۲/۸	[۲۱]
تلخابه حوضچه‌های استحصال نمک از آب دریا در سواحل ماهشهر	۰/۳۶	۴۰/۴	۱۰/۸	۳۶/۰	-	۵۶/۹	۱۸۴/۰	۱۱۲/۲	[۲۲]
شورآبه‌ی حاصل از واحد نمک‌زدایی اسمز معکوس آب دریا ^۹ (SWRO) در قطر	۰/۰۴۳	۲/۷۶	۱/۷	۳۰/۶	۱/۶۹	-	-	۶۴/۲	[۲۳]
شورآبه‌ی حاصل از واحد SWRO در کویت (بازیابی ۴۰٪)	$1/7 \times 10^{-3}$	۱/۶۷	۰/۹۹	۱۷/۹	۱/۰۹	۴/۲	-	۹۸۲/۳	[۲۴]
خلیج چابهار- مکران	$1/9 \times 10^{-4}$	۱/۴	۰/۷۲	-	-	-	-	۷۱۷۹/۵	[۲۵]
اقیانوس هند	$1/8 \times 10^{-4}$	۱/۵	۰/۴۶	۱۲/۰	-	۳/۲	۱۹/۰	۸۳۳۳/۳	[۸]
اقیانوس اطلس	$1/7 \times 10^{-4}$	۱/۳	۰/۴۰	۱۰/۸	-	۰/۹	۱۹/۰	۷۶۴۷/۱	[۸]
دریای خزر	$2/1 \times 10^{-4}$	۰/۷۳	۰/۰۸	۳/۲	-	۳/۰	۵/۴	۳۴۷۶/۲	[۸]
دریای سرخ	$2/6 \times 10^{-4}$	۰/۷۶	۱/۸۷	۹۳/۰	-	۰/۸۴	۱۵۵/۰	۲۹۲۳/۱	[۸]

شامل کاتیون‌های Ca^{2+} و Li^{+} ، Mg^{2+} ، K^{+} ، Na^{+} و آنیون‌هایی نظیر کلرید (Cl^{-})، سولفات (SO_4^{2-})، کربنات (CO_3^{2-}) و بی کربنات یا هیدروژن کربنات (HCO_3^{-}) طبقه‌بندی می‌کنند. به عنوان مثال، پلایا^{۱۰} می‌تواند به نوع کلریدی، نوع منیزیم سولفات، نوع سدیم سولفات و نوع کربناتی طبقه‌بندی شوند [۱۰] (جدول ۲). اصولاً نسبت جرمی Mg^{2+}/Li^{+} در استحصال لیتیم اهمیت بالایی دارد همراه باشد [۱۱].

و میزان آن در انواع مختلف شورآبه‌ها متفاوت است [۸]. در جدول ۳ غلظت یون‌های اصلی در برخی منابع آبی حاوی لیتیم در جهان گزارش شده است. قابل ذکر است که به علت مزاحمت یون‌های رقابت‌کننده در شورآبه‌ها، تلخابه‌ها و آب دریا، اندازه‌گیری میزان لیتیم در آنها ممکن است با خطا همراه باشد [۱۱].

(۱) Olaroz

(۳) Atacama

(۵) Qarhan

(۷) Longmucuo

(۹) Seawater reverse osmosis

(۲) Uyuni

(۴) Zabuye

(۶) Yiliping

(۸) Taijinar

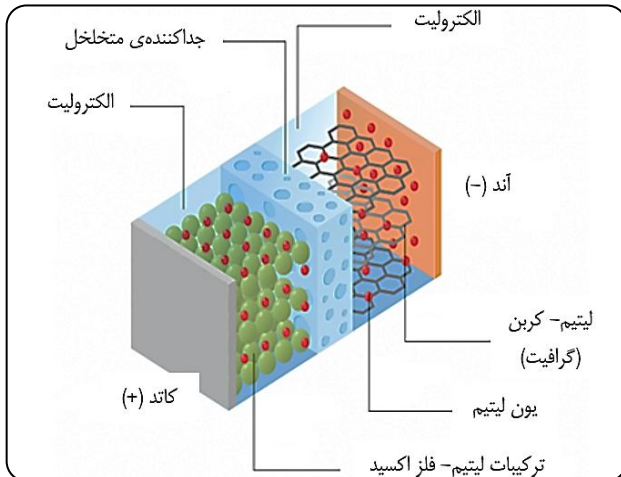
(۱۰) حوضه رسوبی بسته‌ایست که در پست‌ترین قسمت حوضه آبریز یا دشتهایی به وجود می‌آید که در فصل خشک یا تمام طول سال خشک می‌باشند.

منابع ثانویه لیتیم

در حال حاضر، استفاده گسترده از LIBs در تجهیزات و وسایل مختلف موجب شده است که تقاضای بازار جهانی برای آنها رشد شدیدی داشته باشد. چنین تقاضای عظیمی برای LIBs نیاز قابل توجهی به تأمین مواد خام، به ویژه لیتیم، کبالت (Co) و نیکل (Ni) جهت تولید آنها را در پی خواهد داشت. از سوی دیگر، در وسایل الکترونیکی کوچک، LIBs تا سه سال و در وسایل بزرگتر، پنج تا ده سال می‌توانند دوام داشته باشند. بنابراین، سالیانه، تعداد بسیار زیادی از LIBs از چرخه‌ی مصرف خارج می‌شوند. میزان دورریز LIBs در سال ۲۰۲۰، بیش از ۲۵۰۰۰۰ تن تخمین زده شد [۶،۲۶].

قابل ذکر است که LIBs محتوی مقادیر قابل توجهی از فلزات ارزشمند شامل لیتیم (۱۰-۵٪)، کبالت (۲۰-۵٪) و نیکل (۱۰-۵٪) می‌باشد [۲۷]. بنابراین، میزان لیتیم در LIBs بیشتر از میزان آن در شوره‌آب‌ها (۱/۱-۰/۱٪) [۸] و سنگ‌های معدنی (۵/۵-۲٪) [۶] است. گزارش شده است که از بازیابی ۲۸ تن پسماند LIBs، یک تن لیتیم با درجه‌ی استفاده در باتری قابل دستیابی می‌باشد که معادل استخراج لیتیم از ۷۵۰ تن شوره‌آب یا ۲۵۰ تن سنگ معدنی است. از این رو، LIBs می‌توانند به عنوان منابع ثانویه‌ی لیتیم مورد استفاده قرار گیرند که به لیتیم بازیابی شده از آنها اصطلاحاً لیتیم ثانویه نیز می‌گویند [۲۷]. به دلیل کاربرد وسیع LIBs، بازیافت فلزات با ارزش از ضایعات LIBs ضروری به نظر می‌رسد. با این وجود، بازیابی صنعتی لیتیم از آنها مورد توجه کمی قرار گرفته است. امروزه، علیرغم آن که LIBs تقریباً ۴۵٪ بازار باتری را تشکیل می‌دهند، تنها ۳٪ از LIBs برای بازیابی فلزات ارزشمند مورد استفاده قرار می‌گیرند که در این میان، نرخ بازیافت لیتیم بسیار کم است. سهم کم لیتیم ثانویه در بازارهای جهانی به دلیل دشواری در ساماندهی خطوط فناوری آن می‌باشد؛ چرا که LIBs وسایلی دارای فناوری‌های پیچیده می‌باشند. دسته‌بندی، جدا کردن تکه‌ها و تفکیک آنها دشوار است. آنها حاوی مواد خطرناکی هستند که برای محافظت از کارکنان به اقدامات خاصی نیاز است. با این وجود، تمایل به لیتیم ثانویه در حال افزایش می‌باشد. امروزه، حجم زیادی از باتری‌های مصرف شده با حضور فلزات مضر و الکترولیت‌های قابل اشتعال تولید می‌شود که ممکن است محیط زیست و سلامت انسان را تهدید کند. بازیابی LIBs علاوه بر رفع کمبود منابع فلزات با ارزش، به لحاظ زیست‌محیطی اهمیت فراوانی دارد [۲۸،۲۹].

ساختار LIBs که با جابه‌جایی یون‌های Li^+ بین کاتد و آند و حرکت الکترون‌ها عمل می‌کند، متشکل از آند، کاتد، الکترولیت



شکل ۱- شماتیکی از اجزای سازنده LIBs [۳۲]

و جداکننده است (شکل ۱). کاتد، متناسب با کاربرد و ظرفیت آن، از ترکیبات محتوی لیتیم مانند لیتیم آهن فسفات (اصطلاحاً LFP [۲۹]) (مانند $LiFePO_4$) و لیتیم نیکل منگنز کبالت اکسید (اصطلاحاً NMC [۲۹]) (مانند $LiNi_{0.3}Mn_{0.3}Co_{0.3}O_2$) تشکیل شده است. به منظور برقراری هدایت الکتریکی و پایداری، کاتد و آند توسط یک چسب پلیمری مانند پلی وینیلیدن فلوراید^۱ (PVDF) به ورق آلومینیومی (Al) یا مسی (Cu) متصل می‌شوند. عموماً، الکترولیت‌های این باتری مایع هستند و جابه‌جایی یون‌های لیتیم را بین کاتد و آند بر عهده دارند. الکترولیت‌ها معمولاً نمک‌های لیتیم (مانند لیتیم هگزا فلئوروفسفات ($LiPF_6$)) هستند که در حلال‌های آلی نظیر اتیلن کربنات^۲ (EC) یا دی‌متیل کربنات^۳ (DMC) حل شده‌اند. پلیمرهایی مانند پلی پروپیلن^۴ (PP) یا پلی اتیلن^۵ (PE) به عنوان جداکننده استفاده می‌شوند تا از تماس فیزیکی و انتقال الکترون مستقیم بین کاتد و آند جلوگیری کنند [۶]. در جدول ۴ ترکیب اجزای اصلی LIBs ارائه گردیده است [۳۰]. در اغلب اوقات، ضایعات LIBs از نوع NMC (متشکل از مخلوط لیتیم، نیکل، منگنز (Mn) و کبالت) به دلیل میزان نسبتاً بالای لیتیم در آنها مورد بازیابی قرار می‌گیرند. گزارش شده است که بازیابی باتری‌های NMC از نظر اقتصادی مقرون به صرفه‌تر از بازیابی باتری‌های ارزان‌تر LFP می‌باشد. سود حاصل از بازیابی ۳ برابر بیشتر از سود حاصل از بازیابی باتری‌های LFP است [۳۱]. $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NMC811) [۳۱]، ۳ برابر بیشتر از سود حاصل از بازیابی باتری‌های LFP تخمین زده شده است. طبق تحقیقات اخیر، بازیافت باتری‌های مصرف شده‌ی NMC811 می‌تواند حداقل ۶۵۰۰ دلار به ازای هر تن ضایعات باتری

(۱) Polyvinylidene fluoride

(۳) Dimethyl carbonate

(۵) Polyethylene

(۲) Ethylene carbonate

(۴) Polypropylene

جدول ۴- ترکیب اجزای کاتد، آند و الکترولیت در LIBs [۳۰]

اجزای LIBs	ترکیبات	خواص / کاربرد
کاتد	لیتیم کبالت اکسید (LiCoO_2)	استفاده‌ی آسان، ظرفیت بالا، پایداری خوب، کاربرد در تلفن همراه، دوربین و رایانه همراه
	لیتیم منگنز اکسید (LiMn_2O_4)	آماده‌سازی آسان، زیست‌سازگار، ارزان، ظرفیت پایین نسبت به نوع لیتیم- کبالت اما عمر طولانی
	لیتیم نیکل اکسید (LiNiO_2)	ارزان، چگالی انرژی بالا، پایداری کمتر از نوع لیتیم- کبالت
	لیتیم آهن فسفات (LiFePO_4)	قیمت پایین، پایدار، زیست‌سازگار، ظرفیت کم، انتقال یون پایین
	لیتیم نیکل منگنز کبالت اکسید (LiNiMnCoO_2)	هزینه‌ی پایین، پایدار، توان بالا
آند	لیتیم تیتانات ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	کاربرد در قطار برقی و شبکه‌ی ذخیره‌سازی
الکترولیت	نمک‌های لیتیم (مانند LiPF_6)	هدایت یونی بالا، پایداری الکتروشیمیایی خوب

پیرومتالورژی

روش پیرومتالورژی عموماً در استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی و یا بازیابی آنها از LIBs مورد استفاده قرار می‌گیرد. در فرآیندهای پیرومتالورژی سنگ‌های معدنی، برشته‌سازی کانی‌ها به ویژه اسپودومن با یک عامل شیمیایی به عنوان مرحله‌ی اصلی استخراج است و به دنبال آن جداسازی لیتیم از دیگر مواد نامحلول صورت می‌گیرد. روش‌های پیرومتالورژی متداول‌ترین روش‌های استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی به صورت صنعتی هستند [۷]. شیوه‌ی فرآوری لیتیم از کانی اسپودومن و دیگر سنگ‌های معدنی در روش پیرومتالورژی مشابه بوده و در سه دسته‌ی کلی اسید، باز و کلریناسیون طبقه‌بندی می‌گردند.

در فرآیند اسیدی، کنسانتره‌ی β - اسپودومن خردتر شده و با سولفوریک اسید (H_2SO_4) غلیظ در دمای 250°C پخته می‌شود. این فرآیند لیتیم را به لیتیم سولفات (Li_2SO_4) قابل انحلال در آب تبدیل می‌کند. سپس، لیتیم توسط آب استخراج شده و H_2SO_4 توسط سنگ آهک (CaCO_3) خنثی می‌گردد. در این مرحله، با کنترل pH، ناخالصی‌های منیزیم، کلسیم، آهن (Fe) و آلومینیوم حذف می‌شوند. در مرحله‌ی بعد، حجم محلول لیتیم به روش تبادل یون یا تبخیر کاهش یافته و غلظت لیتیم در محلول به ۵ تا 14 g/L افزایش می‌یابد. پس از آن لیتیم توسط سدیم کربنات (Na_2CO_3) در دمای $90 - 100^\circ\text{C}$ کربناته می‌شود و تولید Li_2CO_3 و محلول سدیم سولفات (Na_2SO_4) می‌کند. سپس، ترکیب Li_2CO_3 حاصل سانتریفیوژ شده و خشک می‌شود. اگرچه استفاده از H_2SO_4 غلیظ به طور مؤثری کانی اسپودومن را فرآوری می‌کند، اما فرآیند استخراج با اسید به حجم زیادی از اسید غلیظ نیاز دارد. بعلاوه، برشته کردن کانی اسپودومن با H_2SO_4 در دمای بالا، نیازمند تجهیزات خاصی است که موجب هزینه‌های سرمایه‌گذاری بالا می‌شود [۵].

در فرآیند بازی پیرومتالورژی، کنسانتره‌ی β - اسپودومن توسط کلسیم کربنات (CaCO_3) و یا Na_2CO_3 تحت فرآوری قرار می‌گیرد تا سیلیکات‌های لیتیم را به شکل قابل انحلال در آب تبدیل کند.

به همراه داشته باشد (مربوط به سال ۲۰۲۱)، مشروط بر این که راندمان بازیابی حداقل ۹۰٪ باشد. در این صورت، بازیابی لیتیم بیش از ۵۰ درصد سود حاصل از فرآوری LIBs مصرف شده را به خود اختصاص می‌دهد [۲۹]. استخراج لیتیم از LIBs طی دو مرحله صورت می‌گیرد: در مرحله‌ی اول، به دلیل دشواری جداسازی لیتیم از مجموعه‌ی باتری، باتری در معرض فرآیند پیش‌فرآوری قرار می‌گیرد تا مواد فعال محتوی لیتیم از دیگر بخش‌های آن (پلاستیک و پلیمر) جدا شوند. در مرحله‌ی دوم، لیتیم با استفاده از روش‌های مختلف از دیگر مواد فعال استخراج می‌گردد [۶]. در بخش‌های بعدی توضیحات جامع‌تری در این خصوص ارائه خواهد شد.

بنابر آنچه تاکنون بیان شد، منابع مختلفی برای استخراج لیتیم وجود دارند که عبارتند از: سنگ‌های معدنی، منابع آبی (شورابه‌ها، آب دریا و ...) و ضایعات LIBs. به همین دلیل روش‌های متنوعی برای استخراج لیتیم مورد استفاده قرار می‌گیرند که در ادامه به معرفی آنها پرداخته می‌شود.

روش‌های استحصال لیتیم از منابع مختلف

انتخاب روش استحصال لیتیم از منابع اولیه یا ثانویه به مشخصات منبع و حضور و غلظت یون‌های همراه با لیتیم بستگی دارد. به عنوان مثال، غلظت Na^+ در رابطه با آب دریا و غلظت Mg^{2+} ، Ca^{2+} یا Na^+ در شورابه‌ها اهمیت زیادی دارند که به طور قابل توجهی بر راندمان فرآیند استخراج لیتیم و نیز کیفیت و خلوص محصول لیتیم نهایی تأثیر می‌گذارد. در رابطه با شورابه‌های زمین‌گرمایی، حضور سیلیکا، مواد آلی، ترکیبات گوگردی و فلزات سنگین بر فرآیند استخراج اثرگذار هستند [۹]. بعلاوه، توان تأمین تجهیزات و الزامات زیست‌محیطی از دیگر عواملی هستند که در انتخاب فناوری استخراج لیتیم از منابع مختلف تأثیرگذار می‌باشند. متداول‌ترین روش‌های استخراج یا بازیابی لیتیم عبارتند از: پیرومتالورژی، هیدرومتالورژی، فناوری‌های الکتروشیمیایی و جداسازی غشایی که در ادامه توضیحاتی راجع به این روش‌ها ارائه می‌گردد.

جدول ۵- خلاصه‌ی مطالعات صورت گرفته در زمینه‌ی استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی توسط فرآیندهای مختلف پیرومتالورژی

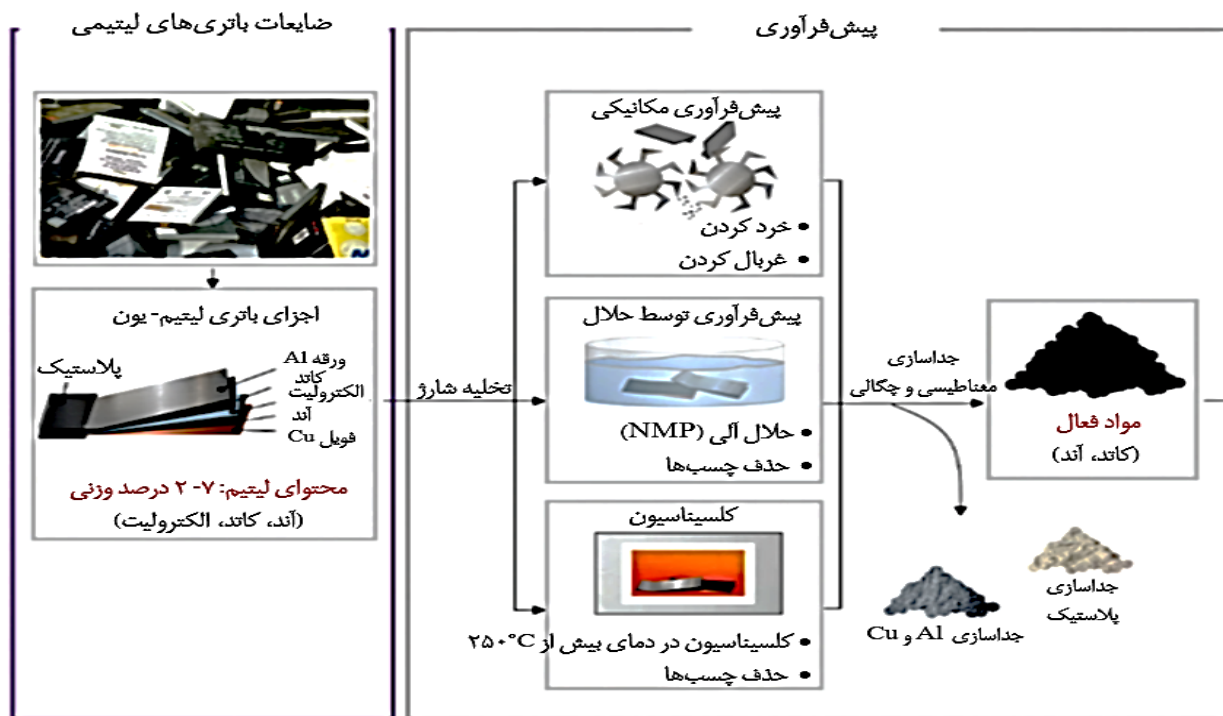
مرجع	نتایج	شرایط فرآیند	نوع فرآیند	نوع کانی
[۳۳]	بازیابی ۹۳٪ از Li به صورت LiOH.H ₂ O با خلوص ۹۹/۹٪	۱۷۵ °C در دمای H ₂ SO ₄ در برشته‌سازی توسط و سپس استخراج با آب	اسپودوم	اسیدی
[۳۴]	بازیابی ۹۵٪ از Li	برشته‌سازی با نسبت سنگ معدن/ هیدروفلوئوریک اسید (HF) / H ₂ SO ₄ معادل ۱:۳:۲ به مدت ۳ ساعت و سپس استخراج با آب در دمای ۵۰ °C	اسپودوم	
[۳۵]	بازیابی ۹۰٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۵٪	برشته‌سازی توسط CaCl ₂ + Na ₂ SO ₄ در دمای ۸۸۰ °C و سپس استخراج با آب در دمای اتاق	لیپدیت	
[۳۶]	بازیابی ۹۳-۸۷٪ از Li	تف‌جوشی توسط کلسیم سولفات (CaSO ₄) و کلسیم هیدروکسید (Ca(OH) ₂) در دمای ۹۷۵-۸۵۰ °C سپس استخراج با آب در دمای ۹۰ °C	زینوالدیت ^۱	
[۳۷]	بازیابی ۹۵٪ از Li	هضم داغ توسط H ₂ SO ₄ در دمای ۲۰۰-۱۰۰ °C و برشته‌سازی، سپس استخراج با آب	امبلیگنیت	
[۳۸]	بازیابی ۹۳/۳٪ از Li با CaO، بازیابی ۹۰/۷٪ از Li با NaOH	برشته‌سازی توسط Na ₂ SO ₄ / افزودنی (کلسیم اکسید (CaO) و سدیم هیدروکسید (NaOH)) / β-اسپودوم با نسبت جرمی ۹:۴:۲۰، سپس استخراج در دمای ۲۳۰ °C	اسپودوم	بازی
[۳۹]	بازیابی ۹۲٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۸٪	برشته‌سازی با Na ₂ CO ₃ در دمای ۶۵۰-۵۵۰ °C به مدت ۳۰ دقیقه، سپس استخراج با آب در دمای اتاق	اسپودوم	
[۴۰]	بازیابی ۹۱/۶۱٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۹/۵٪	برشته‌سازی توسط Na ₂ SO ₄ / بدون CaO و پتاسیم سولفات (K ₂ SO ₄) در دمای ۸۵۰ °C	لیپدیت	
[۴۱]	بازیابی ۹۰٪ از Li	برشته‌سازی توسط CaCO ₃ در دمای ۸۲۵ °C به مدت ۶۰ دقیقه، سپس استخراج با آب در دمای ۸۵ °C	زینوالدیت	
[۴۲]	استخراج ۹۰/۲٪ از Li به صورت LiCl	کلریناسیون توسط CaCl ₂ در دمای حدوداً ۷۰۰ °C	اسپودوم	کلریناسیون
[۴۳]	کاهش محتوای لیتیم اکسید (Li ₂ O) در اسپودوم باقیمانده به ۰٪ (بازیابی ۱۰۰٪ لیتیم)	کلریناسیون توسط گاز Cl ₂ در دمای ۱۱۰۰ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه	اسپودوم	
[۴۴]	بازیابی ۹۲/۸۶٪ از Li	برشته‌سازی با NaCl و CaCl ₂ در دمای ۸۸۰ °C سپس استخراج با آب در دمای ۶۰ °C	لیپدیت	

و زمان فرآوری کوتاه، مؤثرتر است. با این وجود، یکی از چالش‌های استخراج از این منابع، سختی بالای سنگ‌ها در معادن و مقاومت آنها در برابر اسیدهاست. بعلاوه، استخراج از این منابع موجب خسارات به محیط زیست و آلودگی آن می‌گردد. از سوی دیگر، فرآیند استخراج از سنگ‌های معدنی، هزینه‌بر بوده و به مصرف انرژی بالایی نیاز دارد [۵].

چنانکه پیشتر بیان شد، روش پیرومتالورژی جهت بازیابی لیتیم از ضایعات LIBs نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. قابل ذکر است که ضایعات LIBs تنها زمانی می‌توانند به طور ایمن تحت فرآوری قرار گیرند که کاملاً تخلیه شده باشند. در غیر این صورت، باتری به دلیل اتصال کوتاه موضعی می‌تواند دچار انفجار گردد. متداول‌ترین روش برای تخلیه باتری، غوطه‌ور کردن آن در یک محلول هادی الکتریسیته مانند محلول NaCl است [۴۵]. سپس، باتری در معرض فرآیندهای پیش‌فرآوری قرار می‌گیرد تا مواد فعال محتوی لیتیم از دیگر بخش‌های آن (پلاستیک و پلیمر) جدا شوند [۶].

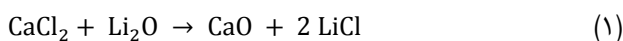
سپس، محلول حاصل با گاز کربن دی‌اکسید (CO₂) واکنش می‌دهد تا ترکیبات لیتیم را به لیتیم بی‌کربنات آبی تبدیل نماید. در گام بعدی، یک مرحله جداسازی جامد-مایع برای جداسازی باقیمانده نمک‌ها و سنگ معدنی از محلول Li₂CO₃ اعمال می‌گردد. پس از آن، محلول در دمای ۹۰ °C تبخیر می‌شود تا ترکیبات لیتیم به صورت بلور Li₂CO₃ و یا بلور لیتیم هیدروکسید (LiOH) حاصل گردد [۵]. از دیگر روش‌های پیرومتالورژی تولید لیتیم از سنگ‌های معدنی و خاک رس، فرآیند کلریناسیون است. در این فرآیند، کلریناسیون کنسانتره‌ی لیتیم در حضور هیدروکلریک اسید (HCl)، سدیم کلرید (NaCl)، کلسیم کلرید (CaCl₂) و یا گاز کلر (Cl₂) و در دمای ۸۰۰-۱۱۰۰ °C انجام می‌گیرد. این فرآیند، بیشتر لیتیم را به لیتیم کلرید (LiCl) تبدیل می‌کند که می‌تواند مشابه روش اسیدی توسط آب استخراج گردد [۵]. در جدول ۵ نتایج بازیابی لیتیم از سنگ‌های معدنی مختلف توسط روش‌هایی که معرفی شدند، به طور خلاصه آمده است. استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی نسبت به بازیابی آن از شورآبه یا دیگر منابع، به علت محتوای لیتیم بالاتر، نرخ بازیابی بالا

(۱) Zinnwalidite



شکل ۲- شماتیک روش‌های پیش‌فرآوری ضایعات LIBs [۶]

اکسید فلز محتوی لیتیم در کاتد و آند به Li_2CO_3 و اکسیدهای فلزی تبدیل می‌شوند. در مرحله‌ی بعد، پودر کلسینه شده تحت استخراج توسط آب قرار می‌گیرد تا Li_2CO_3 در آب حل شود. لازم به ذکر است که اکسیدهای فلزات در آب حل نمی‌شوند. در مرحله‌ی بعد، اکسیدهای فلزی و محلول آبی توسط فیلتراسیون جداسازی شده تا محلول Li_2CO_3 تولید شود. در نهایت، پس از تبخیر آب، Li_2CO_3 حاصل می‌گردد (شکل ۳) [۶]. گاهی در روش پیرومتالورژی از اسیدهای اضافی مانند نیتریک اسید (HNO_3) [۵۷] و H_2SO_4 [۵۸] برای برشته کردن^۲ استفاده می‌شود تا راندمان استخراج افزایش یابد. بعلاوه، برشته کردن توسط کلر روش دیگری است که در پیرومتالورژی ضایعات LIBs مورد استفاده قرار می‌گیرد که از ترکیب سرباره‌ی لیتیم تفجوشی^۳ شده و یک دهنده‌ی کلر برای تشکیل LiCl بعد از برشته کردن استفاده می‌کند (معادله‌ی ۱).



در جدول ۶ خلاصه مطالعات صورت گرفته در زمینه‌ی بازیابی لیتیم از LIBs به روش پیرومتالورژی آمده است.

روش‌های جداسازی مواد فعال از باتری‌های دور ریخته شده به سه دسته‌ی پیش‌فرآوری مکانیکی، پیش‌فرآوری توسط حلال و پیش‌فرآوری از طریق کلسیناسیون تقسیم می‌شوند. روش پیش‌فرآوری مکانیکی شامل آسیاب کردن فیزیکی LIBs تخلیه شده می‌باشد که پس از آن مواد فعال (کاتد و آند) و متفرقه (Al و Cu) با استفاده از تفاوت در چگالی و خواص مغناطیسی جدا می‌شوند [۴۶-۴۹]. در روش پیش‌فرآوری با استفاده از حلال، حذف مواد افزودنی چسبنده توسط حلال‌ها (مانند N-متیل-۲-پیرولیدون^۱) چسبنده موجب جداسازی ترکیبات فعال از ورق فلزی Al و Cu می‌شود [۵۰-۵۳]. روش کلسیناسیون شامل حذف کربن و دیگر مواد آلی از ضایعات LIBs و کاهش چسبندگی مواد فعال به ورق‌های Al و Cu با استفاده از دما در محدوده‌ی $500 - 1500^\circ\text{C}$ می‌باشد [۵۴-۵۶]. چنان که در شکل ۲ نمایش داده شده است، استفاده از روش‌های پیش‌فرآوری موجب به دست آمدن مواد فعالی می‌گردد که در مرحله‌ی بعد، استخراج لیتیم از آنها صورت می‌پذیرد.

به منظور بازیابی لیتیم از ضایعات LIBs توسط روش پیرومتالورژی، ابتدا از دماهای بالا برای حذف مواد آلی استفاده می‌شود. بعلاوه، طی حرارت‌دهی در دماهای بالاتر از 700°C ، ترکیبات

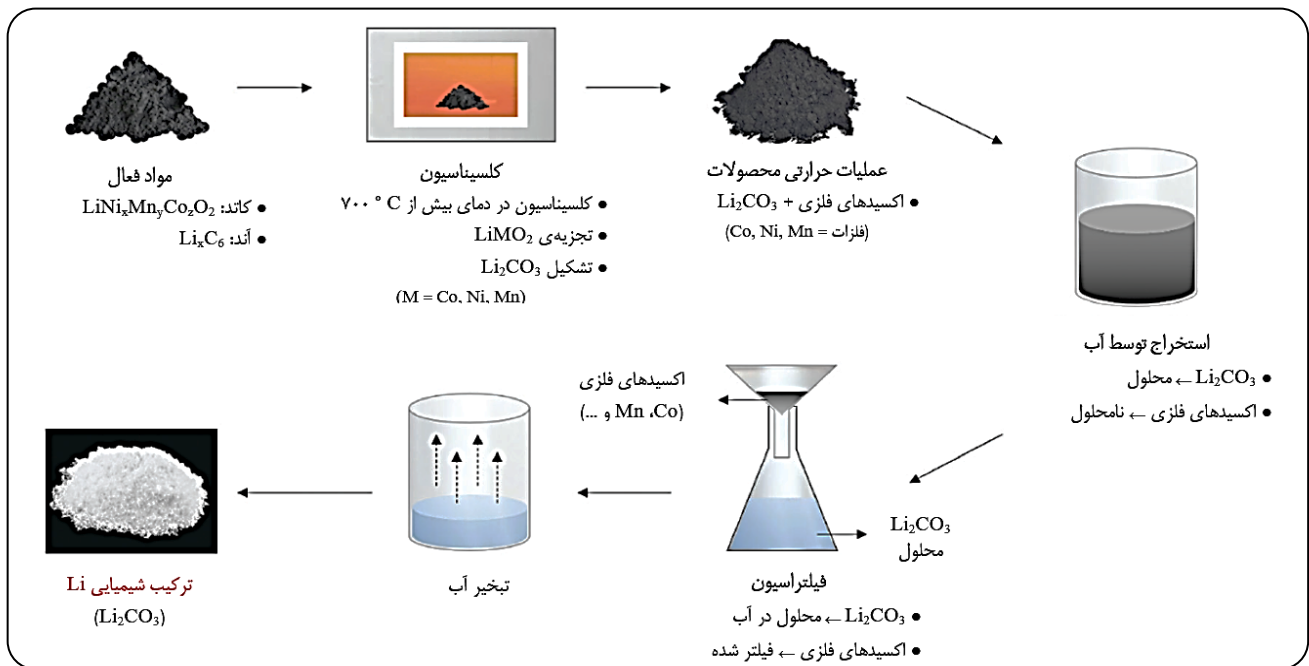
(۱) N-methyl-2-pyrrolidone

(۲) Roasting

(۳) Zinter

جدول ۶- خلاصه مطالعات صورت گرفته در زمینه بازیابی لیتیم از LIBs به روش پیرومتالورژی

مرجع	نتایج	شرایط فرآیند	منبع لیتیم
[۵۹]	بازیابی بیش از ۹۰٪ Li با خلوص بیش از ۹۹٪	دمای °C ۱۷۵۰-۱۷۰۰، استخراج با اسید	مواد الکتروود
[۶۰]	بازیابی ۸۴/۷٪ Li به صورت Li_2CO_3	دمای °C ۶۵۰ و ۳ ساعت، استخراج با اسید (H_2SO_4)	مواد کاتد
[۶۱]	بازیابی بیش از ۹۰٪ Li به صورت Li_2CO_3	دمای °C ۸۰۰ و ۴۵ دقیقه، استخراج با اسید (H_2SO_4)، جداسازی مغناطیسی	مواد کاتد
[۵۷]	بازیابی ۹۰٪ Li به صورت Li_2CO_3 با خلوص ۹۹/۹۵٪	دمای °C ۷۰ و ۵ ساعت با HNO_3 ، برشته‌سازی در دمای °C ۲۵۰ و ۱ ساعت، استخراج با آب	ضایعات LIBs
[۶۲]	بازیابی ۹۱/۳٪ Li به صورت Li_2CO_3 با خلوص ۹۹/۷٪	دمای °C ۸۰۰ و ۴۵ دقیقه، استخراج با آب	LiMn_2O_4
[۶۳]	بازیابی ۹۸/۹۳٪ Li به صورت Li_2CO_3	دمای °C ۱۰۰۰ و ۳۰ دقیقه، جداسازی مغناطیسی	LiCoO_2
[۶۴]	بازیابی ۹۳٪ Li به صورت Li_2CO_3	با افزودنی کربن در دمای °C ۷۰۰ و ۴۵ دقیقه، استخراج با آب	LiCoO_2
[۶۵]	بازیابی ۹۹/۵٪ Li به صورت Li_2SO_4	با افزودنی گاز SO_2 در دمای °C ۷۰۰ و ۱۲۰ دقیقه، استخراج با آب	LiCoO_2
[۶۶]	بازیابی ۹۹/۱۸٪ Li به صورت LiCl	با افزودنی آمونیوم کلرید (NH_4Cl) در دمای °C ۳۵۰ و ۲۰ دقیقه، استخراج با آب	LiCoO_2
[۶۷]	بازیابی ۸۵/۴۳٪ Li به صورت Li_2SO_4	با افزودنی Na_2SO_4 در دمای °C ۷۵۰ و ۹۰ دقیقه، استخراج با آب	LiNiMnCoO_2
[۶۸]	بازیابی ۹۹/۶۸٪ Li	با افزودنی کربن در دمای °C ۹۰۰ (امواج مایکرو ۵۰۰ W) و ۳۰ دقیقه، استخراج با اسید (HCl)	LiNiMnCoO_2
[۶۹]	بازیابی ۹۳/۶۷٪ Li به صورت Li_2CO_3	با افزودنی کربن در دمای °C ۶۵۰ و ۳۰ دقیقه، استخراج با آب و اسید (H_2SO_4)	LiNiMnCoO_2



شکل ۳- شماتیک بازیابی لیتیم از LIBs به روش پیرومتالورژی [۶]

هیدرومتالورژی

هیدرومتالورژی متداول‌ترین روش برای استخراج لیتیم است که از فرآیندهایی نظیر ترسیب، استخراج با حلال و جذب/تبادل یون برای استخراج یا بازیابی لیتیم استفاده می‌کند. استخراج لیتیم از منابع آبی مانند شورابه‌ها و آب دریا توسط فرآیندهای مختلف

بزرگترین عیب روش پیرومتالورژی برای بازیابی لیتیم از LIBs آن است که بعد از کلسیناسیون، مراحل اضافی شامل انحلال محصولات در آب یا حلال و جداسازی آنها مورد نیاز می‌باشد. علاوه، حلالیت پایین Li_2CO_3 (۱۳ g/L) نیازمند مقادیر زیادی حلال است. انتشار گازهای مضر طی کلسیناسیون از دیگر معایب این روش می‌باشد [۶].

(۱) Precipitation

هیدروکسید $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ و گچ $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ در $\text{pH} = 11/3$ مورد استفاده قرار گرفت. سپس، سدیم اگزالات^۲ $(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ برای حذف تمامی کلسیم و باقی مانده‌ی منیزیم به کار گرفته شد. در نهایت، بعد از کربناته شدن در دمای $90 - 80^\circ\text{C}$ ، خلوص بالایی $(99/55\%)$ از Li_2CO_3 حاصل گردید [۱۳]. به طور مشابه، در پژوهش دیگری که بر روی استخراج لیتیم توسط روش ترسیب صورت گرفت، از NaOH در فرآیند دو مرحله‌ای برای حذف یون‌های همراه لیتیم در pH بین $11/5$ تا 12 استفاده شد. در مرحله‌ی بعدی، با کربناته کردن توسط Na_2CO_3 و خنثی‌سازی به وسیله‌ی HCl ، $99/4\%$ از Li_2CO_3 بازیابی گردید [۷۱].

علاوه بر Na_2CO_3 ، سولفات آهن و هیدروکسیدهای آلومینیوم از ترسیب‌کننده‌های مؤثر هستند که در استخراج لیتیم مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در رابطه با بازیابی لیتیم، نمک‌های آلومینیوم عموماً عملکرد بهتری در مقایسه با دیگر عوامل ترسیب‌کننده‌ی کمکی دارند. معمولاً، نمک‌های LiCl حلالیت بالا در آب (حتی دو برابر برخی از نمک‌های دیگر) و واکنش‌پذیری قابل توجهی با آلومینات‌ها دارند که اساس فرآیندهایی است که شامل ترسیب و جذب لیتیم می‌باشند [۹]. لیو و همکارانش^۳ [۷۲] از پودر آلومینیوم و NaCl برای ترسیب $0/8\%$ منیزیم و $78/3\%$ لیتیم از یک شورآبه‌ی دریاچه نمک در چین با محتوای منیزیم بالا استفاده کردند. در دمای بهینه 90°C و pH نهایی $5/5$ ، نسبت جرمی $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ در رسوب نهایی تنها $0/2$ گزارش شد. تطابق pH نهایی با pH اولیه نشان داد که ترکیبات مبتنی بر آلومینیوم توانایی ترسیب لیتیم از محلول شورآبه را بدون هیچ تأثیر منفی بر محیط دریاچه نمک دارند. این درحالی است که، pH می‌تواند با نوع باز تغییر کند؛ زیرا سایر بازها مانند $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ، NaOH و پتاسیم هیدروکسید (KOH) قوی‌تر هستند و ممکن است در نهایت اکوسیستم دریاچه نمک را تغییر دهند [۹].

کاربرد روش ترسیب در استخراج لیتیم از شورآبه‌ی زمین‌گرمایی توسط شولتز و همکارانش^۴ [۷۳] با استفاده از آلومینیوم کلرید (AlCl_3) و $\text{Ca}(\text{OH})_2$ مورد بررسی قرار گرفت که در نتیجه، حدود 90% از لیتیم موجود در شورآبه بازیافت شد. در تحقیقات بعدی که بر روی شورآبه‌های زمین‌گرمایی بدون سیلیس و کلسیم انجام شدند، نشان داده شد که رسوب‌دهنده‌ی سدیم آلومینات (NaAlO_2) بهتر از AlCl_3 عمل می‌کند [۷۳، ۷۴]. با این حال، استفاده صنعتی از NaAlO_2 ممکن است غیرعملی باشد؛ زیرا شورآبه‌های زمین‌گرمایی حاوی مقادیر زیادی کلسیم هستند و این ماده احتمال رسوب همزمان کربنات‌های کلسیم را افزایش می‌دهد [۷۴].

هیدرومتالورژی به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین، عملکرد فرآیندهای هیدرومتالورژی در بازیابی لیتیم از LIBs نیز مورد توجه محققین قرار گرفته است. به این صورت که، لیتیم موجود در مواد فعال پس از پیش‌فرآوری، توسط اسیدها و بازها یونی شده و یک محلول محتوی Li^+ به دست می‌آید. سپس، بازیابی لیتیم از این محلول توسط روش‌هایی نظیر ترسیب، استخراج با حلال و جذب/تبادل یون صورت می‌گیرد. عموماً، روش هیدرومتالورژی نرخ بازیابی بالا را تضمین می‌کند و به تجهیزات اضافی نیاز ندارد و در نتیجه، به روش صنعتی بیشترین مشابهت را دارد [۶]. در ادامه، راجع به فرآیندهای هیدرومتالورژی استحصال لیتیم توضیحات تکمیلی ارائه می‌گردد.

ترسیب

فرآیند ترسیب شامل استفاده از عوامل شیمیایی برای رسوب دادن یون‌های هدف و یا حذف یون‌های مداخله‌گر از یک محلول می‌باشد. استفاده از روش ترسیب در استخراج لیتیم از شورآبه‌ها بسیار متداول است. در روش ترسیب متداول، ابتدا از انرژی خورشید برای تبخیر و تغلیظ شورآبه‌ی محتوی لیتیم استفاده می‌گردد. در مرحله‌ی بعد، ناخالصی‌هایی نظیر منیزیم توسط آهک رسوب داده می‌شوند. سرانجام، با افزودن ترکیباتی نظیر Na_2CO_3 ، تری‌سدیم فسفات (Na_3PO_4) ، آلومینیوم هیدروکسید $(\text{Al}(\text{OH})_3)$ و ... لیتیم به صورت ترکیبات نامحلول در آب رسوب می‌کند [۷۰].

روش ترسیب به دلیل مزایایی چون هزینه‌ی پایین، سهولت صنعتی شدن و سادگی روش، کاربرد قابل توجهی در استخراج لیتیم از شورآبه‌های حوضچه‌های بسته (دریاچه‌های نمک و پلایا) داشته است. چنانچه ذکر شد، مقادیر یون‌های همراه مانند Mg^{2+} ، Ca^{2+} ، Na^+ و K^+ در شورآبه‌های مختلف و نیز آب دریا معمولاً زیاد است. حضور یون‌های Mg^{2+} در این شورآبه‌ها یکی از چالش‌های اصلی است؛ زیرا هر دو یون Li^+ و Mg^{2+} دارای بار الکتریکی مثبت هستند و شعاع آنها تقریباً برابر است ($0/076\text{ nm}$ و $0/072\text{ nm}$) به طور متناظر برای لیتیم و منیزیم). بنابراین، نسبت $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ در فرآیندهای ترسیب اهمیت زیادی دارد.

در پژوهش صورت گرفته توسط ان و همکارانش^۱ [۱۳]، یک نمونه شورآبه با محتوای $0/9 - 0/7\text{ g/L}$ لیتیم و $15 - 18\text{ g/L}$ منیزیم با مقادیر قابل توجهی از یون‌های دیگری نظیر SO_4^{2-} ، Cl^- ، Na^+ و K^+ برای استخراج لیتیم مورد بررسی قرار گرفت. به دلیل نسبت بالای $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ یک فرآیند دو مرحله‌ای به کار گرفته شد. ابتدا آهک برای استخراج ناخالصی‌هایی به شکل منیزیم

(۱) An et al.

(۳) Liu et al.

(۲) Oxalate sodium

(۴) Schultze et al.

تری-*n*-اکتیل فسفین اکسید^۲ (TOPO)، d2EHPA^۲، اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو-^۳ اتیل هگزیل استر^۳ (PC-88A)، مونو-^۲ اتیل هگزیل فسفونیک اسید^۴ (MEHPA)، بیس-^۲، ^۴، ^۴ - تری متیل پنتیل فسفونیک اسید^۵ (Cyanex 272)، تری آلکیل فسفین اکسید^۶ (Cyanex 923)، ^۱- فنیل دکان-^۱، ^۳- دی آن^۷ (LIX 54) و دی بنزوتیل متان^۸ (DBM) [۷۴].

در سیستم‌های چند جزئی مانند شورآبه‌ها، مجموعه‌ای از مواد شیمیایی آلی و غیرآلی به عنوان رقیق کننده، استخراج گر و کمک استخراج گر معرفی می‌شوند. استخراج گر به عنوان یک عامل کیلیت ساز^۹ برای محلول رقیق عمل می‌کند، در حالی که کمک استخراج گر نقش یک "افزودنی هم‌افزایی" را بر عهده دارد [۹]. به عنوان مثال، TBP و کلرید آهن (FeCl₃) به ترتیب به عنوان استخراج گر و کمک استخراج گر در برخی پژوهش‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۹۶، ۹۷]. طی فرآیند، یون‌های لیتیم ابتدا با FeCl₃ و TBP یک کمپلکس محلول [Li(FeCl₄ * 2TBP)_{org}] تشکیل می‌دهند. ظرفیت استخراج سیستم TBP به این ترتیب بود: H⁺ > Li⁺ > Mg²⁺ > Na⁺ > K⁺. بنابراین، پس از آن، HCl برای عاری سازی یون لیتیم (که در فاز آلی قرار گرفته بود) و تولید [Li(FeCl₄ * 2TBP)_{org}] به کار برده شد. در این زمان، یک فاز تبادل یون اضافی (صابونی سازی) برای تبدیل استخراج گر هیدروژنه شده به نوع سدیمی آن [Na(FeCl₄ * 2TBP)_{org}] نیاز است؛ زیرا [Li(FeCl₄ * 2TBP)_{org}] نمی‌تواند به لیتیم متصل شود [۹۷، ۹۸]. ژرو و همکارانش^{۱۰} [۹۶، ۹۸-۱۰۰] سه رقیق کننده‌ی متیل ایزوبوتیل کتون^{۱۱} (MIBK)، نفت سفید^{۱۲} و ^۲- اکتانول را برای استخراج مؤثر لیتیم از شورآبه توسط استخراج گر TBP مایع مورد بررسی قرار دادند. آنها محلول‌های نمکی از روی، کرم و آهن (یعنی روی کلرید (ZnCl₂))، کرم کلرید (CrCl₃) و FeCl₃ را نیز به عنوان کمک استخراج گر برای بازیابی لیتیم از شورآبه‌ها مورد مطالعه قرار دادند [۹۸]. استخراج لیتیم از آب دریا توسط روش استخراج با حلال به ندرت به کار گرفته شده است. برای این منظور، انواع استخراج گرها نظیر الکل‌های نوع یک (C₃-C₅) و الکل‌های آلیفاتیک (C₆-C₈) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با این وجود، ایزوبوتانول به عنوان مؤثرترین الکل پیشنهاد شده است. مطالعات نشان داده است که این حلال‌ها موجب حذف یون‌های دو ظرفیتی همراه لیتیم می‌شوند و بنابراین برای پیش‌فرآوری شورآبه‌های زمین‌گرمایی پیچیده مناسب هستند [۹].

از روش ترسیب برای بازیابی فلزات ارزشمند از ضایعات LIBs نیز می‌توان استفاده کرد. با این وجود، بازیابی همزمان Ni، Co، Li و Mn کاملاً چالش‌برانگیز است. غلظت‌های نسبتاً بالایی از ناخالصی‌ها مانند Al، Fe و Cu در محلول استخراج وجود دارند. تنظیم pH در ۳/۵ شیوه‌ی ترسیب متداول برای Al³⁺ و Fe³⁺ می‌باشد. رسوبات آلومینیوم و آهن به صورت هیدروکسید حلالیت بسیار پایینی در pH معادل ۳/۵ دارند [۷۵]. ترسیب سولفیدی یک روش گزینش‌گر برای بازیابی رسوبات سولفید مس (CuS) می‌باشد. ترکیب CuS، حتی در شرایط بسیار اسیدی، حلالیت پایینی دارد [۷۶]. همچنین، Mn می‌تواند توسط ترسیب اکسایشی با پتاسیم پرمنگنات (KMnO₄) [۷۷] یا از [۷۸] از Mn²⁺ به Mn³⁺ اکسید شود. بعد از بازیابی فلزات واسطه، ترسیب‌کننده‌هایی نظیر NaOH، Na₃PO₄ و Na₂CO₃ برای ترسیب دیگر فلزات محلول و استخراج لیتیم به صورت Li₂CO₃ یا لیتیم فسفات (Li₃PO₄) مورد استفاده قرار می‌گیرند. به عنوان مثال، Li₂CO₃ در شرایط pH بالا حلالیت کمتری دارد. همچنین، حلالیت آن با افزایش دما کاهش می‌یابد (۱۲/۹ g/L) در دمای ۲۵ °C، ۱۰/۸ g/L در دمای ۴۰ °C که ترسیب را آسان تر می‌کند [۶]. با این وجود، Li₃PO₄ به طور قابل توجهی حلالیت کمتری در مقایسه با Li₂CO₃ دارد [۷۹].

جدول ۷ خلاصه‌ی نتایج استفاده از روش‌های ترسیب برای استخراج لیتیم را ارائه می‌کند. تحقیقات صورت گرفته در این زمینه نشان می‌دهد که چالش اصلی در استفاده از روش ترسیب مستقیم، پیچیدگی اثرات ترسیب همزمان یون‌های همراه لیتیم برای بهینه‌سازی نرخ بازیابی است [۹].

استخراج توسط حلال

فرآیند استخراج با حلال از تفاوت حلالیت یون‌های لیتیم میان فازهای آبی و آلی غیرقطبی استفاده می‌کند تا استخراج لیتیم از منابع آبی لیتیم را بهبود بخشد. در سیستم‌های صنعتی، شورآبه‌های محتوی نسبت جرمی Mg²⁺/Li⁺ بالا بسیار متداول هستند. روش استخراج با حلال می‌تواند برای بازیابی لیتیم از چنین شورآبه‌هایی با محتوای منیزیم و حتی کلسیم بالا مورد استفاده قرار گیرد [۹]. برخی از حلال‌های مورد استفاده جهت استخراج و بازیابی لیتیم از شورآبه‌ها عبارتند از: تری-*n*- بوتیل فسفات^۱ (TBP)،

(۱) Tri-*n*-butyl phosphate

(۳) 2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester

(۵) Bis-2,4,4-trimethylpentyl phosphonic acid

(۷) 1-Phenyldecane-1,3-dione

(۹) Chelating agent

(۱۱) Methyl isobutyl ketone

(۲) Tri-*n*-octyl phosphine oxide

(۴) Mono-2-ethylhexyl phosphonic acid

(۶) Trialkyl phosphine oxide

(۸) Dibenzoyl methane

(۱۰) Zhou et al.

(۱۲) Kerosene

جدول ۷- مطالعات اخیر در زمینه‌ی بازیابی لیتیم از منابع مختلف توسط روش ترسیب

مرجع	نتایج	شرایط فرآیند	منبع لیتیم
[۸۰]	بازیابی ۷۶/۴٪ از Li	آلومینیوم کلرید تک آبه (AlCl ₃ .H ₂ O) و NaOH	شورآبه‌ی دریاچه ارومیه (Mg ²⁺ /Li ⁺ = ۳۲۵/۸)
[۸۱]	بازیابی ۷۵/۶٪ از Li	NaOH و AlCl ₃	شورآبه‌ی میدان نفتی (Mg ²⁺ /Li ⁺ = ۴/۹۶)
[۸۲]	بازیابی بیش از ۹۱٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۹/۷۰٪	HCl, NaOH, Na ₂ CO ₃ , AlCl ₃ .6H ₂ O, BaCl ₂ .2H ₂ O	شورآبه‌ی دریاچه تاجینار (Mg ²⁺ /Li ⁺ = ۱۹/۲۲)
[۸۳]	بازیابی ۹۰٪ از Li	Al(OH) ₃	شورآبه‌ی بحرالمیت (Mg ²⁺ /Li ⁺ = ۲۵۸۰)
[۱۳]	تولید Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۹/۵۵٪	Na ₂ CO ₃ , Na ₂ C ₂ O ₄ , Ca(OH) ₂	شورآبه‌ی دریاچه ایونی (Mg ²⁺ /Li ⁺ = ۱۶-۲۲)
[۸۴]	بازیابی ۸۶/۷۳٪ از Li	سدیم متاسیلیکات (Na ₂ SiO ₃)	شورآبه‌ی سنتزی (Mg ²⁺ /Li ⁺ = ۳۰)
[۸۵]	بازیابی ۵۱/۶۲٪ از Li به صورت Li ₃ PO ₄	Na ₃ PO ₄	شورآبه‌ی دریاچه نمک (چین)
[۸۶]	بازیابی ۷۱٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃	H ₂ SO ₄ (۲ مولار)، H ₂ O ₂ (۳۰ g/L)، دمای ۶۰ °C، Na ₂ CO ₃ دمای ۵۰ °C	مواد کاتد
[۸۷]	بازیابی ۸۹٪ از Li به صورت Li ₃ PO ₄	سیتریک اسید + H ₂ O ₂ ، C ₂ H ₈ N ₂ O ₂ + (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ، دی- (۲-اتیل هگزریل) فسفریک اسید ^۱ (D2EHPA)، دمای ۵۵ °C، Na ₂ PO ₄ (۰/۵ مولار)	مواد کاتد
[۸۸]	بازیابی ۸۵/۵۶٪ از Li به صورت Li ₃ PO ₄	اکسیداسیون در دمای ۶۰۰ °C، H ₂ SO ₄ (۰/۲۸ مولار)، NaOH، Na ₃ PO ₄ ، دمای ۸۵ °C، H ₂ O ₂ (۱۶ g/L)	مواد کاتد
[۸۹]	بازیابی ۷۵٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۷٪	تبخیر چند مرحله‌ای، محلول Na ₂ CO ₃ در دمای ۹۰ °C	پساب صنعتی محتوی لیتیم
[۹۰]	بازیابی ۹۹/۷٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃	تری کلرو استیک اسید (۳ مولار)، H ₂ O ₂ (۵۰ g/L)، دمای ۸۰-۷۰ °C، محلول اشیاع Na ₂ CO ₃	LiNi _{0.3} Mn _{0.3} Co _{0.3} O ₂
[۹۱]	بازیابی ۹۸/۲۲٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۹/۹٪	فرمیک اسید (۲ مولار)، H ₂ O ₂ (۵۰ g/L)، دمای ۷۰ °C، محلول اشیاع Na ₂ CO ₃ ، دمای ۶۰-۲۰ °C	LiNi _{0.3} Mn _{0.3} Co _{0.3} O ₂
[۹۲]	بازیابی ۹۱/۲۳٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۹٪	سدیم پرسولفات (۴۰۰ g/L)، دمای ۸۵ °C، Na ₂ CO ₃	LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂
[۹۳]	بازیابی ۸۲/۵۵٪ از Li به صورت Li ₃ PO ₄ با خلوص ۹۶/۵٪	آسیاب گلوله‌ای با نمک دی سدیم اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید ^۲ (EDTA-2Na)، H ₃ PO ₄ (۰/۶ مولار)	LiFePO ₄
[۹۴]	بازیابی ۹۵/۰۵٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص ۹۹/۹۵٪	استیک اسید (۰/۸ مولار)، H ₂ O ₂ (۱۲۰ g/L)، دمای ۵۰ °C	LiFePO ₄
[۹۵]	بازیابی تقریباً ۱۰۰٪ از Li به صورت Li ₂ CO ₃ با خلوص بیش از ۹۹٪	HCl (۱/۵ مولار)، CO ₂	آند

آب دریاست [۱۰۱].

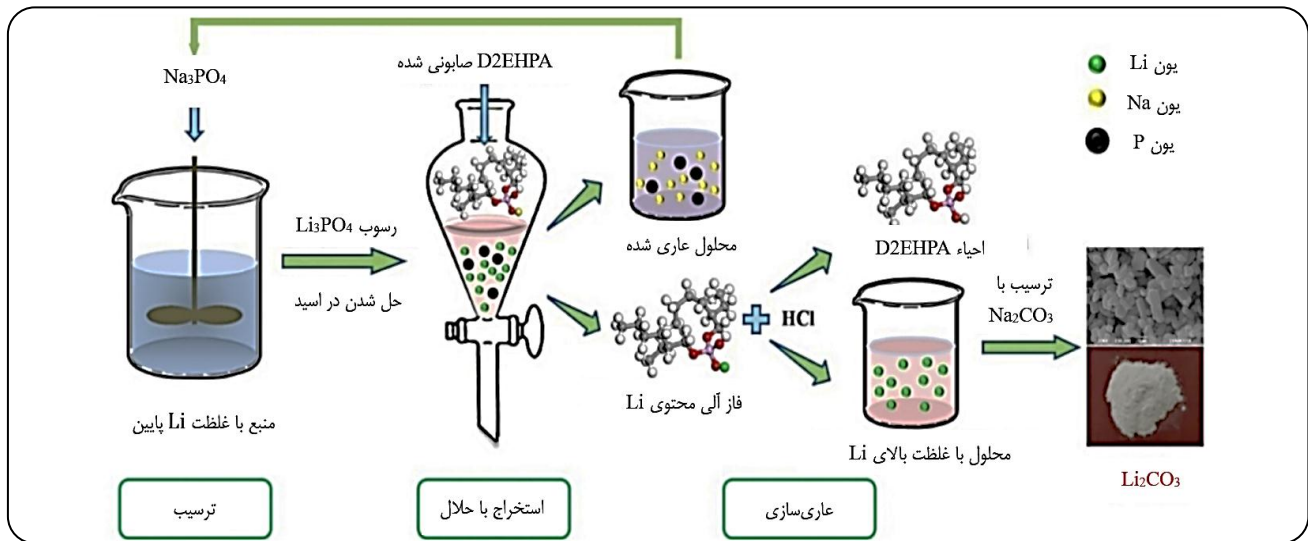
روش استخراج توسط حلال برای بازیابی لیتیم از LIBs نیز به کار گرفته می‌شود که مشابه استخراج لیتیم از منابع آبی، از یک سیستم دو فازی متشکل از مایعات قطبی و غیر قطبی برای جداسازی لیتیم از مواد کاتد استفاده می‌کند. استخراج گرهای غیر قطبی اساساً برای جداسازی فلزات ارزشمند مانند Co، Ni و Mn به کار گرفته می‌شوند و لیتیم از محلول آبی باقیمانده استخراج می‌گردد [۶]. حلال‌هایی نظیر Cyanex272 [۱۰۲]، PC-88A [۱۰۳] و D2EHPA [۱۰۴] برای جداسازی Co، Ni و Mn مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در روشی که توسط سانگ و همکارانش^۳ [۱۰۱] به منظور استخراج لیتیم از منابع با غلظت پایین پیشنهاد داده شد، ابتدا لیتیم موجود در یک خوراک سنتزی توسط Na₃PO₄ ترسیب داده شد تا به رسوب Li₃PO₄ تبدیل شود. در مرحله‌ی بعد، رسوب Li₃PO₄ توسط HCl حل شده و استخراج گر D2EHPA و رقیق کننده‌ی نفت سفید به طور همزمان برای بازیابی لیتیم به کار گرفته شدند. سپس، فاز آلی محتوی غلظت بالای Li توسط Na₂CO₃ رسوب داده شد و لیتیم به صورت Li₂CO₃ حاصل گردید (شکل ۴ [۹]). یافته‌های آنها نشان دهنده‌ی معرفی یک روش مؤثر برای بازیابی غلظت‌های پایین لیتیم از منابعی چون

(۱) Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid

(۲) Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt

(۳) Song et al.



شکل ۴- استخراج لیتیم توسط حلال از منابع با غلظت‌های پایین [۹،۱۰،۱۱]

شیمیایی استخراج‌گر با قیمت بالا نیاز است. بعلاوه، کنترل دقیق شرایط مانند pH و غلظت حلال ضروری است؛ زیرا بر راندمان استخراج به طور قابل توجهی اثرگذار است. با این وجود، استفاده از روش‌های استخراج با حلال در کاربردهای صنعتی آینده به علت سادگی آنها و کارآمدی مناسب در استخراج لیتیم از محلول‌های آبی چندجزئی پیشنهاد شده است [۶]. نتایج برخی مطالعه‌ی صورت گرفته در زمینه‌ی استخراج لیتیم توسط حلال در جدول ۸ ارائه شده است.

علاوه بر حلال‌های آلی، مایعات یونی نیز، به عنوان نمک‌های آلی، استخراج‌گرهای زیست‌سازگاری برای بازیابی گرینشی فلزات هستند. مطالعات متعددی در خصوص استخراج فلزات از محلول‌های محتوی فلزات ارزشمند توسط مایعات یونی صورت گرفته است [۱۰۷-۱۰۹]. مایعات یونی نظیر بتا- دی کتون‌ها، تترابوتیل‌آمونیم ۲-اتیل هگزیل هیدروژن ۲-اتیل هگزیل فسفات^۴ و کتون‌ها به علت کارآمدی در جداسازی لیتیم از محلول‌ها در مطالعات علمی به محبوبیت زیادی دست یافته‌اند. با این وجود، اثرات زیست‌محیطی استفاده از مایعات یونی بر روی آب‌های زمین‌گرمایی یا آب دریا نیاز به تحقیقات بیشتر دارد. بعلاوه، جداسازی و بازیابی مایعات یونی امر ساده‌ای نیست. همچنین، قیمت بالای مایعات یونی، تلفات آنها طی استخراج، حلالیت کم آنها در آب، سطح تماس پایین و گرانبوی زیاد آنها نسبت به محلول‌های آبی که انحلال و نفوذ آنها را دشوار می‌سازد، کاربرد صنعتی آنها را محدود می‌کند [۹،۷۵].

ژانگ و همکاران^(۱) [۱۰۵] از حلال PC-88A برای جداسازی لیتیم از ترکیب LiCoO_2 استفاده کردند؛ به طوری که، مواد کاتد توسط HCl استخراج شدند و برای جداسازی یون‌های Li^+ و Co^{2+} استفاده گردید. در این پژوهش، Co با استفاده از حلال PC-88A و رقیق‌کننده‌ی نفت سفید در pH = ۶/۷ جداسازی شد و لیتیم به صورت محلول آبی خارج گردید. سپس، به محلول آبی محتوی لیتیم ترکیب Na_2CO_3 اضافه شد تا Li_2CO_3 رسوب کند. بر اساس نتایج، محتوای Co در رسوب Li_2CO_3 کمتر از ۰/۰۷٪ اندازه‌گیری شد و میزان بازیابی لیتیم ۸۰٪ حاصل گردید [۱۰۵]. چن و همکاران^(۲) [۱۰۶] به منظور استخراج لیتیم از پودر $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ ابتدا محلول ۲ مولار H_2SO_4 را در دمای 70°C مورد استفاده قرار دادند و سپس حلال Cyanex272 را برای جداسازی Co و Mn از (در فاز آلی) Li و Ni (در فاز آبی) در pH = ۶ به کار گرفتند. در مرحله‌ی بعد، Li و Ni توسط دی متیل گلی‌اکسیم^(۳) (DMG) در pH = ۹ از محلول آبی جداسازی شدند. در این pH، DMG واکنش‌پذیری پایینی با لیتیم دارد، اما واکنش‌پذیری آن با Ni بالاست. در نتیجه، Ni به صورت جامد از محلول جدا شده و محلول محتوی لیتیم باقی می‌ماند. پس از آن، برای به دست آمدن Li_2CO_3 ماده‌ی Na_2CO_3 به محلول اضافه گردید. همچنین، Co و Mn توسط حلال آلی D2EHPA در pH = ۲/۹۵ جدا شدند [۱۰۶]. بنابر آنچه بیان شد، استخراج لیتیم از منابع آبی و نیز جداسازی فلزات ارزشمند از LIBs توسط حلال‌های آلی به طور مؤثری امکان‌پذیر می‌باشد. در این شیوه به مقادیر زیادی ترکیبات

(۱) Zhang et al.

(۳) Dimethylglyoxime

(۲) Chen et al.

(۴) Tetrabutylammonium 2-ethylhexyl hydrogen-2-ethylhexylphosphonate

جدول ۸- خلاصه‌ی نتایج مطالعات علمی صورت گرفته در زمینه‌ی استحصال لیتیم از منابع مختلف توسط روش استخراج با حلال

مرجع	نتایج	شرایط فرآیند	منبع لیتیم
[۱۰۱]	بازیابی ۹۰٪ از Li به صورت Li_2CO_3	Na_2CO_3 ، نفت سفید، D2EHPA	محلول سنتزی محتوی لیتیم
[۹۷]	بازیابی ۹۹/۸٪ از Li	۲-اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو-۲-اتیل هگزیل استر ^۱ ، TBP، FeCl_3	شورابه دریاچه نمک شرق تایچینار
[۱۱۰]	بازیابی ۹۸٪ از Li	مابع یونی سدیم بیس (تری فلورو متیل سولفونیل) آمید ^۲ TBP + (NaNTf_2)	شورابه‌ی سنتزی
[۱۱۱]	بازیابی ۷۲٪ از Li به صورت Li_2CO_3 با خلوص ۹۹/۷٪	مخلوط H_2SO_4 و H_2O_2 ، NaOH، Cyanex 272، D2EHPA، نفت سفید، Na_2CO_3 ، دمای 95°C	LIBs
[۱۰۲]	بازیابی ۸۰٪ از Li به صورت Li_2CO_3 با سخلوص بیش از ۹۸٪	H_2SO_4 (۴ مولار)، گلکز، دمای 90°C ، Cyanex 272، D2EHPA، محلول اشباع Na_2CO_3	LIBs
[۱۰۶]	بازیابی ۹۴٪ از Li به صورت Li_2CO_3	H_2SO_4 (۲ مولار)، H_2O_2 (۳۳ g/L)، دمای 70°C ، Cyanex 272، محلول اشباع Na_2CO_3	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$
[۱۱۲]	بازیابی ۸۶/۲٪ از Li به صورت Li_2CO_3 با خلوص بیش از ۷۴/۲٪	HCl (۵/۰ مولار)، دمای 60°C ، تری‌هگزیل (تترادسیل) فسفونیوم کلرید ^۳ (Cyphos IL-101)، محلول اشباع Na_2CO_3 ، دمای 60°C	LiCoO_2

جذب انتخابی / تبادل یون

مواد جاذب دیگر، مانند جاذب‌ها یا تبادل یون‌های آلی، اغلب آنها گزینش‌پذیری کمتری برای یون‌های لیتیم ارائه کرده‌اند [۹]. با این وجود، مطالعات اخیر نشان می‌دهد که جاذب‌های بر مبنای $\text{Al}(\text{OH})_3$ (کریستالی، آمورف یا پلیمری) به صورت ترجیحی لیتیم را از محلول‌های شورابه متنوع جذب کرده‌اند؛ زیرا به دلیل قرارگیری یون‌های لیتیم در فضاهای هشت وجهی لایه‌های $\text{Al}(\text{OH})_3$ ، فرآیند جذب اساساً فیزیکی است. استخراج لیتیم از منابع آبی توسط روش جذب با غربال‌های یونی به طور چشمگیری پیشرفت کرده است. با این وجود، به علت هزینه‌ی بالای مواد مورد نیاز، نرخ جذب پایین، اندازه کوچک و حلالیت آنها و نیز نیاز به اسیدها برای فرآیند دفع، استفاده از غربال‌های یونی برای کاربردهای صنعتی دشوار است [۹]. جدول ۹ نتایج برخی از مطالعات صورت گرفته در زمینه استخراج لیتیم توسط فرآیند جذب/تبادل یون را نشان می‌دهد.

استفاده از فرآیند جذب/تبادل یون تنها به استخراج لیتیم از منابع آبی محدود نمی‌شود، بلکه در بازیابی لیتیم از ضایعات LIBs نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. به عنوان مثال، در پژوهش صورت گرفته توسط وانگ و همکارانش^۴ [۱۱۳]، با استفاده از محلول آمونیاک (NH_3) -آب- آمونیوم بی‌کربنات $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$ توسط هیدروژن پراکسید (H_2O_2) لیتیم از LIBs استخراج گردید. سپس، برای جذب انتخابی لیتیم از محلول محتوی Li، Ni و Co، یک غربال لیتیم-یون از نوع منگنز مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد، غربال لیتیم-یون از محلول خارج و در HCl حل شد. سپس، NaOH و Na_2CO_3 برای جداسازی لیتیم و ترسیب Li_2CO_3 به محلول اضافه شدند. بر اساس نتایج راندمان بازیابی مستقیم Li، Ni و Co از پودر LIBs به ترتیب

معمولاً در مواردی که غلظت لیتیم پایین بوده و جداسازی گزینش‌پذیر Li^+ از سایر یون‌های همراه سخت باشد از فرآیند جذب/دفع استفاده می‌شود. عموماً جذب و دفع لیتیم به عنوان فرآیندهای تبادل یون در نظر گرفته می‌شوند. در این فرآیند، pH محلول اهمیت اساسی دارد؛ زیرا pH محلول اثر قابل توجهی بر ظرفیت جذب و دفع Li^+ در ماده‌ی تبادل یون دارد. در محیط بازی، مواد تبادل یون ترجیحاً Li^+ را جذب کرده و یون‌های H^+ را رها می‌کنند. پس از آن، زمانی که pH محلول نسبتاً به سمت اسیدی میل کند، این مواد یون‌های H^+ را از محلول جذب کرده و لیتیم جذب شده را با غلظت زیاد و خلوص بالا دفع می‌کنند. به دلیل همزمانی رهائش یون‌های هیدروژن طی جذب Li^+ ، pH محلول به طور قابل توجهی افت می‌کند. بنابراین، استفاده از pH اولیه بالا مناسب‌تر است. عموماً، استخراج لیتیم از شورابه‌ها ساده‌تر از آب دریاست؛ زیرا غلظت لیتیم در شورابه‌ها سه تا ده برابر بیشتر است. با این وجود، به دلیل غلظت بالای سایر یون‌های همراه با لیتیم، جاذب باید ظرفیت جذب و گزینش‌پذیری بالایی نسبت به لیتیم داشته باشد [۹].

برخی جاذب‌های آلی و غیرآلی با توانایی جذب گزینش‌گر نسبت به Li^+ در این زمینه مورد استفاده قرار گرفته‌اند که اکثریت آنها ترکیبات لیتیم-فلز-اکسید می‌باشند. این غربال‌های لیتیم-یون به طور موفقیت‌آمیزی برای کاربرد در فرآیند بازیابی لیتیم از محلول-های آبی محتوی دیگر یون‌های فلزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این غربال‌ها به دو دسته‌ی اصلی لیتیم تیتانیم اکسید (LTO) و لیتیم منگنز اکسید (LMO) طبقه‌بندی می‌شوند. در رابطه با استفاده از

(۱) 2-Ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester

(۳) Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride

(۲) Sodium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide

(۴) Wang et al.

جدول ۹- مطالعات صورت گرفته در زمینه‌ی استخراج لیتیم از منابع مختلف با استفاده از فرآیند جذب

منبع لیتیم	نوع جاذب	شرایط فرآیند	ظرفیت جذب (mg/g)	مرجع
شورابه دریاچه‌ی ارومیه	نانوساختار MnO ₂	دمای ۲۹۸ K، pH=۱۱، ۱۲۰ ساعت	۶۲/۴۶	[۱۱۴، ۱۱۵]
شورابه دریاچه‌ی ایونی	Li _{1.33} Fe _x Mn _{1.67-x} O ₄	در pH=۷/۲ و ۸ ساعت	۲۸	[۱۱۶]
دریاچه نمک غرب تاجیکستان	Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄ دانه بندی شده توسط پلی وینیل کلرید ^۱ (PVC) و پلی اکریلونیتریل ^۲ (PAN)	دمای محیط، pH=۷/۱، ۱ ساعت	۱۱/۹۰	[۱۱۷]
شورابه‌ی قارهان	پلی اکریل آمید ^۳ (PAA) - MnO ₂	دمای ۳۰۳ K، ۴۸ ساعت	۱۸/۶	[۱۱۸]
شورابه‌ی طبیعی (۱۴۵۷ mg/L Li ⁺)	Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄	pH=۶/۵، ۲۴ ساعت	۵۰ <	[۱۱۹]
شورابه‌ی ستری (۳۰۰ mg/L Li ⁺)	نانو الیاف متخلخل الکتروریسی شده H ₄ Ti ₅ O ₁₂	دمای محیط، pH=۱۱، ۳۰ دقیقه	۵۹/۱	[۱۲۰]
آب دریا (۶/۰۸ mg/L)	Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄	دمای محیط، pH=۱۰، ۴۸ ساعت	۱۰/۰۵	[۱۲۱]
محلول LiOH (۵۰ mg/L Li ⁺)	LiAl _x Mn _{2-x} O ₄	دمای محیط، pH=۸-۹، ۱۲ ساعت	۲۷/۳۸	[۱۲۲]
محلول LiCl (۶۹/۴ mg/L Li ⁺)	LiMn ₂ O ₄	دمای محیط، pH=۱۳، ۷۲ ساعت	۳۰/۹	[۱۲۳]
محلول لیتیم (۱۳۷/۸ mg/L Li ⁺)	Li _{1.36} Mn _{1.63} O ₄	دمای محیط، pH=۱۱، ۱۲۰ ساعت	۶۳/۱۵	[۱۲۴]

فرآیندهای الکتروشیمیایی مبتنی بر الکترو-غشا

فرآیند الکترودیالیز^۵ (ED) را می‌توان به عنوان شناخته شده‌ترین فرآیند مبتنی بر الکترو-غشا در نظر گرفت. فرآیند ED یک روش جداسازی الکتروشیمیایی بر اساس غشاست که به طور گسترده در نمک‌زدایی از آب دریا، بازیابی NaCl از آب دریا و آب لب‌شور^۶ و نیز استخراج فلزات از آب دریا، شورابه‌ی دریاچه نمک و شورابه‌ی تغلیظ شده استفاده می‌گردد [۱]. شماتیک فرآیند ED در شکل ۵ ارائه شده است که در آن مجموعه‌ای از غشاهای تبادل آنیونی^۷ (AEM) و غشاهای تبادل کاتیونی^۸ (CEM) به صورت متناوب بین آند و کاتد قرار گرفته‌اند. در طول فرآیند ED، یون‌های هدف تحت نیرو محرکه‌ی الکتریکی اعمال شده بین دو الکتروود، با عبور از غشای نیمه تراوا به صورت گزینش‌گر از محفظه‌ی رقیق به محفظه‌ی غلیظ منتقل می‌شوند. بنابراین، غشا نقش کلیدی را در جداسازی یون بر عهده دارد. کاتیون با عبور از CEM با بار منفی به سمت کاتد حرکت می‌کند؛ درحالی‌که آنیون با عبور از AEM با بار مثبت به سمت آند مهاجرت می‌کند که این جابه‌جایی‌ها موجب ایجاد غلظت‌های مختلف در بخش‌های رقیق و غلیظ می‌شود [۱۲۶].

مصرف انرژی ویژه (E_{SEC}) یک پارامتر ارزیابی اقتصادی فرآیند ED می‌باشد که توسط رابطه‌ی زیر محاسبه می‌گردد و می‌تواند به صورت انرژی الکتریکی مورد نیاز برای استخراج یک مول Li⁺ از خوراک در محفظه‌ی نمک‌زدایی تعریف شود [۱۲۷]:

$$E_{SEC} = \frac{\int_0^t I(t) dt}{n_R} \quad (2)$$

به ۷۶/۱۹، ۹۶/۲۳ و ۹۴/۵۷٪ رسید [۱۱۳]. روش جذب انتخابی توسط غربال‌های لیتیم-یون یک روش آسان با میزان آلودگی کم است. با این وجود، غربال لیتیم-یون با ساختار اسپینل^۴ از نوع منگنز بسیار گران‌قیمت بوده و به فرآیند استخراج اضافی برای جداسازی منگنز اکسید (MnO₂) نیاز دارد [۶].

فناوری‌های الکتروشیمیایی

فناوری‌های متداول استخراج و بازیابی لیتیم پیوسته با چالش‌هایی نظیر طولانی بودن زمان فرآیند، مصرف انرژی بالا و تولید پساب زیاد روبه‌رو هستند که استفاده از آنها را به عنوان روش‌های قابل اطمینان در استحصال لیتیم با محدودیت مواجه ساخته است. طی سال‌های اخیر، فرآیندهای الکتروشیمیایی جداسازی یون به عنوان فناوری‌های ساده و زیست‌سازگار ظهور کرده‌اند که می‌توانند به طور مؤثری در استخراج گزینش‌گر لیتیم و دیگر عناصر ارزشمند به کار گرفته شوند. به منظور استخراج لیتیم، سیستم‌های الکتروشیمیایی به علت ظرفیت بالای بازیابی لیتیم، قابل تنظیم بودن، برگشت‌پذیری و گزینش‌گری مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر منابع آبی لیتیم، فناوری‌های الکتروشیمیایی را می‌توان در بازیابی لیتیم و دیگر فلزات از ضایعات LIBs نیز به کار گرفت. سیستم‌های الکتروشیمیایی استحصال لیتیم را می‌توان به دو دسته‌ی کلی فرآیندهای مبتنی بر الکترو-غشا و فرآیندهای مبتنی بر باتری طبقه‌بندی نمود [۱۲۵]. در ادامه، توضیحات بیشتری راجع به فرآیندهای الکتروشیمیایی استحصال لیتیم از منابع مختلف ارائه می‌گردد.

(۱) Polyvinyl chloride

(۳) Polyacrylamide

(۵) Electrodialysis

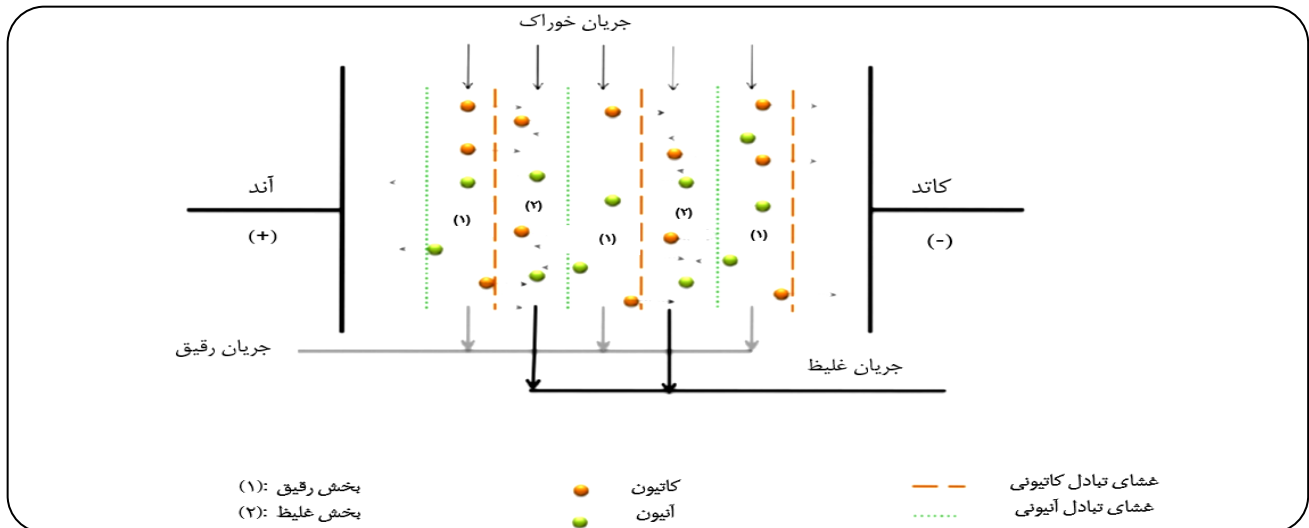
(۷) Anion exchange membrane

(۲) Polyacrylonitrile

(۴) Spinel

(۶) Brackish water

(۸) Cation exchange membrane



شکل ۵- شماتیک فرآیند ED [۱۲۶]

جداسازی و بازده اقتصادی فرآیند، پتانسیل اعمال شده‌ی بهینه ۵ V و سرعت جریان بهینه ۶/۲ cm/s تعیین شد.

پژوهش‌های صورت گرفته همچنین نشان می‌دهند که یون‌های Li^+ و Mg^{2+} نمی‌توانند به سادگی توسط روش‌های متداول الکترودیالیز از یکدیگر جدا شوند؛ زیرا هر دوی آنها کاتیون‌های فلزی هستند. الکترودیالیز گزینش‌گر^۴ (S-ED) یک فناوری جدید ED است که در آن غشاهای تبادل یون استاندارد با غشاهای تبادل یون گزینش‌گر تک ظرفیتی جایگزین شده‌اند. اصول استخراج لیتیم توسط S-ED به این صورت است که کاتیون‌های تک ظرفیتی از غشای تبادل یون گزینش‌گر عبور می‌کنند و غلظت آنها در محفظه‌ی تغلیظ افزایش می‌یابد. کاتیون‌های دو ظرفیتی در محفظه‌ی رقیق‌سازی باقی می‌مانند؛ زیرا غشای گزینش‌گر توسط کاتیون‌های تک ظرفیتی مسدود می‌شود. سرانجام، Na_2CO_3 به محلول تغلیظ شده متشکل از مخلوط کاتیون‌های تک ظرفیتی در دمای 90°C - 80°C افزوده می‌شود تا Li_2CO_3 با درجه‌ی خلوص بالا رسوب کند. *بینگ و همکاران*^۵ [۱۲۹] اثر جریان اعمال شده و غلظت شورابه را بر روی استخراج لیتیم توسط یک فرآیند S-ED تک مرحله‌ای بررسی کردند. نتایج ایشان ثابت کرد که جریان‌های بالا تا چگالی جریان حدی^۶ (LCD) می‌توانند موجب بهبود بازیابی لیتیم و عملکرد جداسازی شوند. همچنین، در این پژوهش، فرآیند مطابق با LCD به چهار مرحله تقسیم شد که در فرآیند S-ED چند مرحله‌ای با تنظیم تدریجی جریان، قابلیت بازیابی لیتیم به بیش از ۹۰٪ نیز رسید.

که در آن U پتانسیل اعمال شده (V)، I شدت جریان (A)، t زمان عملکرد (h) و n_R تعداد مول‌های Li^+ مهاجرت کرده از محفظه‌ی نمک‌زدایی می‌باشند. همچنین، بازده جریان (η) به صورت رابطه‌ی زیر تعریف می‌شود [۱۲۷]:

$$\eta(\%) = \frac{(n_t - n_0) \cdot z \cdot F}{N \int_0^t I(t) dt} \times 100\% \quad (3)$$

که در این معادله، n_t تعداد مول‌های Li^+ در زمان t در محفظه‌ی تغلیظ، n_0 مول‌های اولیه‌ی یون لیتیم در محفظه‌ی تغلیظ، z ظرفیت یونی و N تعداد جفت غشاها در مجموعه‌ی ED می‌باشند. همچنین، I، F و t به ترتیب ثابت فارادی^۱ (96486 C/mol)، شدت جریان (A) و زمان عملیات (s) می‌باشند.

شرایط مختلف فرآیند بر عملکرد جداسازی فرآیند ED اثرگذار می‌باشند. بنا بر پژوهش‌های صورت گرفته توسط *همکاران*^۲ [۱۲۸]، دمای پایین‌تر، نرخ جریان بالاتر و چگالی جریان بالاتر برای بهبود راندمان جداسازی سودمند هستند. همچنین، نتایج بررسی اثر حضور دیگر کاتیون‌ها بر عملکرد جداسازی نشان داد که وجود آنها بر راندمان جداسازی به صورت $\text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ اثرگذار می‌باشد. با تمرکز بر شرایط فرآیند، یک فرآیند ED برای غنی‌سازی لیتیم در شورابه با نسبت $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ بالا توسط *جی و همکاران*^۳ [۱۲۷] مورد مطالعه قرار گرفت. در مطالعه‌ی ایشان، پتانسیل اعمال شده به عنوان عامل کلیدی پیشنهاد شد. با در نظر گرفتن راندمان

(۱) Faraday

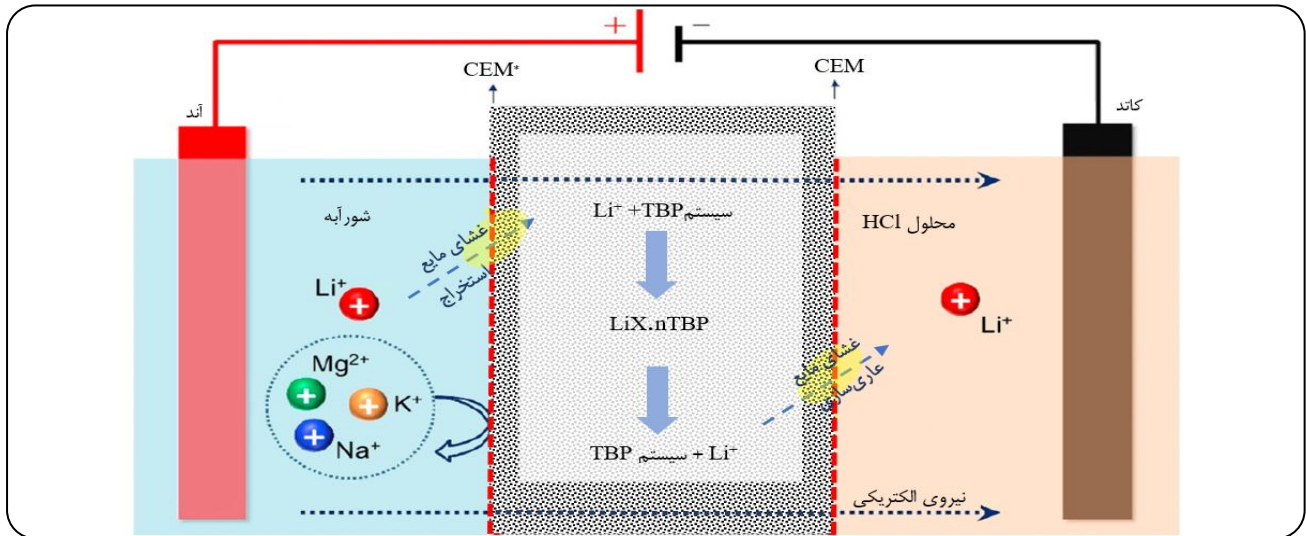
(۳) Ji et al.

(۵) Ying et al.

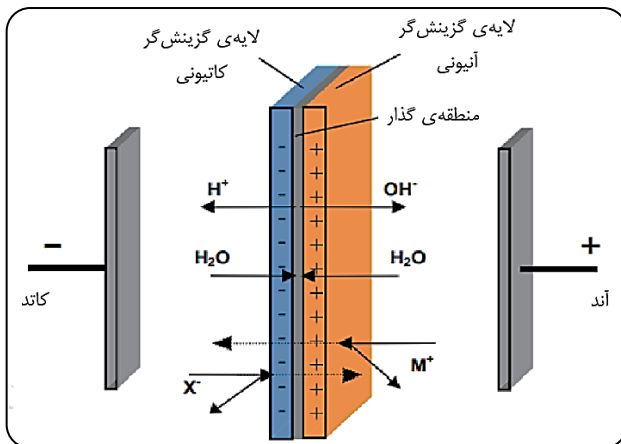
(۲) Nie et al.

(۴) Selective electrodialysis

(۶) Limiting current density



شکل ۶- شماتیک فرآیند ED با استفاده از غشای مایع به عنوان غشای تبادل یون گزینش گر [۱۳۰]



شکل ۷- شماتیک فرآیند تفکیک آب توسط غشای دو قطبی

تبادل کاتیونی و یک لایه‌ی میانی نازک پلیمری آبدوست میان آن دو هستند. در این فرآیند، با اعمال میدان الکتریکی، آب به یون‌های H^+ و OH^- تفکیک می‌گردد (شکل ۷). بنابراین، غشای دو قطبی می‌تواند محصولات اسیدی و بازی را مستقیماً و بدون افزودن ترکیبات شیمیایی دیگر در غشا ایجاد کند که ویژگی متمایز و مزیت BMED می‌باشد [۱۳۶]. تفکیک آب تقریباً نیمی از انرژی الکتریکی فرآیند الکترولیز را مصرف می‌کند. با این وجود میزان مصرف انرژی تفکیک آب در غشای دو قطبی به علت تولید کمتر گازهای H_2 و O_2 می‌تواند تنها ۴۰٪ میزان مورد نیاز برای تفکیک الکترولیتی آب با رهاش گاز در فرآیندهای الکترولیز غشایی باشد. کاربرد BPMs در بازیابی لیتیم از منابع مختلف اخیراً مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۳۷].

در مقایسه با شرایط فرآیند، عملکرد گزینش گر غشای تبادل یون عنصر اصلی فرآیند ED است که در راندمان جداسازی اثرگذار است. از این رو، مطالعات مختلفی در این زمینه صورت گرفته است. به عنوان مثال، ژائو و همکاران [۱۳۰] یک غشای مایع را به عنوان غشای تبادل یون گزینش گر بر اساس استخراج لیتیم توسط فرآیند ED انتخاب کردند. در این مطالعه، با مقایسه‌ی چهار سیستم غشای مایع مختلف شامل: سیستم $TBP+FeCl_3$ ، سیستم $TBP+ClO_4^-$ ، N -بوتانول و β -دی‌کتون، مؤثرترین آنها $TBP+ClO_4^-$ تعیین شد. ساختار این سیستم در شکل ۶ نمایش داده شده است. شرایط بهینه‌ی فرآیند ED برای غشای مایع مذکور در ولتاژ خروجی ۳ V و دمای $20^\circ C$ تعیین گردید. همچنین، با مصرف انرژی پایین‌تر ($0.13 Li kWh/mol$)، راندمان جریان کلی سیستم به بیش از ۶۰٪ رسید.

فناوری ED مزایای زیادی نظیر سادگی عملیات، سازگاری با محیط زیست و مصرف انرژی پایین دارد. با این وجود، توسعه غشاهای با گزینش‌پذیری بالا نسبت به Li^+ چالش اصلی این فناوری است. خلاصه برخی پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه‌ی استفاده از فرآیند ED در بازیابی لیتیم در جدول ۱۰ گزارش شده است. فرآیند الکترودیالیز غشایی دو قطبی^۲ (BMED) که فرآیند ED را یا یک غشای دو قطبی ترکیب می‌کند، یک روش دیگر مبتنی بر الکترو-غشا برای استخراج $LiOH$ از شورابه است. ساختار الکترودیالیز متداول متشکل از آرایش تکراری غشاهای تک مرحله‌ای است که به صورت متناوب میان دو الکتروود موازی قرار دارند. غشاهای دو قطبی^۳ (BPMs) شامل یک لایه‌ی تبادل آنیونی، یک لایه‌ی

(۱) Zhao et al.

(۳) Bipolar membrane

(۲) Bipolar membrane electro dialysis

جدول ۱۰- خلاصه‌ی برخی پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه‌ی بازیابی لیتیم توسط فرآیند ED

مرجع	نتایج	شرایط فرآیند	نوع غشا	منبع لیتیم
[۱۲۷]	۷۲/۴۶٪ بازیابی Li، ۸/۶۸٪ بازده جریان، نسبت $Mg^{2+}/Li^{+}=7$ در جریان تغلیظ شده	دمای محیط، ۵ V، ۲ ساعت	تهیه شده از شرکت ASTOM ژاپن	شورابه‌ی شبیه‌سازی شده مطابق دریاچه نمک غرب تاجینار ($Mg^{2+}/Li^{+}=60$ ، ۱۴۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۱]	۶۲/۷٪ بازیابی Li، ۱/۱٪ ~ بازده جریان، نسبت $Mg^{2+}/Li^{+}=5/62$ در جریان تغلیظ شده	۲، ۷ V ساعت	تهیه شده از شرکت ASTOM ژاپن	آب دریای تغلیظ شده ($Mg^{2+}/Li^{+}=16/07$ ، ۱۴۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۱]	۷۶/۴۵٪ بازیابی Li، ۳/۵٪ ~ بازده جریان، نسبت $Mg^{2+}/Li^{+}=3/91$ در جریان تغلیظ شده	۳، ۱۰ V ساعت	تهیه شده از شرکت ASTOM ژاپن	شورابه‌ی شبیه‌سازی شده مطابق دریاچه نمک شرق تاجینار ($Mg^{2+}/Li^{+}=35/18$ ، ۱۰۳۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۱]	۶۷/۵٪ ~ بازیابی Li، ۰/۶۵٪ ~ بازده جریان، نسبت $Mg^{2+}/Li^{+}=9/13$ در جریان تغلیظ شده	۳، ۱۰ V ساعت	تهیه شده از شرکت ASTOM ژاپن	شورابه‌ی شبیه‌سازی شده مطابق دریاچه نمک غرب تاجینار ($Mg^{2+}/Li^{+}=54/3$ ، ۲۷۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۱]	۸۰٪ ~ بازیابی Li، ۰/۸۵٪ ~ بازده جریان، نسبت $Mg^{2+}/Li^{+}=16/97$ در جریان تغلیظ شده	۳، ۱۰ V ساعت	تهیه شده از شرکت ASTOM ژاپن	شورابه‌ی شبیه‌سازی شده مطابق دریاچه نمک بیلینگ ($Mg^{2+}/Li^{+}=72/5$ ، ۳۲۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۲]	۶۴٪ ~ بازیابی Li، ۱۰٪ ~ بازده جریان، نسبت جداسازی $Mg^{2+}/Li^{+} \sim 5$	دمای محیط، ۵ V، ۲ ساعت	تهیه شده از شرکت ASTOM ژاپن	شورابه‌ی سنتزی ($Mg^{2+}/Li^{+}=105$ ، ۳۵۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۳]	۶۷/۷٪ ~ بازیابی Li، ۷/۵٪ ~ بازده جریان، نسبت جداسازی $Mg^{2+}/Li^{+} \sim 5/2$	دمای محیط، ۶ V، ۲ ساعت	تهیه شده از شرکت ASTOM ژاپن	شورابه‌ی سنتزی ($Mg^{2+}/Li^{+}=70$ ، ۳۵۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۴]	۷۳٪ بازیابی Li	۲، ۲۵ V ساعت	غشای تبادل یون Ralex	محلول محتوی لیتیم و برم (Li^{+} ۲۶۰ mg/L)
[۱۳۵]	۶۴٪ ~ بازده جریان، نسبت $Mg^{2+}/Li^{+}=0/5$ در جریان تغلیظ شده	دمای ۱۲، ۲ V، ۳۹۸ K ساعت	غشای مایع سنتزی	شورابه‌ی سنتزی ($Mg^{2+}/Li^{+}=50$ ، ۱۰۰ mg/L Li^{+})
[۱۳۵]	نسبت $Mg^{2+}/Li^{+}=0/26$ در جریان تغلیظ شده	دمای ۱۲، ۲ V، ۳۹۸ K ساعت	غشای مایع سنتزی	شورابه‌ی دریاچه نمک غرب تاجینار ($Mg^{2+}/Li^{+}=53$ ، ۲۲۱۰ mg/L Li^{+})

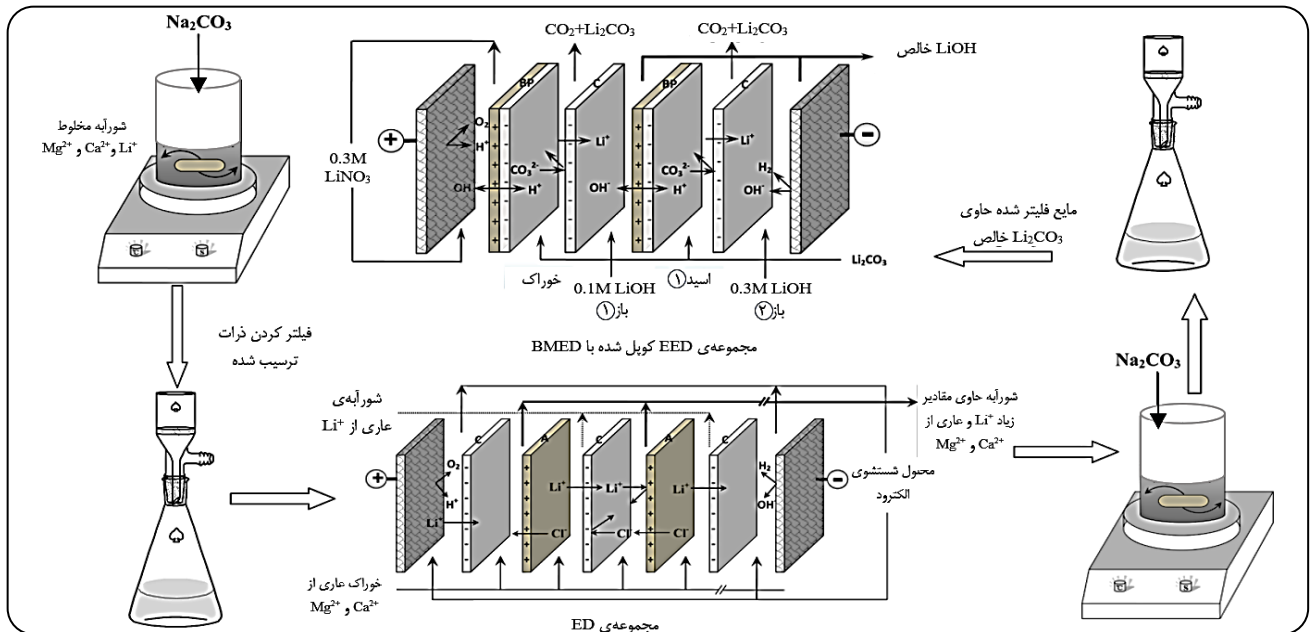
تولید شده از BPMs واکنش دادند تا LiOH تولید کنند. با این وجود، یون‌های H^{+} در خوراک باقی ماندند که در نتیجه کربنات به بی‌کربنات و کربنیک اسید تبدیل شد و رهاسازی گاز CO_2 صورت گرفت. شماتیک فرآیند در شکل ۸ نمایش داده شده است. هزینه‌ی فرآیند EEDBM در چگالی جریان 30 mA/cm^2 و غلظت خوراک $0/18$ مولار، معادل $2/59$ \$/kg LiOH محاسبه شد. در مقایسه با ED متداول، فرآیند EEDBM یک فرآیند سازگار با محیط زیست و مقرون به صرفه برای تولید LiOH پس از پیش‌تصفیه‌ی شورابه‌ی دریاچه نمک با فرآیند ED می‌باشد [۱۳۸].

جیانگ و همکاران^۲ [۱۳۸] به کمک فرآیند BMED که در پژوهش آنها اصطلاحاً با عنوان الکترو-الکترودیالیز با غشای دو قطبی^۳ (EEDBM) معرفی شده بود، موفق شدند LiOH را پس از پیش‌تغلیظ Li_2CO_3 از شورابه‌ی دریاچه تولید کنند. در سیستم آنها، ابتدا فرآیند ED متداول برای پیش‌تصفیه مورد استفاده قرار گرفت و Li_2CO_3 با خلوص ۹۵٪ تولید شد. سپس، LiOH با خلوص ۹۵٪ توسط سیستم EEDBM که در آن تنها غشاهای تبادل یون کاتیونی و غشاهای دو قطبی به صورت متناوب قرار داشتند، به دست آمد. یون‌های لیتیم از طریق CEM مهاجرت کرده و با یون‌های OH^{-}

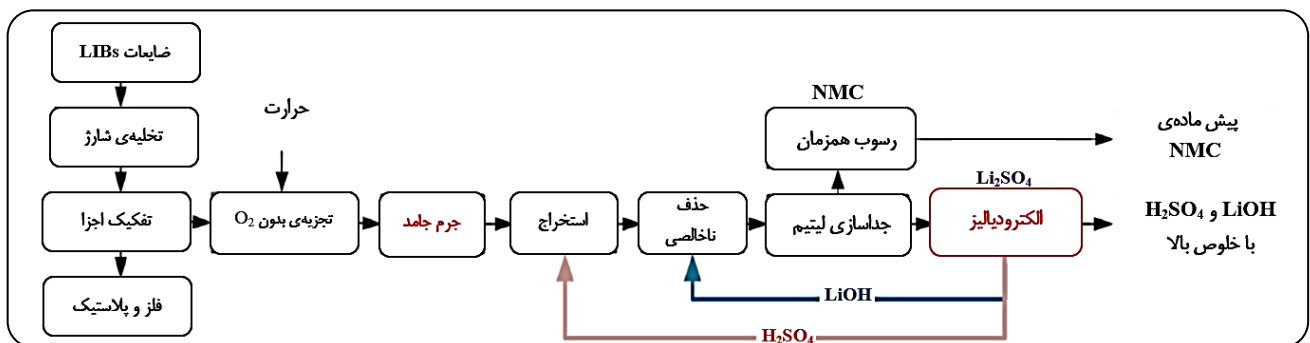
(۲) Jiang et al.

(۳) Electro-electrodialysis with bipolar membrane

(۱) منظور از نسبت جداسازی نسبت غلظت Mg^{2+}/Li^{+} در انتهای فرآیند به نسبت غلظت آنها قبل از جداسازی می‌باشد.



شکل ۸ - شماتیک فرآیند تولید LiOH از شورآبه‌ی دریاچه توسط فرآیند EEDBM [۱۳۸]



شکل ۹ - ساختار استفاده از فرآیند BMED در بازیابی لیتیم از LIBs [۱۴۰]

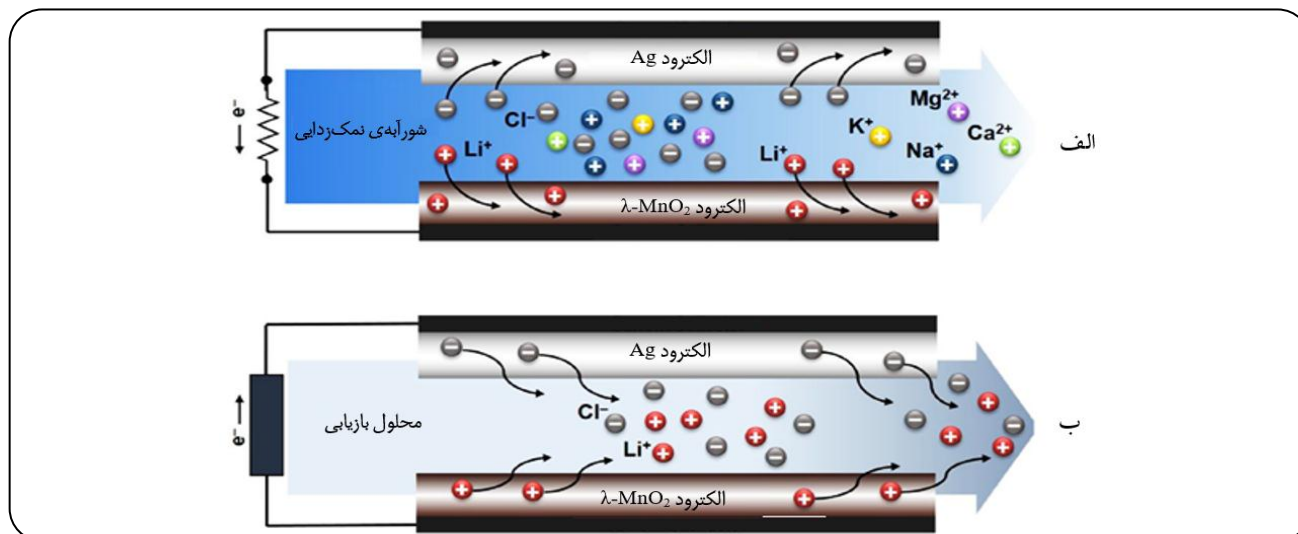
بازیابی شده را بهبود بخشد. نتایج این پژوهش نشان داد که BMED یک روش مقرون به صرفه در بازیابی Li^+ به صورت LiOH می‌باشد که پتانسیل کاربرد در مقیاس صنعتی را دارد [۱۴۰].

فرآیندهای الکتروشیمیایی مبتنی بر باتری

فناوری الکتروشیمیایی مبتنی بر باتری سیستمی است که حداقل یک الکترود فارادی را برای گرفتن یون‌های لیتیم با استفاده از انتقال بار در امتداد سطح مشترک سیال-جامد میان الکترولیت و الکترود به کار می‌گیرد [۱۲۵]. این فناوری بر اساس الکترودهای گیرنده‌ی یون در استخراج مؤثر لیتیم به کار گرفته شده است. در این فناوری، الکترود باید دارای گزینش‌پذیری بالا نسبت به لیتیم، ظرفیت لیتیم بالا و پایداری طولانی‌مدت بوده و نیز مصرف انرژی

استفاده از فرآیند BMED در بازیابی لیتیم از LIBs نیز مورد توجه محققین قرار گرفته است. ژو و همکاران [۱۴۰] بکارگیری فرآیند BMED را برای بازیابی LiOH و H_2SO_4 از محلول‌های Li_2SO_4 مورد بررسی قرار دادند تا یک فرآیند بازیابی هیدرومتالورژی حلقه - بسته برای ضایعات LIBs را راه‌اندازی کنند. در این پژوهش، از یک محلول ۱/۱ مولار Li_2SO_4 ، محلول‌های ۲/۲ مولار LiOH و ۱/۳ مولار H_2SO_4 بازیابی شدند. شماتیک این فرآیند در شکل ۹ نمایش داده شده است. افزایش تعداد جفت سل‌ها راندمان تولید را ارتقا داده و مصرف انرژی برای هر سل را کاهش داد؛ به طوری که، هزینه‌ی انرژی تولید LiOH در یک مجموعه‌ی ۱۰۰ جفتی به ۱/۵۷ kWh/kg کاهش یافت. تنظیم نرخ بازیابی در محدوده‌ی ۸۰٪ و استفاده از چرخه‌ی چندگانه می‌تواند مصرف انرژی را کاهش بیشتری داده و خلوص محلول‌های

(۱) Zhu et al.



شکل ۱۰- شماتیک فرآیند بازیابی لیتیم از شورابه توسط سیستم الکتروشیمیایی $\lambda\text{-MnO}_2/\text{Ag}$: الف) مرحله جذب یون Li^+ (تخلیه) و ب) مرحله رهایش یون Li^+ (شارژ) [۱۴۳]

همزمان الکترودها برای عملیات پیوسته احیا گردند (شکل ۱۰ ب)). در مطالعه‌ی کیم و همکاران، به منظور جذب یون‌های Li^+ و Cl^- از شورابه، یک چگالی جریان ثابت به سل الکتروشیمیایی اعمال گردید. بعد از یک زمان کوتاه عملیات با استفاده از پتانسیل 0.2 V ، به منظور حذف یون‌های باقیمانده، سل با آب مقطر شسته شد. سپس، یک چگالی جریان مثبت 0.2 mA/cm^2 به سیستم باتری اعمال شد تا در پتانسیل 0.9 V ، رهایش یون‌های Li^+ و Cl^- ذخیره شده در الکترودها در محلول بازیابی و احیای الکترودها به حالت اولیه حاصل گردد [۱۴۳]. چنین سیستم الکتروشیمیایی مشابه باتری می‌تواند عملکرد فوق‌العاده‌ای در استخراج لیتیم از شورابه داشته باشد. با این وجود، سنتز الکتروود کاربرد با گزینش‌پذیری، ظرفیت و پایداری بالا و مصرف انرژی پایین بسیار ضروری است [۱].

فرآیند تبادل یون با تعویض الکتروشیمیایی^۴ (ESIX) [۱۴۴] در دسته‌ی فناوری‌های جداسازی مبتنی بر باتری قرار دارد. این فرآیند با ارائه یک روش جداسازی با خاصیت گزینش‌پذیری بالا و برگشت‌پذیر برای استخراج یون هدف از محلول آبی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱]. زمانی که میدان الکتریکی بین دو الکتروود اعمال می‌شود، کاتیون‌ها و آنیون‌ها در محلول به ترتیب به سمت کاتد و آند جابه‌جا می‌شوند؛ به طوری که یون‌های هدف به دلیل واکنش‌های فارادی ویژه‌ی مواد تبادل یون فعال الکتریکی به درون شبکه‌های کریستالی آنها جذب می‌شوند، یون‌های مداخله‌گر به سطح و حفرات الکتروود جذب می‌شوند تا لایه‌های دوگانه‌ی الکتریکی

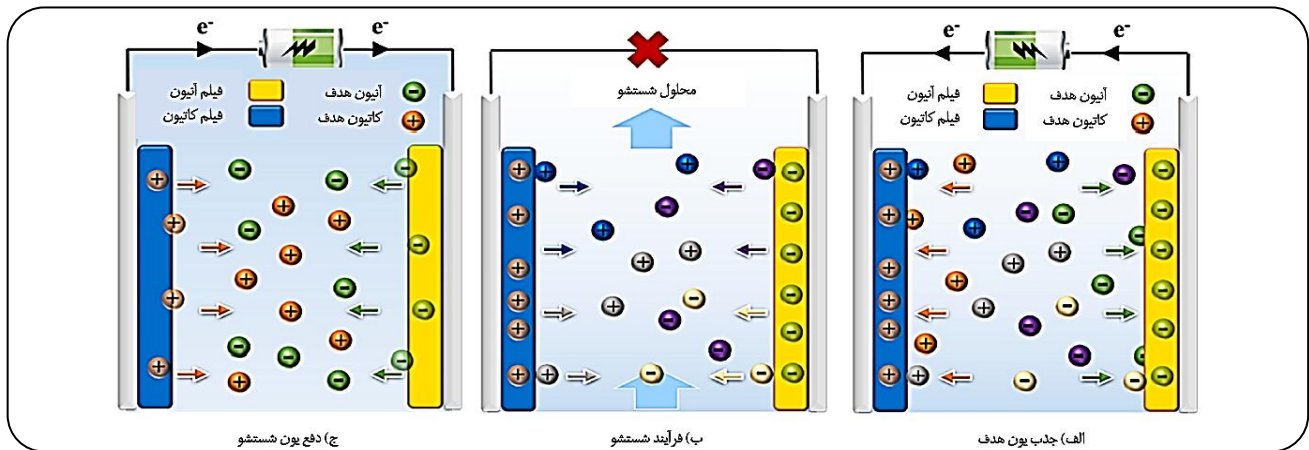
کل فرآیند باید پایین باشد [۱]. در مقایسه با فرآیندهای جذب و ED متداول، فرآیندهای مبتنی بر باتری می‌توانند به صورت سریع و گزینش‌پذیر، لیتیم را از شورابه‌ی حاصل از نمک‌زدایی بدون نیاز به اسید و یا ترکیبات شیمیایی مضر بازیابی کنند. بعلاوه، محتوای بالایی از یون‌های Li^+ با خلوص بالا در محلول بازیابی از طریق عملیات پیوسته حاصل می‌گردد [۱]. نخستین بار در سال ۱۹۹۳، استفاده از روش الکتروشیمیایی برای بازیابی لیتیم از محلول‌های آبی مطرح گردید. در این پژوهش، عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود پلاتین/λ-منیزیم اکسید ($\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$) در محلول‌های مختلف شامل آب دریا و شورابه‌ی زمین‌گرمایی بررسی گردید و سیبیک استخراج یون‌های Li^+ توسط ولتاژتری چرخه‌ای^۱ و کروئومپرومتری با پتانسیل پلکانی^۲ مورد مطالعه قرار گرفت. یافته‌های آزمایشات نشان داد که Li^+ می‌تواند به طور مؤثری از محلول‌های آبی توسط الکتروود $\text{Pt}/\lambda\text{-MnO}_2$ بازیابی گردد [۱۴۱، ۱۴۲]. در شکل ۱۰، یک سیستم الکتروشیمیایی با جفت الکتروود نقره $\lambda\text{-MnO}_2/(\text{Ag})$ برای بازیابی یون‌های Li^+ در شورابه‌ی حاصل از نمک‌زدایی با غلظت دو تا سه برابر بیشتر از آب دریای تغلیظ شده نمایش داده شده است که برای نخستین بار توسط کیم و همکاران^۳ [۱۴۳] مورد بررسی قرار گرفت. چنان که در شکل ۱۰ (الف) مشاهده می‌شود، در محلول شورابه، یون‌های Li^+ و Cl^- به صورت جداگانه توسط الکترودهای $\lambda\text{-MnO}_2$ و Ag جذب می‌شوند. پس از آن، یون‌های جذب شده در محلول استاندارد محتوی 30 mmol/L از پتاسیم کلرید (KCl) رها می‌شوند تا یون‌های Li^+ و Cl^- بازیابی شوند و به طور

(۱) Cyclic voltammetry

(۳) Kim et al.

(۲) Potential-step chronoamperometry

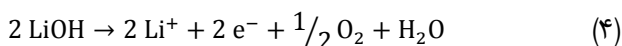
(۴) Electrochemically switched ion exchange



شکل ۱۱- نمایش شماتیک سیستم ESIX برای جداسازی گزینشی یون هدف [۳]

جذب لیتیم $24/2 \text{ mg/g}$ بود. بعلاوه، دمای فرآیند و غلظت اولیه ی لیتیم بر نرخ جذب و ظرفیت جذب لیتیم اثرگذار بودند. همچنین، لیو و همکارانش در پژوهش دیگری، عملکرد فیلم $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ را در فرآیند ESIX برای بازیابی Li^+ در حضور یون های دیگر نظیر K^+ ، Mg^{2+} ، Na^+ و Ca^{2+} مورد بررسی قرار دادند و ضرایب گزینش پذیری Li^+ را نسبت به Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، Na^+ و K^+ به ترتیب $29/04$ ، $120/08$ ، $38/78$ و $35/63$ گزارش کردند. بعد از 50 چرخه، ظرفیت جذب یون های Li^+ همچنان در $82/9\%$ مقدار اولیه باقی ماند که نشان داد، فیلم ESIX متشکل از $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ در بازیابی Li^+ از شورآبه ها می تواند عملکرد فوق العاده ای داشته باشد [۱۴۷].

علاوه بر آنچه راجع به کاربرد روش های الکتروشیمیایی مبتنی بر باتری در استخراج لیتیم از شورآبه ها بیان شد، فناوری استخراج الکتروشیمیایی می تواند جهت جداسازی لیتیم از کاتد، آند و الکترولیت از ضایعات LIBs تخلیه شده مورد استفاده قرار گیرد [۱۴۸]. در این شیوه، پس از قرار دادن پودر مواد فعال حاصل از پیش فرآوری LIBs در آب، لیتیم با استفاده از الکترولیت جامد سرامیکی که انتقال دهنده ی یون لیتیم است، جداسازی می شود. زمانی که مواد فعال در آب قرار می گیرند، لیتیم موجود در پودر کاتد حل نمی شود، در حالی که لیتیم موجود در آند به شکل LiOH (aq) انحلال می یابد. در طول فرآیند شارژ، لیتیم حل شده و حل نشده می توانند از طریق الکترولیت جامد سرامیکی جدا شوند تا فلز لیتیم را تشکیل دهند. زمانی که، شارژ اتفاق می افتد، یون های Li^+ حل شده در آب می توانند از طریق واکنش رهایش اکسیژن^۴ (OER) جداسازی شوند [۶]:



تشکیل دهند. طی فرآیند شستشو، به دلیل قطع میدان الکتریکی، یون های مداخله گر به داخل محلول شستشو رها می شوند و لایه های دوگانه الکتریکی ناپدید می گردند. پس از آن، با معکوس کردن میدان الکتریکی، یون های هدف از شبکه های کریستالی به درون محلول پذیرنده (معمولاً محلول نمک خالص یون مورد نظر یا محلول نمکی با هدایت الکتریکی بسیار بالا) رها می شوند و بدین ترتیب جداسازی یون مورد نظر حاصل می گردد (شکل ۱۱) [۳].

وانگ و همکارانش^۱ [۱۴۵] غربال $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ را با گرافن اکسید احیا شده^۲ (rGO) ترکیب کردند تا یک فیلم ESIX ترکیبی $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4/\text{rGO}$ حاصل گردد و از آن برای بازیابی یون لیتیم با غلظت پایین از محلول های آبی استفاده کردند. در این پژوهش، اگر چه غلظت اولیه ی Li^+ در محلول آبی فقط 10 ppm بود، اما ظرفیت جذب فیلم $4/46 \text{ mg/g}$ اندازه گیری شد. همچنین، ظرفیت جذب Li^+ بر روی فیلم ESIX مذکور با زمان تعادل 5 ساعت، $38/78 \text{ mg/g}$ گزارش شد. شکل ۱۲ جذب و دفع Li^+ در فیلم ESIX ترکیبی $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4/\text{rGO}$ را به صورت شماتیک نمایش می دهد. عموماً یون های Na^+ ، Mg^{2+} و دیگر کاتیون ها نیز می توانند همراه با Li^+ بر روی سطح این فیلم جذب شوند. با این وجود، به دلیل گزینش پذیری بالای $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ نسبت به Li^+ ، ابتدا اغلب یون های Li^+ جذب می شوند.

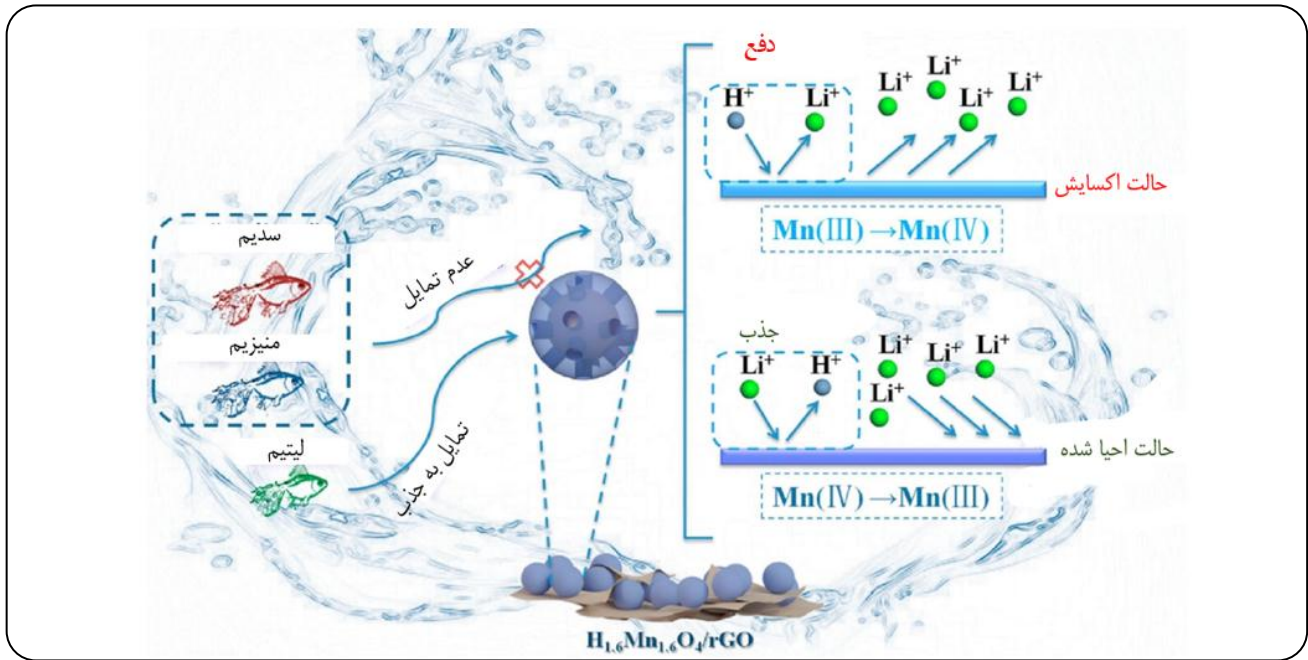
لیو و همکارانش^۳ [۱۴۶] فیلم $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ را با ظرفیت جذب بالای Li^+ برای بازیابی لیتیم توسط فرآیند ESIX تهیه کردند. آنها مشاهده کردند که افزایش پتانسیل موجب بهبود نرخ جذب لیتیم می شود. با این وجود، ساختار بلوری LiMn_2O_4 تحت پتانسیل بالا تخریب می گردد. در نتیجه، ایشان پتانسیل بهینه ی اعمال شده برای فیلم ساخته شده را $0/75 \text{ V}$ تعیین کردند که در آن ظرفیت

(۱) Wang et al.

(۳) Liu et al.

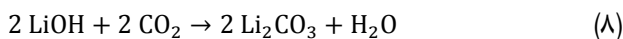
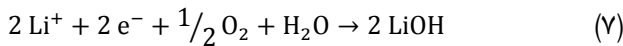
(۲) Reduced graphene oxide

(۴) Oxygen evolution reaction



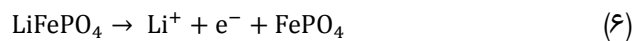
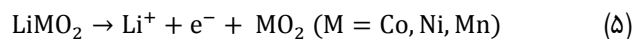
شکل ۱۲- شماتیک فرآیند جذب و دفع بر روی فیلم کامپوزیت $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4/rGO$ در فرآیند ESIX [۱۴۵]

Li^+ جداسازی شده به درون آب تخلیه شده، از الکترولیت جامد سرامیکی دیگر عبور کرده و تحت واکنش کاهش اکسیژن^۱ (ORR) قرار می‌گیرد و با آب و الکترون تشکیل $LiOH$ می‌دهد. $LiOH$ یک باز قوی است که واکنش‌پذیری بالایی با CO_2 دارد و تشکیل Li_2CO_3 می‌دهد. در معادلات زیر تشکیل Li_2CO_3 به صورت الکتروشیمیایی بیان گردیده است [۶]:



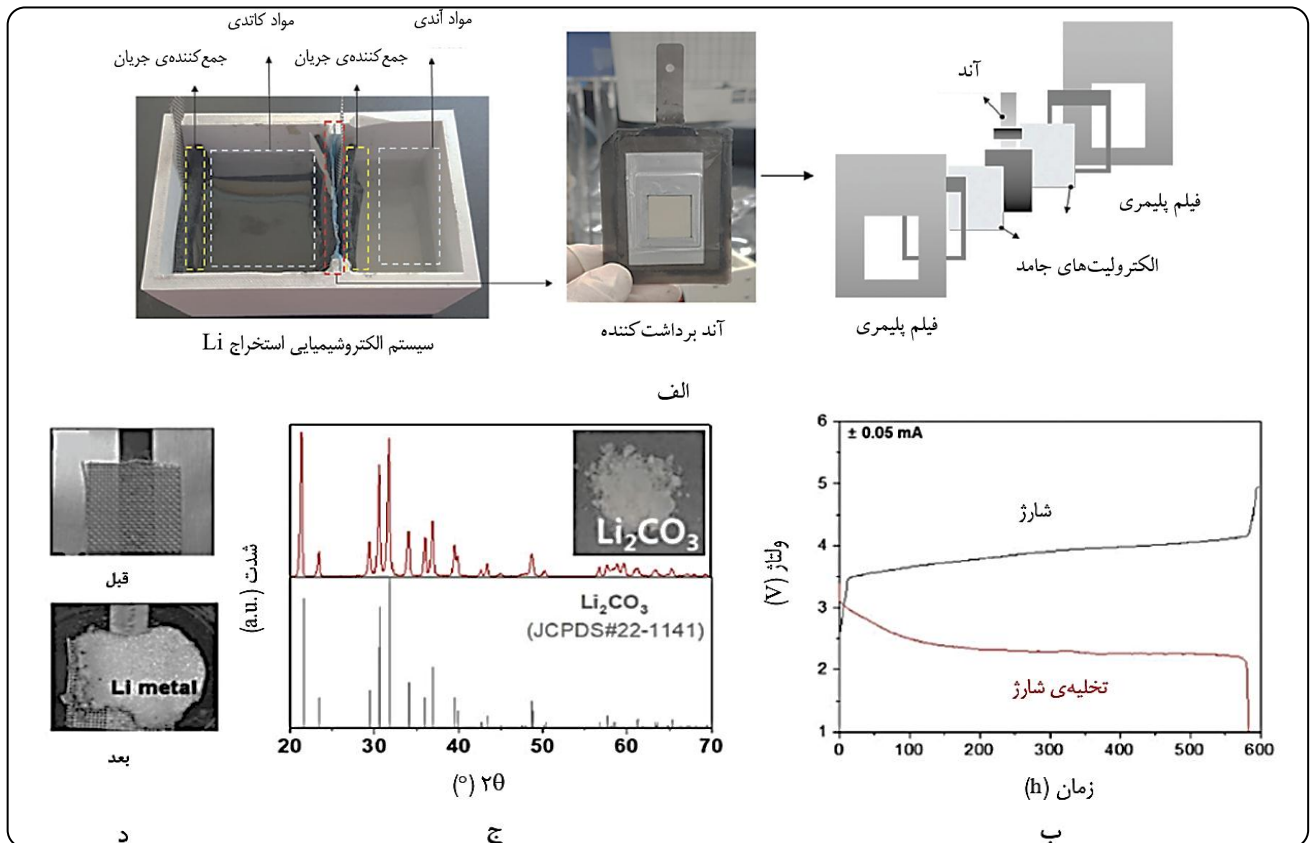
استخراج الکتروشیمیایی می‌تواند پودر Li_2CO_3 را بدون نیاز به خشک کردن یا ترسیب تولید کند. زمانی که سیستم به طور پیوسته تخلیه می‌شود، پودر Li_2CO_3 به طور طبیعی رسوب می‌کند؛ زیرا، زمانی که تخلیه اتفاق می‌افتد، غلظت Li^+ در آب تدریجاً افزایش می‌یابد که موجب افزایش غلظت Li_2CO_3 می‌گردد. بعلاوه، به دلیل ORR، مولکول‌های آب مصرف می‌شوند و غلظت Li_2CO_3 به دلیل کاهش مقدار حلال، افزایش می‌یابد. در نتیجه، Li_2CO_3 به صورت طبیعی و خود به خود رسوب می‌کند. استخراج الکتروشیمیایی می‌تواند ۷۵-۹۵٪ لیتیم موجود در LIBs را بازیابی نماید [۶]. در شکل ۱۳ نمونه‌ای از پیاده‌سازی سیستم الکتروشیمیایی جهت بازیابی لیتیم از LIBs در مقیاس آزمایشگاهی نشان داده شده است.

به طور مشابه، یون‌های Li^+ حل نشده در پودر کاتد را می‌توان با همان واکنش در ماده کاتد جدا کرد [۶]:



متناسب با نوع مواد کاتد در باتری، پتانسیل شارژ متفاوت است. زمانی که مواد فعال در آب قرار می‌گیرند، به علت وجود $LiOH$ ، محلول آبی تبدیل به یک باز قوی می‌شود. پتانسیل OER طی شارژ، متناسب با مقدار pH متفاوت است و در شرایط بازی قوی ($pH > 11$)، OER در پتانسیل کمتر از ۳/۶ V اتفاق می‌افتد [۱۴۹]. در مورد پودر کاتد $LiFePO_4$ ، پتانسیل واکنش جداسازی ۳/۵ V است که کمتر از پتانسیل OER در محیط باز قوی می‌باشد. بنابراین، Li^+ مستقیماً از پودر کاتد خارج می‌گردد. با این وجود، برای $LiCoO_2$ (۳/۹ V)، $LiMn_2O_4$ (۴/۰ V) و $LiNi_{0.3}Co_{0.3}O_2$ (۳/۷ V)، به علت بالاتر بودن پتانسیل جداسازی آنها نسبت به OER، استخراج Li^+ به جای پودر کاتد، ابتدا از محلول اتفاق می‌افتد. طی شارژ، به علت خصوصیات OER، pH محلول آبی کاهش می‌یابد و پتانسیل عملیاتی OER به تدریج افزایش می‌یابد. بنابراین، استخراج Li^+ از محلول و پودر محقق می‌گردد و زمانی که Li^+ دیگر استخراج نشود، شارژ سیستم به طور خودکار کامل می‌شود. بعد از شارژ،

(۱) Oxygen reduction reaction



شکل ۱۳- الف) نمونه‌ی سیستم استخراج لیتیم الکتروشیمیایی، ب) نمودار شارژ و تخلیه‌ی شارژ در طول استخراج لیتیم، ج) نمودار پراش اشعه‌ی ایکس و د) الکتروود مورد استفاده در سیستم استخراج الکتروشیمیایی [۶، ۱۵۰]

نسبت به استخراج متداول دارد. در این پژوهش، نرخ بازیابی نهایی لیتیم از ضایعات LIBs توسط فناوری EL-ESIX به ۹۴/۵۱٪ رسید [۱۵۱]. در فرآیند ESIX، نیرو محرکه‌ی تبادل یون انرژی الکتریکی است. با این وجود، پتانسیل اعمال شده بر الکتروود پوشش داده شده با فیلم ESIX نباید منجر به الکترولیز آب شود که در استفاده کارآمدتر از انرژی الکتریکی و حذف مسئله ایمنی مربوط به رهایش هیدروژن اهمیت دارد. در این فرآیند، رهایش یون هدف به صورت الکتروشیمیایی و بدون افزودن هیچ ماده‌ی شیمیایی دیگر انجام می‌شود که از آلودگی ثانویه جلوگیری می‌نماید. بعلاوه، این روش مستقل از غلظت یون هدف در محلول عمل می‌کند و از نظر تئوری، یون‌های هدف می‌توانند به صورت کامل بازیابی شوند. با این وجود، در فرآیند ESIX، یکی از مشکلات کلیدی یافتن ترکیبات ESIX خاص با گزینش پذیری بالا نسبت به یون هدف است [۱]. استفاده از این روش برای بازیابی لیتیم از منابع آبی هنوز در مراحل اولیه است و برای کاربردهای صنعتی مطالعات بیشتری در این خصوص نیاز است [۳].

ترکیب فرآیند استخراج الکتروشیمیایی و ESIX برای بازیابی لیتیم از LIBs نیز مورد توجه محققین قرار گرفته است. دو همکاران [۱۵۱] یک فناوری الکترو-استخراج کوپل شده با ESIX^۲ (EL-ESIX) را برای جداسازی و بازیابی یون‌های فلزی ارزشمند از ضایعات باتری‌های لیتیمی توسعه دادند. چنان که ذکر شد، فرآیند استخراج الکتروشیمیایی از واکنش آندی یک سل الکترولیتی استفاده می‌کند تا موجب انحلال فلزات با ارزش از یک ماده به محلول شود. در واقع، این شیوه از میدان الکتریکی به عنوان نیرومحرکه‌ی استخراج استفاده می‌کند. در پژوهش صورت گرفته توسط دو همکاران، با استفاده از الکترو-استخراج درجا، نرخ‌های استخراج Li^+ و Co^{2+} از فیلم‌های الکتروود LiCoO_2 به ترتیب به ۱۰۰٪ و ۹۳/۳۰٪ رسید. سپس، Li^+ موجود در الکتروولیت توسط فرآیند ESIX و با استفاده از فیلم الکتروود LiMn_2O_4 بیشتر استخراج شد و Li^+ توسط یک فرآیند جذب و دفع چرخه‌ای غنی‌تر گردید (شکل ۱۴). نتایج این پژوهش نشان داد که الکترو-استخراج درجا مزیت قابل توجهی

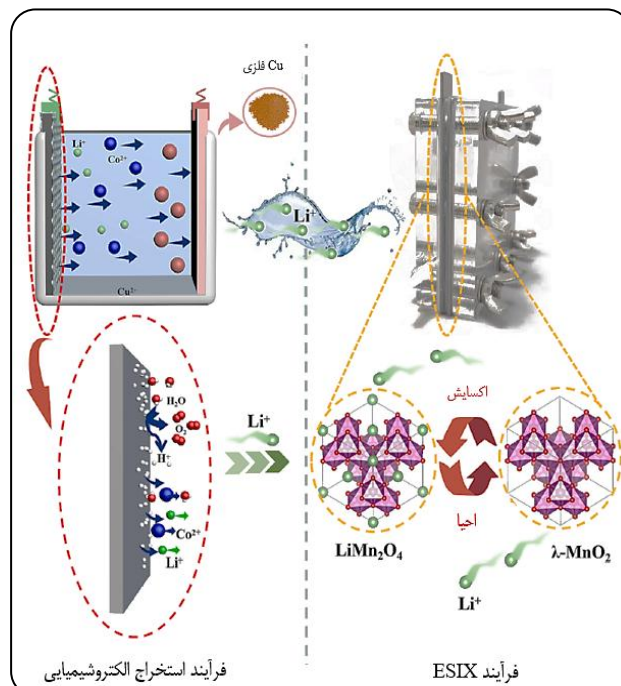
(۱) Du et al.

(۲) Electro-leaching coupled with electrochemically switched ion exchange

مورد استفاده در بازیابی لیتیم را نشان می‌دهد که توسط شی و همکاران^۴ [۱۵۲] مورد استفاده قرار گرفت. چنان که مشاهده می‌شود، در این فرآیند، علاوه بر دو الکترود خازنی کربن فعال^۵ (AC) که معمولاً در فرآیندهای CDI متداول به کار گرفته می‌شوند، از یک غشای تبادل یون کاتیونی گزینش‌گر تک ظرفیتی میان محلول و کاتد و یک غشای AEM متداول میان محلول و آند استفاده شده است. این سیستم در جداسازی یک خوراک شورآبه‌ی سنتزی متشکل از LiCl/MgCl₂ محتوی ۵/۰ mg/L از Li⁺ مورد استفاده قرار گرفت. مطابق شکل ۱۵، زمانی که پتانسیل به سل MSMCDI قرار می‌شود، یون‌های Li⁺ از طریق غشای گزینش‌گر تک ظرفیتی مهاجرت کرده تا در لایه‌ی دوگانه نزدیک سطح کاتد تجمع یابند. غشا اجازه عبور به یون‌های Mg²⁺ را نمی‌دهد و این یون‌ها در خوراک باقی می‌مانند. با استفاده از این فرآیند، گزینش‌گری بالای ۲/۹۵ نسبت به لیتیم در شرایط عملیاتی بهینه‌ی پتانسیل الکتریکی ۱ V، شدت جریان خوراک ۳۰ mL/min و زمان عملیات ۱۰ دقیقه حاصل گردید. در شکل ۱۶ مقایسه‌ی ضرایب گزینش‌پذیری و نرخ حذف Li⁺ و Mg²⁺ با استفاده از CDI، MCDI و MSMCDI نمایش داده شده است. چنان که مشاهده می‌شود بیشترین میزان ضریب گزینش‌پذیری و نرخ حذف Li⁺ به فرآیند MSMCDI اختصاص دارد. همچنین، میزان مصرف انرژی این فرآیند در حدود ۰/۰۰۱۸ kWh/mol محاسبه شد که نسبت به فرآیند ED متداول (۰/۲۷ - ۰/۰۴ kWh/mol) بسیار پایین است. بنابراین، نتایج این پژوهش افزایش امکان‌پذیری استفاده از فرآیند MSMCDI در بازیابی لیتیم را نشان می‌دهد.

جداسازی غشایی

فرآیندهای غشایی مبتنی بر نیرو محرکه‌ی فشاری متداول‌ترین روش جداسازی یون‌های مختلف می‌باشند. در بین روش‌های استخراج لیتیم از دریاچه‌های نمک، جداسازی غشایی یک شیوه متداول برای این هدف می‌باشند. در مقایسه با دیگر روش‌ها، جداسازی غشایی مزایایی نظیر عملیات آسان، سازگاری با محیط زیست و راندمان جداسازی خوب برای استخراج لیتیم داشته است. فرآیند ED نمونه‌ای از فرآیند غشایی با نیرومحرکه‌ی الکتریکی است که در بخش قبل به آن پرداخته شد. در این بخش، نحوه استفاده از یک فرآیند غشایی با نیرو محرکه‌ی فشاری تحت عنوان فرآیند نانوفیلتراسیون^۶ (NF) برای استخراج لیتیم شرح داده می‌شود.



شکل ۱۴- شماتیک فرآیند EL-ESIX برای جداسازی و بازیابی یون‌های فلزی ارزشمند از ضایعات باتری‌های لیتیمی [۱۵۱]

یون‌زدایی خازنی^۱ (CDI) یکی دیگر از انواع فرآیندهای مبتنی بر باتری است که به عنوان فناوری پیشرفته تصفیه آب مورد توجه قرار گرفته است و می‌تواند در بازیابی لیتیم مورد استفاده قرار گیرد. عملکرد فرآیند CDI بر اساس ایجاد یک میدان الکترواستاتیک میان دو الکترود متخلخل با سطح ویژه‌ی بالا می‌باشد. اعمال پتانسیل، کاتیون‌ها و آنیون‌ها را وادار به حرکت به سمت الکترودهای با بار مخالف می‌کند و یون‌ها وارد لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی ایجاد شده میان سطح الکترود و محلول توده می‌شوند. سپس، با اعمال بار معکوس، یون‌ها به درون محلول رها می‌شوند و الکترودها برای چرخه بعدی احیا می‌گردند. به منظور ارتقای جذب گزینشی یون‌های مشخص و افزایش راندمان یون‌زدایی، فرآیند یون‌زدایی غشایی^۲ (MCDI) معرفی گردید. در واقع، فرآیندهای CDI متداول با افزودن غشاهای تبادل یون آنیونی و کاتیونی بین دو الکترود بهبود یافتند. به منظور افزایش بیشتر بازیابی Li⁺، فرآیند MCDI با استفاده از غشای تبادل یون کاتیونی تک ظرفیتی بهبود بیشتری پیدا کرد که برای یون‌های Li به صورت گزینشی عمل می‌کند. این فرآیند تحت عنوان فرآیند CDI غشایی گزینش‌گر تک ظرفیتی^۳ (MSMCDI) معرفی شده است [۱۲۵]. شکل ۱۵ شماتیکی از یک سیستم MSMCDI

(۱) Capacitive deionization

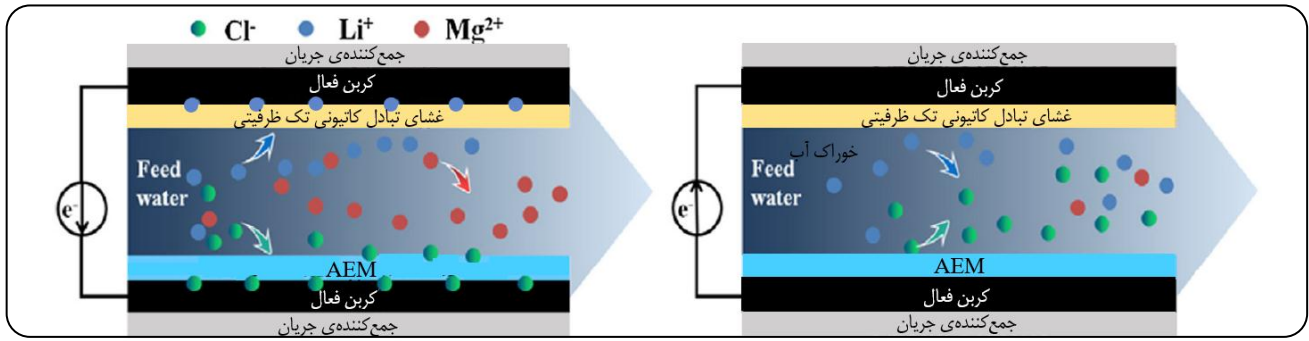
(۳) Monovalent selective membrane CDI

(۵) Activated carbon

(۲) Membrane capacitive deionization

(۴) Shi et al.

(۶) Nanofiltration



شکل ۱۵- فرآیندهای جذب و دفع در سیستم MCDI [۱۵۲]

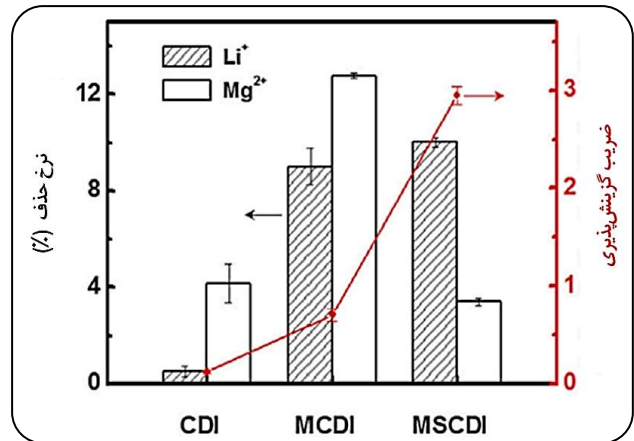
نسبت گروه‌های آمین بر میزان آبدوستی سطح غشا اثرگذار است و شار آب را کاهش می‌دهد. بنابراین، ایجاد تعادل میان شار و گزینش‌پذیری ضرورت دارد [۱۳۶]. به غیر از فرآیند NF به عنوان متداول‌ترین فرآیند غشایی با نیرو محرکه‌ی فشاری و فرآیند ED با نیرو محرکه‌ی الکتریکی، فرآیندهای غشایی دیگری نظیر استخراج غشایی [۱۵۳]، تقطیر غشایی-تبلور [۱۵۴] و ... به عنوان روش‌های استخراج لیتیم از شورابه‌ها تحت مطالعه قرار دارند که در این مطالعه، تنها به دو فرآیند NF و ED بسنده شد. جدول ۱۱ نتایج مطالعات صورت گرفته در زمینه‌ی عملکرد غشاهای مختلف NF در جداسازی یون‌های Mg^{2+} و Li^+ را ارائه می‌دهد. شایان ذکر است که در این جدول، در ستون نوع غشا، برای هر غشا، ابتدا نوع لایه‌ی پشتیبان و سپس، به ترتیب ترکیبات اضافه شده جهت ساخت غشا با علامت خط مورب "/" تفکیک شده است.

استخراج لیتیم از منابع مختلف در مقیاس صنعتی

در بخش‌های قبل به روش‌های مختلف استخراج لیتیم از منابع اولیه و یا ثانویه پرداخته شد. با این وجود، تنها برخی از این روش‌ها در مقیاس صنعتی استفاده می‌شوند و مابقی هنوز در مرحله‌ی آزمایشگاهی یا مقیاس آزمایشی قرار دارند. چنانچه پیش‌تر بیان شد، منابع اولیه‌ی لیتیم شامل معادن، شورابه‌ها و آب دریا می‌باشند و بازیابی لیتیم از LIBs به عنوان منبع ثانویه‌ی لیتیم شناخته می‌شود. در بخش حاضر، فناوری‌های صنعتی تولید لیتیم بر اساس منابع مختلف آن تقسیم‌بندی شده است.

سنگ‌های معدنی

به منظور استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی در مقیاس صنعتی، از روش‌های پیرومتالورژی استفاده می‌گردد. در میان روش‌های پیرومتالورژی، روش برشته‌سازی با اسید توسط H_2SO_4 ، فرآیند غالب صنعتی برای استخراج لیتیم از اسپودومن است که از سال ۱۹۵۰



شکل ۱۶- مقایسه ضرایب گزینش‌پذیری و نرخ حذف Li^+ توسط CDI، MCDI، و MSMCDI [۱۵۲]

فرآیند NF

فرآیند NF که از نظر میزان نیروی محرکه‌ی فشاری مورد نیاز بین فرآیندهای اولترافیلتراسیون^(۱) (UF) و اسمز معکوس^(۲) (RO) قرار دارد، متداول‌ترین روش غشایی برای جداسازی Li^+ و Mg^{2+} می‌باشد. اساس جداسازی در این فرآیند، تفاوت در شعاع یون‌های مختلف است که در میزان دفع آنها اثرگذار است. بدیهی است که یون‌های با ظرفیت بالاتر، شعاع یونی بیشتری دارند. با تنظیم اندازه‌ی منافذ مؤثر غشا، عبور یون‌های بزرگتر محدود می‌شود. همچنین، اثر دافعه‌ی الکترواستاتیکی به علت حضور مواد باردار با بار مشابه در غشا، میزان دفع را افزایش می‌دهد. بنابراین، غشاهای NF که برای جداسازی یون‌های Li^+ و Mg^{2+} تهیه می‌شوند، نیاز به تنظیم اندازه حفرات و ایجاد بار سطحی مثبت دارند [۱۳۶]. برای غشاهای NF به کار گرفته شده در فرآیند استخراج لیتیم از دریاچه نمک، به منظور ضریب جداسازی بهتر Mg^{2+}/Li^+ ، ضروری است که چگالی بار مثبت در سطح غشا افزایش یابد که این امر اساساً با افزایش محتوای گروه‌های آمین در سطح حاصل می‌گردد. با این وجود، افزایش

(۱) Ultrafiltration

(۲) Reverse osmosis

جدول ۱۱- عملکرد غشاهای NF در جداسازی یون‌های Mg^{2+} و Li^+ در مطالعات مختلف

مرجع	نتایج	شرایط فرآیند	نوع غشا	مشخصات منبع لیتیم
[۱۵۵]	تراوایی $0.6 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 9/2$	۱۰ bar، ۳۶ ساعت	پلی اترایمید ^۱ تری مزوئیل کلرید ^۲ (TMC) / پلی (اتیلن ایمین) ^۳ (PEI) شاخه‌دار ^۴ (BPEI) / اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید ^۵ (EDTA)	$100 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 24$
[۱۵۶]	تراوایی $5.02 L/(m^2.h.bar)$ نسبت $Mg^{2+}/Li^+ = 1/3$ در تراوه، ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 20$	۲۴ bar، ۸ ساعت	پلی اترسولفون ^۶ (PES) / TMC / PEI	$24 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 20$
[۱۵۷]	نسبت $Mg^{2+}/Li^+ = 7/7$ در تراوه، ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 2/6$	۱۲ bar، ۳ ساعت	PAN / ۴،۱ بیس (۳- آمینوپروپیل پیرازین ^۷) (BAPP) / TMC	$24 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 20$
[۱۵۷]	نسبت $Mg^{2+}/Li^+ = 9/3$ در تراوه، ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 2/1$	۱۲ bar، ۳ ساعت	غشای تجاری NF-90	$24 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 20$
[۱۵۸]	تراوایی $4.17 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 12/15$	۸ bar، ۸ ساعت	PES / نانوکریستال سلولز کربوکسیلاته شده ^۸ (CNC-COOH) / TMC / PEI	$16 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 30$
[۱۵۸]	تراوایی $3.4 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 5/84$	۸ bar، ۸ ساعت	TMC / PEI / CNC-COOH / PES	$8 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 60$
[۱۵۹]	تراوایی $6.7 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 13/1$	۸ bar، ۶ ساعت	PES / پیرازین ^۹ (PIP) + فولرن ^{۱۰} پلی هیدروکسیل شده ^{۱۱} (PHF) / TMC	$22 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 21/4$
[۱۶۰]	تراوایی $4.86 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 10/8$	۱۲۰ bar، ۴ ساعت	TMC / سیکلودکسترین ^{۱۲} + PEI / PES	$1420 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 30$
[۱۶۱]	تراوایی $11.15 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 16/13$	۱۶۸ bar، ۳ ساعت	PES + گرافن اکسید ^{۱۳} (GO) / TMC / PEI	$24 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 20$
[۱۶۲]	تراوایی $8.5 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 7/13$	۱۲۰ bar، ۴ ساعت	PIP / PES + نانولوله‌های کربنی چند دیواره ^{۱۴} (MWCNTs) / TMC / PEI	$24 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 20$
[۱۶۳]	تراوایی $58.66 L/(m^2.h.bar)$ ضریب جداسازی $S_{Li-Mg} = 11/46$	۲۴ bar، ۳ ساعت	PES + MWCNTs عامل دار شده با پتاسیم کربوکسیلات ^{۱۵} (COOK) / TMC / (MWCNTs-COOK)	$24 mg/L Li^+$ $Mg^{2+}/Li^+ = 20$

۲۰۱۹ و ۲۰۲۱ راه‌اندازی گردیدند که هر دو واحد از روش برشته‌سازی توسط اسید برای استخراج لیتیم از اسپودومن استفاده کردند. همچنین، در سال ۲۰۱۹، شرکت نئومتالز^{۲۰} استخراج لیتیم از اسپودومن با HCl را در مقیاس آزمایشی مورد مطالعه قرار داد که در نتیجه، قرار شد واحد لیتیم کالگورلی^{۲۱} در استرالیا تولید LiOH را بر اساس این روش در سال ۲۰۲۱ آغاز کند [۷].

مورد استفاده قرار گرفته است [۷]. به عنوان مثال، در سال ۲۰۱۲، شرکت جیانگسو^{۱۶} در چین با استفاده از روش برشته‌سازی توسط اسید، تولید لیتیم را با خلوص ۹۹/۵٪ از Li_2CO_3 آغاز کرد. در سال ۲۰۱۷، شرکت ناماسکا^{۱۷} در کانادا با استفاده از همین روش تولید LiOH با کیفیت بالا را شروع کرد. همچنین، واحدهای لیتیم تیانکی^{۱۸} و آلبمارل کمرتون^{۱۹} در استرالیا به منظور تولید LiOH طی سال‌های

(۱) Polyetherimide

(۳) poly (ethylene imine)

(۵) Ethylenediaminetetraacetic acid

(۷) 1,4-Bis(3-aminopropyl)piperazine

(۹) Piperazine

(۱۱) Polyhydroxylated fullerene

(۱۳) Graphene oxide

(۱۵) Potassium carboxylate

(۱۷) Nemaska

(۱۹) Albemarle Kemerton

(۲۱) Kalgoorlie

(۲) Trimesoyl chloride

(۴) Branched poly (ethylene imine)

(۶) Polyethersulfone

(۸) Carboxylated cellulose nanocrystal

(۱۰) Fullerene

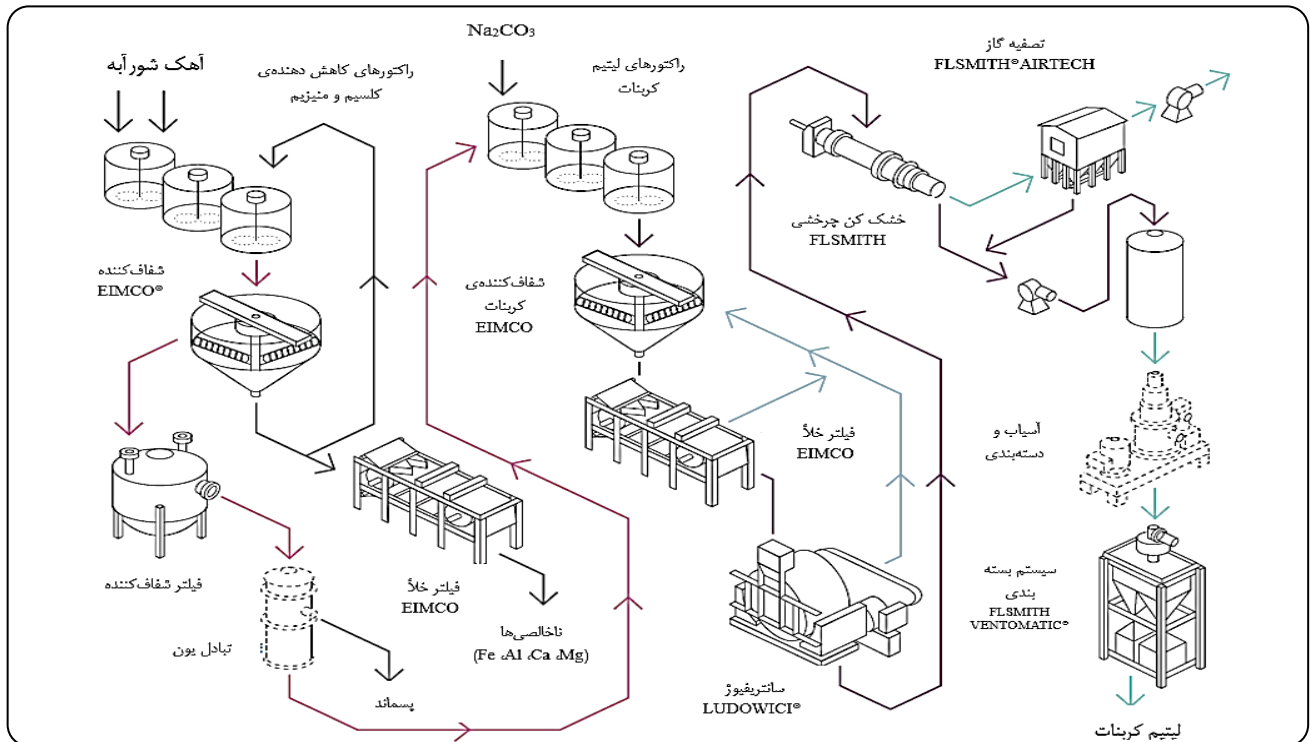
(۱۲) γ - Cyclodextrin

(۱۴) Multiwalled carbon nanotubes

(۱۶) Jiangsu

(۱۸) Tianqi

(۲۰) Neometals



شکل ۱۸- شماتیک فرآیند تولید Li_2CO_3 از شورآبه توسط شرکت افال اسمیت [۱۶۶]

لیتیم از آب دریا در مقیاس بزرگ هستند. در ژاپن، یک واحد تمام مقیاس استخراج لیتیم از آب دریا که انتظار می‌رود ۳۰۰۰ تن لیتیم تولید کند، در حال حاضر در حال توسعه است. در کره‌ی شمالی، بیش از ۱۸۵ میلیون دلار در پروژه‌ی مشابه سرمایه‌گذاری شده است تا ۱۰۰۰۰ تن لیتیم را تا سال ۲۰۲۵ از آب دریا استخراج کند [۱۶۸].

LIBs

با وجود آنکه، برخی شرکت‌ها در آمریکا و ژاپن در حال افزایش ظرفیت خود در بازیابی LIBs می‌باشند، اما نرخ جهانی بازیابی آنها تنها ۵-۷٪ تخمین زده شده است که بسیار پایین‌تر از نرخ بازیابی مورد نیاز می‌باشد. جدول ۱۲ مشخصات فرآیند/ شرکت‌های اصلی که امروزه در مقیاس صنعتی در حال بازیابی فلزات مختلف از LIBs هستند را ارائه می‌کند. چنان که مشاهده می‌شود، در میان روش‌هایی که برای بازیابی لیتیم از LIBs معرفی شدند، دو روش پیرومتالورژی و هیدرومتالورژی و ترکیب آنها در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵، ۱۶۹]. روش‌های الکتروشیمیایی، علیرغم کاهش مصرف عوامل شیمیایی و بهبود نرخ جداسازی عناصر، هنوز در مقیاس آزمایشگاهی قرار دارند [۱۷۰].

این شرکت با ارائه‌ی یک فناوری با عنوان مکس آر^۱ که راکتورهای ترسیب را با جداسازی جامد- مایع ترکیب می‌کند، پیشرفته‌ترین شیوه در صنعت را ارائه کرده است که اجازه‌ی رشد ذرات رسوب کرده را می‌دهد. شماتیک کلی فرآیند استحصال لیتیم در این شرکت در شکل ۱۸ نمایش داده شده است [۱۶۶].

شرکت سالتورکس^۲ (کانادا) بر تغلیظ، پالایش و تبدیل محلول‌های LiCl به جامدات LiOH و یا Li_2CO_3 با درجه‌ی قابلیت استفاده در باتری تمرکز دارد. در اغلب فرآیندهای استخراج مستقیم لیتیم^۳ (DLE)، محلول LiCl با غلظت ناخالصی $2000-1000 \text{ mg/L}$ تولید می‌شود. در این شرکت، محلول LiCl با طی مراحل چون پیش‌فراوری- ترسیب، تبادل یون، RO و تبخیر به یک محلول غلیظ LiCl تبدیل می‌گردد. سپس، لیتیم موجود در این محلول توسط روش ترسیب با Na_2CO_3 یا آهک به Li_2CO_3 و یا از طریق روش الکتروشیمیایی به LiOH تبدیل می‌شود. در شکل ۱۹ شماتیک این فرآیندها نمایش داده شده است [۱۶۷].

در رابطه با استخراج لیتیم از آب دریا، بر اساس گزارشات اخیر، کشورهای ژاپن و کره‌ی شمالی در حال توسعه‌ی امکانات استخراج

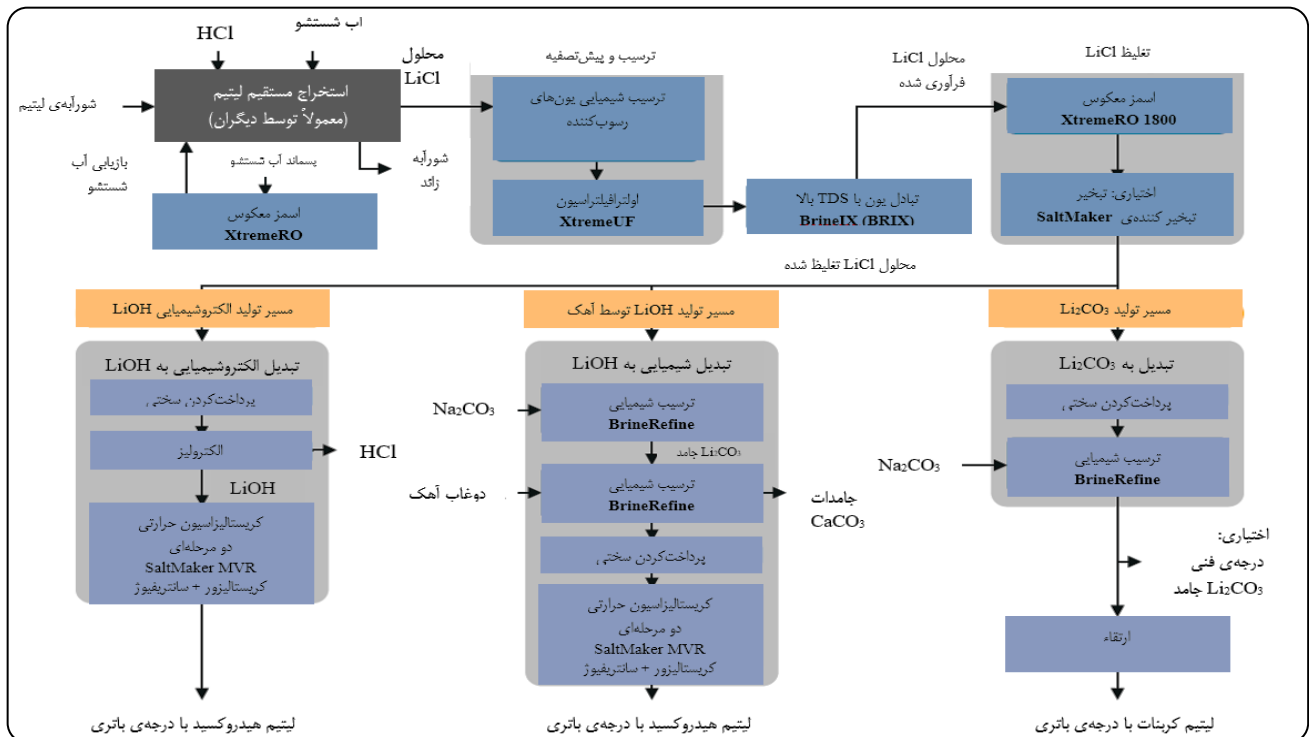
(۱) MaxR

(۲) Saltworks

(۳) Direct lithium extraction

جدول ۱۲- مشخصات فرآیند / شرکت‌های بازیابی‌کننده فلزات از LIBs در مقیاس صنعتی [۵،۱۶۹]

نام روش	نام شرکت/ فرآیند	ظرفیت (تن در سال)	محل شرکت
پیرومتالورژی	Butrec	۱۰۰۰	سوئیس
	Inmetco	۶۰۰۰	آمریکا
	Akkuser Ltd.	۴۰۰۰	فنلاند
	Glencore (Xstrata Nickel)	۷۰۰۰	کانادا
	JX Nippon Mining and Metals	۵۰۰۰	ژاپن
	Valdi	۲۰۰۰۰	فرانسه
هیدرومتالورژی	Retrieve (Toxco)	۴۵۰۰	کانادا
	GEM High-Tech Co.	۲۵۰۰۰ - ۳۰۰۰۰	چین
	Brunp Co.	۱۰۰۰۰	چین
	Recupyl	۱۱۰	فرانسه
	OnTo	-	آمریکا
ترکیب پیرو/هیدرومتالورژی	Sony (Sumitomo)	-	ژاپن
	Accurec GmbH	۶۰۰۰	آلمان
	Umicore	۷۰۰۰	بلژیک
		۵۰۰۰	چین



شکل ۱۹- شماتیک فرآیندی تغلیظ، پالایش و تبدیل محلول LiCl به ترکیبات لیتیومی با درجه‌ی استفاده در باتری در شرکت سالتورکس [۱۶۷]

نتیجه‌گیری

امروزه، فناوری‌های متعددی برای استحصال لیتیم از سنگ‌های معدنی، منابع آبی (شورابه‌ها و آب دریا) و LIBs در مقیاس صنعتی و یا آزمایشگاهی وجود دارند. پیرومتالورژی غالب‌ترین فرآیند در استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی می‌باشد. با این وجود، فرآیند استخراج لیتیم از سنگ‌های معدنی به لحاظ هزینه‌ی معدن‌کاری و مصرف انرژی

لیتیم به عنوان یک فلز ارزشمند با خواص منحصر به فرد، دارای کاربردهای گسترده‌ای می‌باشد که میزان تقاضا برای آن همزمان با افزایش استفاده از ابزارهای الکترونیکی قابل حمل و وسایل نقلیه‌ی الکتریکی به طور چشمگیری در حال افزایش است.

فرآیند بازیابی LIBs شامل جدا کردن بخش‌های باتری برای حذف پلاستیک، چسب و دیگر ترکیبات زائد، جداسازی مواد کاند و آند، استخراج مواد فعال، حذف ناخالصی‌های فلزی از محلول استخراجی و سپس، جداسازی و بازیابی فلزات ارزشمند از محلول استخراجی می‌باشد. برای این منظور، به طور مشابه، روش‌هایی که پیش‌تر برای استخراج لیتیم از منابع اولیه ذکر شد، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. با وجود پژوهش‌های گسترده‌ای که در زمینه‌ی استخراج لیتیم از منابع اولیه و ثانویه صورت گرفته است، همچنان توسعه‌ی فناوری‌هایی که به طور مؤثر و با کمترین هزینه لیتیم و دیگر فلزات ارزشمند را از این منابع استخراج کند، نیازمند تحقیقات بیشتر می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۸/۰۴/۱۴۰۳؛ تاریخ پذیرش: ۰۷/۰۸/۱۴۰۳

بسیار بالاست. از این‌رو، استخراج لیتیم از شورآبه‌ها و آب دریا مورد توجه محققین بسیاری قرار گرفته است. عدم توزیع یکنواخت محتوای لیتیم در شورآبه‌های مختلف در سراسر دنیا، محتوای کم لیتیم در آب دریا، حضور یون‌های رقابت‌کننده (مانند Mg^{2+}) با لیتیم در شورآبه‌ها و آب دریا و غلظت بالای آنها نسبت به لیتیم موجب تنوع روش‌های استحصال لیتیم از این منابع آبی گردیده است. روش‌های ترسیب، استخراج با حلال، جذب/تبادل یون، فناوری‌های الکتروشیمیایی و جداسازی غشایی از جمله‌ی این روش‌ها می‌باشند که در مقیاس صنعتی عمدتاً به صورت ترکیبی مورد استفاده قرار می‌گیرند. بنابراین، انتخاب مجموعه فرآیندهای استخراج لیتیم از شورآبه‌ها و آب دریا رابطه کاملاً مستقیمی به محتوای لیتیم و دیگر یون‌های رقابت‌کننده با آن دارد. علاوه بر منابع اولیه، ضایعات LIBs نیز می‌توانند به عنوان منابع ثانویه، نقش مؤثری در تأمین لیتیم مورد نیاز داشته باشند.

فهرست نمادها و اختصارات

نام فارسی

علامت

نام لاتین	نام فارسی
EDTA	اتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید
EC	اتیلن کربنات
PC-88A	۲-اتیل هگزیل فسفونیک اسید مونو-۲-اتیل هگزیل استر
DLE	استخراج مستقیم لیتیم
RO	اسمز معکوس
COD	اکسیژن خواهی شیمیایی
EL-ESIX	الکترو-استخراج کوپل شده با تبادل یون توسط تعویض الکتروشیمیایی
EEDBM	الکترو-الکترودیالیز با غشای دو قطبی
ED	الکترودیالیز
S-ED	الکترودیالیز گزینش‌گر
BMED	الکترودیالیز غشایی دو قطبی
UF	اولترافیلتراسیون
LIBs	باتری‌های لیتیم-یون
BAPP	۱،۴-بیس (۳-آمینوپروپیل پپرازین)
Cyanex 272	بیس-۲،۴،۶-تری متیل پنتیل فسفونیک اسید
COOK	پتاسیم کربوکسیلات
PES	پلی اترسولفون
PE	پلی اتیلن
PEI	پلی (اتیلن ایمین)
BPEI	پلی (اتیلن ایمین) شاخه‌دار
PAM	پلی اکریل آمید
PAN	پلی اکریلونیتریل
PP	پلی پروپیلن
PVC	پلی وینیل کلرید
PVDF	پلی وینیلیدن فلوراید
PIP	پپرازین
ESIX	تبادل یون با تعویض الکتروشیمیایی
TOPO	تری- <i>n</i> -اکتیل فسفین اکسید

Cyanex 923	Trialkyl phosphine oxide	تری آلکیل فسفین اکسید
TBP	Tri-n-butyl phosphate	تری-n بوتیل فسفات
TMC	Trimesoyl chloride	تری مزوئیل کلرید
Cyphos IL-101	Trihexyl(tetradecyl)phosphonium chloride	تری هگزیل (تترادسیل) فسفونیوم کلرید
LCD	Limiting current density	چگالی جریان حدی
D2EHPA	Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid	دی-(۲-اتیل هگزیل) فسفریک اسید
DBM	Dibenzoyl methane	دی بنزوئیل متان
DMC	Dimethyl carbonate	دی متیل کربنات
DMG	Dimethylglyoxime	دی متیل گلی اکسیم
NaN Tf ₂	Sodium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide	سدیم بیس (تری فلورو متیل سولفونیل) آمید
BPMs	Bipolar membrane	غشاهای دو قطبی
AEM	Anion exchange membrane	غشاهای تبادل آنیونی
CEM	Cation exchange membrane	غشاهای تبادل کاتیونی
LIX 54	1-Phenyldecane-1,3-dione	۱- فنیل دکان-۱،۳-دی آن
PHF	Polyhydroxylated fullerene	فولرن پلی هیدروکسیل شده
ORR	Oxygen reduction reaction	کاهش اکسیژن
AC	Activated carbon	کربن فعال
GO	Graphene oxide	گرافن اکسید
rGO	Reduced graphene oxide	گرافن اکسید احیا شده
LFP	Lithium iron phosphate	لیتیم آهن فسفات
LTO	Lithium titanium oxide	لیتیم تیتانیم اکسید
LMO	Lithium manganese oxide	لیتیم منگنز اکسید
MIBK	Methyl isobutyl ketone	متیل ایزوبوتیل کتون
NMP	N-methyl-2-pyrrolidone	N-متیل-۲-پیرولیدون
MEHPA	Mono-2-ethylhexyl phosphonic acid	مونو-۲-اتیل هگزیل فسفونیک اسید
CNC-COOH	Carboxylated cellulose nanocrystal	نانو کریستال سلولز کربوکسیلاته شده
NF	Nanofiltration	نانوفیلتراسیون
MWCNTs	Multiwalled carbon nanotubes	نانولوله های کربنی
MWCNTs-COOK		نانولوله های کربنی چند دیواره عامل دار شده با پتاسیم کربوکسیلات
SWRO	Seawater reverse osmosis	نمک زدایی اسمز معکوس آب دریا
EDTA-2Na	Ethylendiaminetetraacetic acid disodium salt	نمک دی سدیم- اتیلن دی آمین تترا استیک اسید
NMC	Nickel manganese cobalt oxide	نیکل منگنز کبالت اکسید
OER	Oxygen evolution reaction	واکنش رهايش اکسیژن
CDI	Capacitive deionization	یون زدایی خازنی
MCDI	Membrane capacitive deionization	یون زدایی خازنی غشایی
MSMCDI	Monovalent selective membrane CDI	یون زدایی خازنی غشایی گزینش گر تک ظرفیتی
E _{SEC}	-	مصرف انرژی ویژه
U	-	پتانسیل اعمال شده
A	-	شدت جریان
t	-	زمان
n _R	-	تعداد مول های Li ⁺ مهاجرت کرده از محفظه ی نمک زدایی
n _t	-	تعداد مول های Li ⁺ در زمان t در محفظه ی تغلیظ
n ₀	-	مول های اولیه ی یون لیتیم در محفظه ی تغلیظ
Z	-	ظرفیت یونی
N	-	تعداد جفت غشاهای در مجموعه ی ED
F	-	ثابت فارادی
I	-	شدت جریان
η	-	بازده جریان

مراجع

- [1] Wang J., Yue X., Wang P., Yu T., Du X., Hao X., Abudula A., Guan G., [Electrochemical Technologies for Lithium Recovery from Liquid Resources: A Review](#), *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **154**: 111813 (2022).
- [2] Khalil A., Mohammed S., Hashaikeh R., Hilal N., [Lithium Recovery from Brine: Recent Developments and Challenges](#), *Desalination*, **528**: 115611 (2022).
- [3] Zhang X., Zhang Z., Xing L., Xuan J., Hao X., Gao F., Du X., Zhang Z., An X., Guan G., Liu Z., [Modelling and Optimization of Li⁺ Extraction from Brine with High Mg/Li Ratio by Electrochemically Switched Ion Exchange Considering Thermodynamics and Dynamics Simultaneously](#), *Chem. Eng. J.*, **481**: 148625 (2024).
- [4] <https://www.asriran.com/fa/news/978221>.
- [5] Meng F., Mcneice J., Zadeh S.S., Ghahreman A., [Review of Lithium Production and Recovery from Minerals , Brines , and Lithium-Ion Batteries](#), *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **42(2)**: 123-141 (2019).
- [6] Bae H., Kim Y., [Technologies of Lithium Recycling from Waste Lithium Ion Batteries: A Review](#), *Mater. Adv.*, **2**: 3234–3250 (2021).
- [7] Salakjani N.K., Singh P., Nikoloski A.N., [Production of Lithium –A Literature Review. Part 2. Extraction from Spodumene](#), *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, **42**: 268-283 (2021).
- [8] Murphy O., Haji M.N., [A Review of Technologies for Direct Lithium Extraction from Low Li⁺ Concentration Aqueous Solutions](#), *Front. Chem. Eng.*, **4**: 1008680 (2022).
- [9] Mends E.A., Chu P., [Lithium Extraction from Unconventional Aqueous Resources – A Review on Recent Technological Development for Seawater and Geothermal Brines](#), *J. Environ. Chem. Eng.*, **11**: 110710 (2023).
- [10] Ding T., Zheng M., Peng S., Lin Y., Zhang X., Li M., [Lithium Extraction from Salt Lakes with different Hydrochemical Types in the Tibet Plateau](#), *Geosci. Front.*, **14**: 101485 (2023).
- [۱۱] پایه قدر م، دهقان چناری ا،، تقدیری م،، [استخراج مقادیرهای کم لیتیم از شورابه‌های طبیعی و اندازه‌گیری آن به روش نورسنجی شعله‌ای، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۳۷\(۲\): ۱۶۸-۱۶۱ \(۱۳۹۷\)](#).
- [12] Lucrecia López Steinmetz R., Salvi S., Gabriela García M., Peralta Arnold Y., Béziat D., Franco G., Constantini O., Córdoba F.E., Caffè P.J., [Northern Puna Plateau-Scale Survey of Li Brine-Type Deposits in the Andes of NW Argentina](#), *J. Geochemical Explor.*, **190**: 26-38 (2018).
- [13] An J.W., Kang D.J., Tran K.T., Kim M.J., Lim T., Tran T., [Recovery of Lithium from Uyuni Salar Brine](#), *Hydrometallurgy*, **117–118**: 64-70 (2012).
- [14] Ogawa Y., Koibuchi H., Suto K., Inoue C., [Effects of the Chemical Compositions of Salars de Uyuni and Atacama Brines on Lithium Concentration during Evaporation](#), *Resour. Geol.*, **64**: 91-101 (2014).

- [۱۵] داوری ن.، لک ر.، کارگر ر.، پایش روند تحول و تغییر درصد عناصر اصلی شورابه دریاچه ارومیه در بازه زمانی ۳ ماهه، کنگره ی بین المللی علوم و مهندسی (آلمان - هامبورگ)، (۱۳۹۶).
- [16] Zhen N., Lithium Resources Industrialization of Salt Lakes in China: a Case Study of the Xitajinaier Salt Lake and the Zabuye Salt Lake, *Acta Geosci. Sin.*, **31**: 95-101 (2010).
- [17] Shi D., Cui B., Li L., Peng X., Zhang L., Zhang Y., Lithium Extraction from Low-Grade Salt Lake Brine with Ultrahigh Mg/Li Ratio using TBP – Kerosene – FeCl₃ System, *Sep. Purif. Technol.*, **211**: 303-309 (2019).
- [18] Lin S., Zhang T., Pan X., Zhang J., Eco-Friendly Extraction of Magnesium and Lithium from Salt Lake Brine for Lithium-Ion Battery, *J. Clean. Prod.*, **327**: 129481 (2021).
- [19] Bian S.J., Liu X., Gao D.D., Hao Y., Li W., Study on Natural Evaporation Process of Longmucuo Brine, *Adv. Mater. Res.*, **807–809**: 2408-2412 (2013).
- [20] Zhu X., Yue H., Sun W., Zhang L., Cui Q., Wang H., Study on Adsorption Extraction Process of Lithium Ion from West Taijinar Brine by Shaped Titanium-based Lithium Ion Sieves, *Sep. Purif. Technol.*, **274**: 119099 (2021).
- [21] Guo X., Hu S., Wang C., Duan H., Xiang X., Highly Efficient Separation of Magnesium and Lithium and High-Valued Utilization of Magnesium from Salt Lake Brine by a Reaction-Coupled Separation Technology, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**: 6618-6626 (2018).
- [۲۲] حسنی م.، پورمند ن.، استحصال لیتیم از تلخابه خلیج فارس به کمک نانوذرات منیتیت با پوشش سطحی ارگانوسیلان، نشریه علمی مهندسی معدن ایران، **۱۷**: ۷۲-۶۲ (۱۴۰۱).
- [23] Alshuiael S.M., Al-Ghouti M.A., Development of a Novel Tailored Ion-Imprinted Polymer for Recovery of Lithium and Strontium from Reverse Osmosis Concentrated Brine, *Sep. Purif. Technol.*, **295**: 121320 (2022).
- [24] Ahmad M., Garudachari B., Al-Wazzan Y., Kumar R., Thomas J.P., Mineral Extraction from Seawater Reverse Osmosis Brine of Gulf Seawater, *Desalin. Water Treat.*, **144**: 45-56 (2019).
- [25] Agah H., Assessment of Trace Metals Accumulation in Water and Surface Sediments of Chabahar Bay, Makran, *Indian J. Geo-Marine Sci.*, **47**: 2230-2236 (2018).
- [26] Wei Q., Wu Y., Li S., Chen R., Ding J., Zhang C., Spent Lithium Ion Battery (LIB) Recycle from Electric Vehicles: A mini-Review, *Sci. Total Environ.*, **866**: 161380 (2023).
- [27] Cheng Q., Wang Z., Wang Y., Li J.-T., Fu H., Recent Advances in Preferentially Selective Li Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries: A Review, *J. Environ. Chem. Eng.*, **12**: 112903 (2024).
- [28] Zheng H., Huang J., Dong T., Sha Y., Zhang H., Gao J., Zhang S., A Novel Strategy of Lithium Recycling from Spent Lithium-Ion Batteries using Imidazolium Ionic Liquid, *Chinese J. Chem. Eng.*, **41**: 246–251 (2022).
- [29] Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Smirnova N.V., Pismenskaya N.D., Wang Y., Jiang C., Xu T., V Nikonenko V., Review of Recent Progress on Lithium Recovery and Recycling from Primary and Secondary Sources with Membrane-based Technologies, *Desalination*, **586**: 117826 (2024).

- [30] Mohanty A., Sahu S., Sukla L.B., Devi N., [Application of Various Processes to Recycle Lithium-Ion Batteries \(LIBs\): A brief Review](#), *Mater. Today Proc.*, **47**: 1203–1212 (2021).
- [31] Xuan W., Otsuki A., Chagnes A., [Investigation of the Leaching Mechanism of NMC 811 \(\$\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2\$ \) by Hydrochloric Acid for Recycling Lithium Ion Battery Cathodes](#), *RSC Adv.*, **9**: 38612–38618 (2019).
- [32] <https://www.istockphoto.com/vector/li-ion-battery-diagram-gm825367806-133778177>.
- [33] Laferrière A., Dessureault Y., Skiadas N., Gary H.K., Pearse A.L., [NI 43-101 Technical Report: Preliminary Economic Assessment of the Whabouchi Lithium Deposit and Hydromet Plant](#), (2012).
- [34] Guo H., Kuang G., Wang H., Yu H., Zhao X., [Investigation of Enhanced Leaching of Lithium from \$\alpha\$ -Spodumene using Hydrofluoric and Sulfuric Acid](#), *Minerals*, **7(11)**: 205 (2017).
- [35] Yan Q., Li X., Wang Z., Wu X., Wang J., Guo H., Hu Q., Peng W., [Extraction of Lithium from Lepidolite by Sulfation Roasting and Water Leaching](#), *Int. J. Miner. Process.*, **110–111**: 1-5 (2012).
- [36] Kondàs J., Jandová J., [Lithium Extraction from Zinnwaldite Wastes after Gravity Dressing of Sn-W Ores](#), *European Metallurgical Conference*, (2007).
- [37] Siegens H., Roder O., [Process for the Production of Lithium Salts](#), US Patent No. 2040573 (1936).
- [38] Kuang G., Liu Y., Li H., Xing S., Li F., Guo H., [Extraction of Lithium from \$\beta\$ -Spodumene using Sodium Sulfate Solution](#), *Hydrometallurgy*, **177**: 49–56 (2018).
- [39] Archambault M., Olivier C.A., [Carbonatizing Roast of Lithium Bearing Ores](#), US Patent No. 3380802, (1968).
- [40] Yan Q., Li X., Wang Z., Wu X., Guo H., Hu Q., Peng W., Wang J., [Extraction of Valuable Metals from Lepidolite](#), *Hydrometallurgy*, **117–118**: 116–118 (2012).
- [41] Jandová J., Dvořák P., Vu H.N., [Processing of Zinnwaldite Waste to obtain \$\text{Li}_2\text{CO}_3\$](#) , *Hydrometallurgy*, **103**: 12-18 (2010).
- [42] Barbosa L.I., González J.A., del M., Ruiz C., [Extraction of Lithium from \$\beta\$ -Spodumene using Chlorination Roasting with Calcium Chloride](#), *Thermochim. Acta*, **605**: 63–67 (2015).
- [43] Barbosa L.I., Valente G., Orosco R.P., González J.A., [Lithium Extraction from \$\beta\$ -Spodumene through Chlorination with Chlorine Gas](#), *Miner. Eng.*, **56**: 29-34 (2014).
- [44] Yan Q., Li X., Yin Z., Wang Z., Guo H., Peng W., Hu Q., [A Novel Process for Extracting Lithium from Lepidolite](#), *Hydrometallurgy*, **121–124**: 54-59 (2012).
- [45] Shaw-Stewart J., Alvarez-Reguera A., Greszta A., Marco J., Masood M., Sommerville R., Kendrick E., [Aqueous Solution Discharge of Cylindrical Lithium-Ion Cells](#), *Sustain. Mater. Technol.*, **22**: e00110 (2019).
- [46] Zhang Y., He Y., Zhang T., Zhu X., Feng Y., Zhang G., Bai X., [Application of Falcon Centrifuge in the Recycling of Electrode Materials from Spent Lithium Ion Batteries](#), *J. Clean. Prod.*, **202**: 736-747 (2018).

- [47] Wang X., Gaustad G., Babbitt C.W., Targeting High Value Metals in Lithium-Ion Battery Recycling via Shredding and Size-based Separation, *Waste Manag.*, **51**: 204-213 (2016).
- [48] Zhang T., He Y., Wang F., Ge L., Zhu X., Li H., Chemical and Process Mineralogical Characterizations of Spent Lithium-Ion Batteries: An Approach by Multi-Analytical Techniques, *Waste Manag.*, **34**: 1051-1058 (2014).
- [49] Pagnanelli F., Moscardini E., Altamari P., Abo Atia T., Toro L., Leaching of Electrode Powders from Lithium Ion Batteries: Optimization of Operating Conditions and Effect of Physical Pretreatment for Waste Fraction Retrieval, *Waste Manag.*, **60**: (706-7152017).
- [50] Li L., Ge J., Chen R., Wu F., Chen S., Zhang X., Environmental Friendly Leaching Reagent for Cobalt and Lithium Recovery from Spent Lithium-Ion Batteries, *Waste Manag.*, **30**: 2615-2621 (2010).
- [51] Chen X., Zhou T., Hydrometallurgical Process for the Recovery of Metal Values from Spent Lithium-Ion Batteries in Citric Acid Media, *Waste Manag. Res.*, **32**: 1083-1093 (2014).
- [52] He L.-P., Sun S.-Y., Song X.-F., Yu J.-G., Recovery of Cathode Materials and Al from Spent Lithium-Ion Batteries by Ultrasonic Cleaning, *Waste Manag.*, **46**: 523-528 (2015).
- [53] Chen X., Luo C., Zhang J., Kong J., Zhou T., Sustainable Recovery of Metals from Spent Lithium-Ion Batteries: A Green Process, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **3**: 3104-3113 (2015).
- [54] Yang Y., Huang G., Xu S., He Y., Liu X., Thermal Treatment Process for the Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries, *Hydrometallurgy*, **165**: 390-396 (2016).
- [55] Hanisch C., Loellhoeffel T., Diekmann J., Markley K.J., Haselrieder W., Kwade A., Recycling of Lithium-Ion Batteries: a Novel Method to Separate Coating and Foil of Electrodes, *J. Clean. Prod.*, **108**: 301-311 (2015).
- [56] Meshram P., Pandey B.D., Mankhand T.R., Hydrometallurgical Processing of Spent Lithium Ion Batteries (LIBs) in the Presence of a Reducing Agent with Emphasis on Kinetics of Leaching, *Chem. Eng. J.*, **281**: 418-427 (2015).
- [57] Peng C., Liu F., Wang Z., Wilson B.P., Lundström M., Selective Extraction of Lithium (Li) and Preparation of Battery Grade Lithium Carbonate (Li_2CO_3) from Spent Li-Ion Batteries in Nitrate System, *J. Power Sources*, **415**: 179-188 (2019).
- [58] Lin J., Li L., Fan E., Liu C., Zhang X., Cao H., Sun Z., Chen R., Conversion Mechanisms of Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries by Sulfation Roasting, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**: 18482-18489 (2020).
- [59] Georgi-Maschler T., Friedrich B., Weyhe R., Heegn H., Rutz M., Development of a Recycling Process for Li-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **207**: 173-182 (2012).
- [60] Hu J., Zhang J., Li H., Chen Y., Wang C., A Promising Approach for the Recovery of High Value-added Metals from Spent Lithium-Ion Batteries, *J. Power Sources*, **351**: 192-199 (2017).
- [61] Pindar S., Dhawan N., Carbothermal Reduction of Spent Mobile Phones Batteries for the Recovery of Lithium, Cobalt, and Manganese Values, *JOM*, **71**: 4483-4491 (2019).

- [62] Xiao J., Li J., Xu Z., [Recycling Metals from Lithium Ion Battery by Mechanical Separation and Vacuum Metallurgy](#), *J. Hazard. Mater.*, **338**: 124–131 (2017).
- [63] Li J., Wang G., Xu Z., [Environmentally-Friendly Oxygen-Free Roasting/Wet Magnetic Separation Technology for In Situ Recycling Cobalt, Lithium Carbonate and Graphite from Spent LiCoO₂/Graphite Lithium Batteries](#), *J. Hazard. Mater.*, **302**: 97–104 (2016).
- [64] Tang Y., Xie H., Zhang B., Chen X., Zhao Z., Qu J., Xing P., Yin H., [Recovery and Regeneration of LiCoO₂-based Spent Lithium-Ion Batteries by a Carbothermic Reduction Vacuum Pyrolysis Approach: Controlling the Recovery of CoO or Co](#), *Waste Manag.*, **97**: 140–148 (2019).
- [65] Shi J., Peng C., Chen M., Li Y., Eric H., Klemettinen L., Lundström M., Taskinen P., Jokilaakso A., [Sulfation Roasting Mechanism for Spent Lithium-Ion Battery Metal Oxides Under SO₂-O₂-Ar Atmosphere](#), *JOM*, **71**: 4473–4482 (2019).
- [66] Fan E., Li L., Lin J., Wu J., Yang J., Wu F., Chen R., [Low-Temperature Molten-Salt-Assisted Recovery of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **7**: 16144–16150 (2019).
- [67] Di C., Yongming C., Yan X., Cong C., Yafei J., Fang H., [Selective Recovery of Lithium from Ternary Spent Lithium-Ion Batteries using Sulfate Roasting-Water Leaching](#), *Energy Technology 2020: Recycling, Carbon Dioxide Management, and Other Technologies*, (2020).
- [68] Fu Y., He Y., Yang Y., Qu L., Li J., Zhou R., [Microwave Reduction Enhanced Leaching of Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries](#), *J. Alloys Compd.*, **832**: 154920 (2020).
- [69] Liu P., Xiao L., Tang Y., Chen Y., Ye L., Zhu Y., [Study on the Reduction Roasting of Spent LiNi_xCo_yMn_zO₂ Lithium-Ion Battery Cathode Materials](#), *J. Therm. Anal. Calorim.*, **136**: 1323–1332 (2019).
- [70] Zhang Y., Hu Y., Wang L., Sun W., [Systematic Review of Lithium Extraction from Salt-Lake Brines via Precipitation Approaches](#), *Miner. Eng.*, **139**: 105868 (2019).
- [71] Um N., Hirato T., [A Study on Lithium Recovery from Seawater: Separation of Lithium from Hydrochloric Acid Solutions Containing CaCl₂, MgCl₂, MnCl₂, NaCl, KCl, and LiCl](#), in: *Zero-Carbon Energy Kyoto 2012*, (2013).
- [72] Liu X., Zhong M., Chen X., Zhao Z., [Separating Lithium and Magnesium in Brine by Aluminum-based Materials](#), *Hydrometallurgy*, **176**: 73–77 (2018).
- [73] Schultze L.E., Bauer D.J., of Mines U.S.B., [«Recovering Lithium Chloride from a Geothermal Brine»](#), U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, (1984).
- [74] Stringfellow W.T., Dobson P.F., [Technology for the Recovery of Lithium from Geothermal Brines](#), *Energies*, **14(20)**: 6805 (2021).
- [75] Srivastava V., Rantala V., Mehdipour P., Kauppinen T., Tuomikoski S., Heponiemi A., Runtti H., Tynj P., [A Comprehensive Review of the Reclamation of Resources from Spent Lithium-Ion Batteries](#), *Chem. Eng. J.*, **474**: 145822 (2023).

- [76] Kang J., Sohn J., Chang H., Senanayake G., Shin S.M., [Preparation of Cobalt Oxide from Concentrated Cathode Material of Spent Lithium Ion Batteries by Hydrometallurgical Method](#), *Adv. Powder Technol.*, **21**: 175–179 (2010).
- [77] Wang R.C., Lin Y.C., Wu S.H., [A Novel Recovery Process of Metal Values from the Cathode Active Materials of the Lithium-Ion Secondary Batteries](#), *Hydrometallurgy*, **99**: 194–201 (2009).
- [78] Schaeffer N., Passos H., Gras M., Rodriguez Vargas S.J., Neves M.C., Svecova L., Papaiconomou N., Coutinho J.A.P., [Selective Separation of Manganese, Cobalt, and Nickel in a Fully Aqueous System](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**: 12260–12269 (2020).
- [79] Song Y., Zhao Z., [Recovery of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries using Precipitation and Electrolysis Techniques](#), *Sep. Purif. Technol.*, **206**: 335–342 (2018).
- [80] Heidari N., Momeni P., [Selective Adsorption of Lithium Ions from Urmia Lake onto Aluminum Hydroxide](#), *Environ. Earth Sci.*, **76**: 551 (2017).
- [81] Yang H., Li Q., Li B., Guo F., Meng Q., Li W., [Optimization of Operation Conditions for Extracting Lithium Ions from Calcium Chloride-type Oil Field Brine](#), *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, **19**: 290–294 (2012).
- [82] Wang H., Zhong Y., Du B., Zhao Y., Wang M., [Recovery of both Magnesium and Lithium from High Mg/Li Ratio Brines using a Novel Process](#), *Hydrometallurgy*, **175**: 102–108 (2018).
- [83] Pelly I., [Recovery of Lithium from Dead Sea Brines](#), *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**: 469–474 (1978).
- [84] Zhang Y., Hu Y., Sun N., Khoso S.A., Wang L., Sun W., [A Novel Precipitant for Separating Lithium from Magnesium in High Mg/Li Ratio Brine](#), *Hydrometallurgy*, **187**: 125–133 (2019).
- [85] Liu D., Li Z., He L., Zhao Z., [Facet Engineered Li₃PO₄ for Lithium Recovery from Brines](#), *Desalination*, **514**: 115186 (2021).
- [86] Zhu S., He W., Li G., Zhou X., Zhang X., Huang J., [Recovery of Co and Li from Spent Lithium-Ion Batteries by Combination Method of Acid Leaching and Chemical Precipitation](#), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **22(9)**: 2274–2281 (2012).
- [87] Chen X., Zhou T., Kong J., Fang H., Chen Y., [Separation and Recovery of Metal Values from Leach Liquor of Waste Lithium Nickel Cobalt Manganese Oxide based Cathodes](#), *Sep. Purif. Technol.*, **141**: 76-83 (2015).
- [88] Tao S., Li J., Wang L., Hu L., Zhou H., [A Method for Recovering Li₃PO₄ from Spent Lithium Iron Phosphate Cathode Material through High-Temperature Activation](#), *Ionics*, **25**: 5643–5653 (2019).
- [89] Bahri Rashabadi M.M., Ghahremanlou M., Badrnezhad R., Ghanbari Pakdehi S., [Effective Parameters on High-Purity Lithium Carbonate Production from Spent Lithium-Ion Batteries](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **42**: 2886–2894 (2023).
- [90] Zhang X., Cao H., Xie Y., Ning P., An H., You H., Nawaz F., [A Closed-Loop Process for Recycling LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from the Cathode Scraps of Lithium-Ion Batteries: Process Optimization and Kinetics Analysis](#), *Sep. Purif. Technol.*, **150**: 186–195 (2015).

- [91] Gao W., Zhang X., Zheng X., Lin X., Cao H., Zhang Y., Sun Z., [Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process.](#), *Environ. Sci. Technol.*, **51**: 1662–1669 (2017).
- [92] Lv W., Wang Z., Zheng X., Cao H., He M., Zhang Y., Yu H., Sun Z., [Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium-Ion Batteries by Coupling Advanced Oxidation Processes and Chemical Leaching Processes](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**: 5165–5174 (2020).
- [93] Yang Y., Zheng X., Cao H., Zhao C., Lin X., Ning P., Zhang Y., Jin W., Sun Z., [A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**: 9972–9980 (2017).
- [94] Yang Y., Meng X., Cao H., Lin X., Liu C., Sun Y., Zhang Y., Sun Z., [Selective Recovery of Lithium from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries: A Sustainable Process](#), *Green Chem.*, **20**: 3121–3133 (2018).
- [95] Yang Y., Song S., Lei S., Sun W., Hou H., Jiang F., Ji X., Zhao W., Hu Y., [A Process for Combination of Recycling Lithium and Regenerating Graphite from Spent Lithium-Ion Battery](#), *Waste Manag.*, **85**: 529–537 (2019).
- [96] Zhou Z., Fan J., Liu X., Hu Y., Wei X., Hu Y., Wang W., Ren Z., [Recovery of Lithium from Salt-Lake Brines using Solvent Extraction with TBP as Extractant and FeCl₃ as Co-Extraction Agent](#), *Hydrometallurgy*, **191**: 105244 (2020).
- [97] Su H., Li Z., Zhang J., Zhu Z., Wang L., Qi T., [Recovery of Lithium from Salt Lake Brine using a Mixed Ternary Solvent Extraction System Consisting of TBP, FeCl₃ and P507](#), *Hydrometallurgy*, **197**: 105487 (2020).
- [98] Zhou Z., Qin W., Fei W., [Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Three Diluents](#), *J. Chem. Eng. Data*, **56**: 3518–3522 (2011).
- [99] Zhou Z., Qin W., Liang S., Tan Y., Fei W., [Recovery of Lithium Using Tributyl Phosphate in Methyl Isobutyl Ketone and FeCl₃](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**: 12926–12932 (2012).
- [100] Zhou Z., Qin W., Liu Y., Fei W., [Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Kerosene and FeCl₃](#), *J. Chem. Eng. Data*, **57**: 82–86 (2012).
- [101] Song Y., He L., Zhao Z., Liu X., [Separation and Recovery of Lithium from Li₃PO₄ Leaching Liquor using Solvent Extraction with Saponified D2EHPA](#), *Sep. Purif. Technol.*, **229**: 115823 (2019).
- [102] Granata G., Moscardini E., Pagnanelli F., Trabucco F., Toro L., [Product Recovery from Li-Ion Battery Wastes coming from an Industrial Pre-Treatment Plant: Lab Scale Tests and Process Simulations](#), *J. Power Sources*, **206**: 393–401 (2012).
- [103] Suzuki T., Nakamura T., Inoue Y., Niinae M., Shibata J., [A Hydrometallurgical Process for the Separation of Aluminum, Cobalt, Copper and Lithium in Acidic Sulfate Media](#), *Sep. Purif. Technol.*, **98**: 396–401 (2012).

- [104] Viecelli N., Reinhardt N., Ekberg C., Petranikova M., [Optimization of Manganese Recovery from a Solution Based on Lithium-Ion Batteries by Solvent Extraction with D2EHPA](#), *Metals*, **11(1)**: 54 (2021).
- [105] Zhang P., Yokoyama T., Itabashi O., Suzuki T.M., Inoue K., [Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium-ion Secondary Batteries](#), *Hydrometallurgy*, **47**: 259–271 (1998).
- [106] Chen W.-S., Ho H.-J., [Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods](#), *Metals*, **8(5)**: 321 (2018).
- [107] Morina R., Merli D., Mustarelli P., Ferrara C., [Lithium and Cobalt Recovery from Lithium-Ion Battery Waste via Functional Ionic Liquid Extraction for Effective Battery Recycling](#), *ChemElectroChem*, **10**: e202201059 (2023).
- [108] Zheng H., Dong T., Sha Y., Jiang D., Zhang H., Zhang S., [Selective Extraction of Lithium from Spent Lithium Batteries by Functional Ionic Liquid](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **9**: 7022–7029 (2021).
- [109] Zante G., Braun A., A. Masmoudi, Barillon R., Trébouet D., Boltoeva M., [Solvent Extraction Fractionation of Manganese, Cobalt, Nickel and Lithium using Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents](#), *Miner. Eng.*, **156**: 106512 (2020).
- [110] Bai R., Wang J., Wang D., Cui J., Zhang Y., [Recovery of Lithium from High Mg/Li Ratio Salt-Lake Brines using Ion-Exchange with NaNTf₂ and TBP](#), *Hydrometallurgy*, **213**: 105914 (2022).
- [111] Atia T.A., Elia G., Hahn R., Altimari P., Pagnanelli F., [Closed-Loop Hydrometallurgical Treatment of End-of-Life Lithium Ion Batteries: Towards Zero-Waste Process and Metal Recycling in Advanced Batteries](#), *J. Energy Chem.*, **35**: 220–227 (2019)
- [112] Xu L., Chen C., Fu M.-L., [Separation of Cobalt and Lithium from Spent Lithium-Ion Battery Leach Liquors by Ionic Liquid Extraction using Cyphos IL-101](#), *Hydrometallurgy*, **197**: 105439 (2020).
- [113] Wang H., Huang K., Zhang Y., Chen X., Jin W., Zheng S., Zhang Y., Li P., [Recovery of Lithium, Nickel, and Cobalt from Spent Lithium-Ion Battery Powders by Selective Ammonia Leaching and an Adsorption Separation System](#), *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**: 11489–11495 (2017).
- [114] Zandevakili S., Ranjbar M., Ehteshamzadeh M., [Recovery of Lithium from Urmia Lake by a Nanostructure MnO₂ Ion Sieve](#), *Hydrometallurgy*, **149**: 148–152 (2014).
- [115] Zandevakili S., Ranjbar M., Ehteshamzadeh M., [Synthesis of Lithium Ion Sieve Nanoparticles and Optimizing Uptake Capacity by Taguchi Method](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng.*, **33**: 15–24 (2014).
- [116] Chitrakar R., Makita Y., Ooi K., Sonoda A., [Synthesis of Iron-Doped Manganese Oxides with an Ion-Sieve Property: Lithium Adsorption from Bolivian Brine](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**: 3682–3688 (2014).

- [117] Zhang G., Hai C., Zhou Y., Zhang J., Liu Y., Zeng J., Shen Y., Li X., Sun Y., Wu Z., Tang W., [Synthesis and Performance Estimation of a Granulated PVC/PAN-Lithium Ion-Sieve for Li⁺ Recovery from Brine](#), *Sep. Purif. Technol.*, **305**: 122431 (2023).
- [118] Xiao J.-L., Sun S.-Y., Song X., Li P., Yu J.-G., [Lithium Ion Recovery from Brine using Granulated Polyacrylamide-MnO₂ Ion-Sieve](#), *Chem. Eng. J.*, **279**: 659–666 (2015).
- [119] Ohashi F., Tai Y., [Lithium Adsorption from Natural Brine using Surface-Modified Manganese Oxide Adsorbents](#), *Mater. Lett.*, **251**: 214–217 (2019).
- [120] Wei S., Wei Y., Chen T., Liu C., Tang Y., [Porous Lithium Ion Sieves Nanofibers: General Synthesis Strategy and Highly Selective Recovery of Lithium from Brine Water](#), *Chem. Eng. J.*, **379**: 122407 (2020).
- [121] Liu L., Zhang H., Zhang Y., Cao D., Zhao X., [Lithium Extraction from Seawater by Manganese Oxide Ion Sieve MnO₂·0.5H₂O](#), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **468**: 280–284 (2015).
- [122] Chen M., Wu R., Ju S., Zhang X., Xue F., Xing W., [Improved Performance of Al-Doped LiMn₂O₄ Ion-Sieves for Li⁺ Adsorption](#), *Microporous Mesoporous Mater.*, **261**: 29–34 (2018).
- [123] Wang C., Zhai Y., Wang X., Zeng M., [Preparation and Characterization of Lithium λ-MnO₂ Ion-Sieve](#), *Front. Chem. Sci. Eng.*, **8**: 471–477 (2014).
- [124] Zandevakili S., Ranjbar M., Ehteshamzadeh M., [Improvement of Lithium Adsorption Capacity by Optimising the Parameters Affecting synthesised Ion Sieves](#), *Micro Nano Lett.*, **10**: 58–63 (2015).
- [125] Zavahir S., Elmakki T., Gulied M., Ahmad Z., Al-Sulaiti L., Shon H.K., Chen Y., Park H., Batchelor B., Han D.S., [A Review on Lithium Recovery using Electrochemical Capturing Systems](#), *Desalination*, **500**: 114883 (2021).
- [126] Gmar S., Chagnes A., [Recent Advances on Electrodialysis for the Recovery of Lithium from Primary and Secondary Resources](#), *Hydrometallurgy*, **189**: 105124 (2019).
- [127] yong Ji Z., bai Chen Q., sheng Yuan J., Liu J., ying Zhao Y., xian Feng W., [Preliminary Study on Recovering Lithium from High Mg²⁺/Li⁺ Ratio Brines by Electrodialysis](#), *Sep. Purif. Technol.*, **172**: 168–177 (2017).
- [128] Nie X.-Y., Sun S.-Y., Sun Z., Song X., Yu J.-G., [Ion-Fractionation of Lithium Ions from Magnesium Ions by Electrodialysis using Monovalent Selective Ion-Exchange Membranes](#), *Desalination*, **403**: 128-135 (2017).
- [129] Ying J., Luo M., Jin Y., Yu J., [Selective Separation of Lithium from High Mg/Li Ratio Brine using Single-Stage and Multi-Stage Selective Electrodialysis Processes](#), *Desalination*, **492**: 114621 (2020).
- [130] Zhao Z., Liu G., Jia H., He L., [Sandwiched Liquid-Membrane Electrodialysis: Lithium Selective Recovery from Salt Lake Brines with High Mg/Li Ratio](#), *J. Memb. Sci.*, **596**: 117685 (2020).

- [131] Guo Z.Y., Ji Z.Y., Chen Q.B., Liu J., Zhao Y.Y., Li F., Liu Z.Y., Yuan J.S., [Prefractionation of LiCl from Concentrated Seawater/Salt Lake Brines by Electrodialysis with Monovalent Selective Ion Exchange Membranes](#), *J. Clean. Prod.*, **193**: 338–350 (2018).
- [132] Chen Q.B., Ji Z.Y., Liu J., Zhao Y.Y., Wang S.Z., Yuan J.S., [Development of Recovering Lithium from Brines by Selective-Electrodialysis: Effect of Coexisting Cations on the Migration of Lithium](#), *J. Memb. Sci.*, **548**: 408–420 (2018).
- [133] Ji P.Y., Ji Z.Y., Chen Q.B., Liu J., Zhao Y.Y., Wang S.Z., Li F., Yuan J.S., [Effect of Coexisting Ions on Recovering Lithium from High Mg²⁺/Li⁺ Ratio Brines by Selective-Electrodialysis](#), *Sep. Purif. Technol.*, **207**: 1-11 (2018).
- [134] İpekçi D., Kabay N., Bunani S., Altıok E., Arda M., Yoshizuka K., Nishihama S., [Application of Heterogeneous Ion Exchange Membranes for Simultaneous Separation and Recovery of Lithium and Boron from Aqueous Solution with Bipolar Membrane Electrodialysis \(EDBM\)](#), *Desalination*, **479**: 114313 (2020).
- [135] Liu G., Zhao Z., He L., [Highly Selective Lithium Recovery from High Mg/Li Ratio Brines](#), *Desalination*, **474**: 114185 (2020).
- [136] ning Zhang Y., hao Yu D., yu Jia C., yue Sun L., Tong A., Wang Y., xin Wang Y., jun Huang L., guo Tang J., [Advances and Promotion Strategies of Membrane-based Methods for Extracting Lithium from Brine](#), *Desalination*, **566**: 116891 (2023).
- [137] Chen X., Ruan X., Kentish S.E., (Kevin) Li G., Xu T., Chen G.Q., [Production of Lithium Hydroxide by Electrodialysis with Bipolar Membranes](#), *Sep. Purif. Technol.*, **274**: 119026 (2021).
- [138] Chenxiao Jiang T.X., Wang Y., Wang Q., Feng H., [Production of Lithium Hydroxide from Lake Brines through Electro-Electrodialysis with Bipolar Membranes \(EEDBM\)](#), *Eng. Chem. Res.*, **53**: 6103–6112 (2014).
- [139] Yonar T., [A New Approach for Membrane Process Concentrate Management: Electrodialysis Bipolar Membrane Systems-A Short Communication](#), in: *Electrodialysis*, (2020).
- [140] Zhu J., Asadi A., Kang D., Chung-Yen Jung J., Abel Chuang P.-Y., Sui P.-C., [Bipolar Membranes Electrodialysis of Lithium Sulfate Solutions from Hydrometallurgical Recycling of Spent Lithium-Ion Batteries](#), *Sep. Purif. Technol.*, **354**: 128715 (2025).
- [141] Kanoh H., Ooi K., Miyai Y., Katoh S., [Electrochemical Recovery of Lithium Ions in the Aqueous Phase](#), *Sep. Sci. Technol.*, **28**: 643-651 (1993).
- [142] Kanoh H., Feng Q., Miyai Y., Ooi K., [Kinetic Properties of a Pt/Lambda - MnO₂ Electrode for the Electroinsertion of Lithium Ions in an Aqueous Phase](#), *J. Electrochem. Soc.*, **142**: 702 (1995).
- [143] Kim S., Joo H., Moon T., Kim S.-H., Yoon J., [Rapid and Selective Lithium Recovery from Desalination Brine using an Electrochemical System](#), *Environ. Sci. Process. Impacts*, **21**: 667-676 (2019).

- [144] Niu J., Yan W., Song X., Ji W., Wang Z., Hao X., Guan G., [An Electrically Switched Ion Exchange System with Self-Electrical-Energy Recuperation for Efficient and Selective LiCl Separation from Brine Lakes](#), *Sep. Purif. Technol.*, **274**: 118995 (2021).
- [145] Wang Q., Du X., Gao F., Liu F., Liu M., Hao X., Tang K., Guan G., [A novel \$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4\$ /Reduced Graphene Oxide Composite Film for Selective Electrochemical Capturing Lithium Ions with Low Concentration](#), *Sep. Purif. Technol.*, **226**: 59-67 (2019).
- [146] Liu D.-F., Sun S.-Y., Yu J.-G., [A new High-Efficiency Process for \$Li^+\$ Recovery from Solutions based on \$LiMn_2O_4/\lambda\$ - \$MnO_2\$ Materials](#), *Chem. Eng. J.*, **377**: 119825 (2019).
- [147] Liu D.-F., Sun S.-Y., Yu J.-G., [Electrochemical and Adsorption Behaviour of \$Li^+\$, \$Na^+\$, \$K^+\$, \$Ca^{2+}\$, and \$Mg^{2+}\$ in \$LiMn_2O_4/\lambda\$ - \$MnO_2\$ Structures](#), *Can. J. Chem. Eng.*, **97**: 1589-1595 (2019).
- [148] Asl N.M., Cheah S.S., Salim J., Kim Y., [Lithium-Liquid Battery: Harvesting Lithium from Waste Li-Ion Batteries and Discharging with Water](#), *RSC Adv.*, **2**: 6094-6100 (2012).
- [149] Govind Rajan A., Carter E.A., [Microkinetic Model for pH- and Potential-dependent Oxygen Evolution during Water Splitting on Fe-Doped \$\beta\$ -NiOOH](#), *Energy Environ. Sci.*, **13**: 4962-4976 (2020).
- [150] Bae H., Hwang S.M., Seo I., Kim Y., [Electrochemical Lithium Recycling System toward Renewable and Sustainable Energy Technologies](#), *J. Electrochem. Soc.*, **163**: E199-E205 (2016).
- [151] Du Z., Chen J., Wang S., An X., Wang P., Ma X., Du X., Hao X., Luo Q., Li J., Guan G., [Recovery of Metal Ion Resources from Waste Lithium Batteries by In Situ Electro-Leaching Coupled with Electrochemically Switched Ion Exchange](#), *Waste Manag.*, **175**: 42-51 (2024).
- [152] Shi W., Liu X., Ye C., Cao X., Gao C., Shen J., [Efficient Lithium Extraction by Membrane Capacitive Deionization Incorporated with Monovalent Selective Cation Exchange Membrane](#), *Sep. Purif. Technol.*, **210**: 885-890 (2019).
- [153] Huang T., Song J., He S., Li T., Li X.-M., He T., [Enabling Sustainable Green Close-Loop Membrane Lithium Extraction by Acid and Solvent Resistant Poly \(Ether Ether Ketone\) Membrane](#), *J. Memb. Sci.*, **589**: 117273 (2019).
- [154] Quist-Jensen C.A., Ali A., Mondal S., Macedonio F., Drioli E., [A study of Membrane Distillation and Crystallization for Lithium Recovery from High-Concentrated Aqueous Solutions](#), *J. Memb. Sci.*, **505**: 167-173 (2016).
- [155] Li W., Shi C., Zhou A., He X., Sun Y., Zhang J., [A Positively Charged Composite Nanofiltration Membrane Modified by EDTA for \$LiCl/MgCl_2\$ Separation](#), *Sep. Purif. Technol.*, **186**: 233-242 (2017).
- [156] Xu P., Wang W., Qian X., Wang H., Guo C., Li N., Xu Z., Teng K., Wang Z., [Positive Charged PEI-TMC Composite Nanofiltration Membrane for Separation of \$Li^+\$ and \$Mg^{2+}\$ from Brine with High \$Mg^{2+}/Li^+\$ Ratio](#), *Desalination*, 449: 57-68 (2019).
- [157] Li X., Zhang C., Zhang S., Li J., He B., Cui Z., [Preparation and Characterization of Positively Charged Polyamide Composite Nanofiltration Hollow Fiber Membrane for Lithium and Magnesium Separation](#), *Desalination*, **369**: 26-36 (2015).

- [158] Guo C., Li N., Qian X., Shi J., Jing M., Teng K., Xu Z., **Ultra-Thin Double Janus Nanofiltration Membrane for Separation of Li⁺ and Mg²⁺: “Drag” Effect from Carboxyl-Containing Negative Interlayer**, *Sep. Purif. Technol.*, **230**: 115567 (2020).
- [159] Shen Q., Xu S.-J., Xu Z.-L., Zhang H.-Z., Dong Z.-Q., **Novel Thin-Film Nanocomposite Membrane with Water-Soluble Polyhydroxylated Fullerene for the Separation of Mg²⁺/Li⁺ Aqueous Solution**, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**: 48029 (2019).
- [160] Zhao Y., Li N., Shi J., Xia Y., Zhu B., Shao R., Min C., Xu Z., Deng H., **Extra-Thin Composite Nanofiltration Membranes Tuned by γ -Cyclodextrins Containing Amphipathic Cavities for Efficient Separation of Magnesium/Lithium Ions**, *Sep. Purif. Technol.*, **286**: 120419 (2022).
- [161] Xu P., Hong J., Qian X., Xu Z., Xia H., Ni Q.-Q., **“Bridge” Graphene Oxide Modified Positive Charged Nanofiltration Thin Membrane with High Efficiency for Mg²⁺/Li⁺ Separation**, *Desalination*, **488**: 114522 (2020).
- [162] Zhang H.-Z., Xu Z.-L., Ding H., Tang Y.-J., **Positively Charged Capillary Nanofiltration Membrane with High Rejection for Mg²⁺ and Ca²⁺ and good Separation for Mg²⁺ and Li⁺**, *Desalination*, **420**: 158-166 (2017).
- [163] Xu P., Hong J., Xu Z., Xia H., Ni Q. -Q., **Positively Charged Nanofiltration Membrane Based on (MWCNTs-COOK)-Engineered Substrate for fast and Efficient Lithium Extraction**, *Sep. Purif. Technol.*, **270**: 118796 (2021).
- [164] Ganfeng Lithium Group Co., Ltd. 2022 Sustainability Report.
- [۱۶۵] نعمتی م، سراج پ، صراف پور ا، بررسی پتانسیل‌های کشور جهت اکتشاف، استحصال و بازیافت فلز لیتیم به عنوان مهم‌ترین ذخیره ساز انرژی در دنیا، مرکز پژوهش‌ها مجلس شورای اسلامی، مطالعات انرژی، صنعت و معدن (گروه معدن و صنایع معدنی) (۱۳۹۷).
- [166] <https://www.flsmidth.com/-/media/brochures/brochures-products/pyro/2022/lithium-processing-technology-brochure.pdf>
- [167] <https://www.saltworkstech.com/brochures/lithium-brochure.pdf>
- [168] Jamoussi B., Chakroun R., Al-Mur B.A., Halawani R.F., Aloufi F.A., Chaabani A., Aljohani N.S., **Design of a New Phthalocyanine-Based Ion-Imprinted Polymer for Selective Lithium Recovery from Desalination Plant Reverse Osmosis Waste**, *Polymers*, **15(18)**: 3847 (2023).
- [169] Pinegar H., Smith Y.R., **Recycling of End - of - Life Lithium Ion Batteries , Part I: Commercial Processes**, *J. Sustain. Metall.*, **5**: 402-416 (2019).
- [170] Li X., Liu S., Yang J., He Z., Zheng J., Li Y., **Electrochemical Methods Contribute to the Recycling and Regeneration path of Lithium-Ion Batteries**, *Energy Storage Mater.*, **55**: 606-630 (2023).