



ذخایر جهانی لیتیم و بازار آن: مقایسه و معرفی اقتصادی ترین ذخایر لیتیم

هاله قربانی^۱، شهلا اشرفی^۲

^۱ شرکت مهندسی مشاور پرآرور، تهران، h.ghorbani@paravar.co

^۲ شرکت مهندسی مشاور پرآرور، تهران، Sh.ashrafi@paravar.co

چکیده

تقاضای رو به رشد لیتیم در قرن اخیر سبب شناسایی، تخمین و ارزیابی لیتیم در سطح جهانی گردیده است. کاربرد لیتیم در صنایع مختلف به خصوص تامین انرژی وسایل نقلیه الکتریکی به دلیل مزیت وزنی و هزینه پایین تر نسبت به باتری های دیگر سبب محبوبیت آن شده است. با در نظر داشتن رشد جمعیت در سطح جهانی ارزیابی قابلیت استخراج اقتصادی لیتیم امری ضروری است. دستیابی به این امر مستلزم اطلاعات کافی و انتخاب بهترین روش با بالاترین مزایا بوده است. استخراج لیتیم عمدتاً از ذخایر پگماتیته و شورابه ای صورت می گیرد. پگماتیت های بارور مهمترین خاستگاه عناصر کمیاب و استراتژیک به شمار می روند. این پگماتیت ها بر اساس نوع کانی سازی به گروه LCT که از عناصر Li, Rb, Cs, Be, Ga, Sn, Nb, Ta, B, F, P, Mn و Hf غنی شده و دارای کانی های نیوبیوم-تانتالیم دار، لیتیم دار، سزیم دار و بریل بوده و گروه NYF که غنی شدگی از عناصر Nb, Y, F, Ti, Zr, U, Th, Sc و HREE نشان می دهد. عمده ترین و اصلی ترین کانی های لیتیم شامل Spodumene, Petalite, Eucryptite, Bikitaite, Lepidolite, Zinnwaldite, Amblygonite, Montebrasite, Lithiophyllite, Triphylite, Hectorite, Jadarite, Zabuyelite و Elbaite می باشد. شورابه ها یکی دیگر از ذخایر لیتیم در سراسر جهان بوده و جداسازی اقتصادی آن از ذخایر شورابه ای به عوامل متفاوتی مانند میزان لیتیم و غلظت یون های مزاحم مانند کلسیم و منیزیم وابسته است. بنابراین با وجود آن که فرایند استحصال لیتیم از ذخایر پگماتیته نسبت به ذخایر شورابه ای پیچیده تر بوده اما به دلیل گستردگی توزیع و چرخه تولید کوتاه تر و نبود مشکلات حین استحصال لیتیم در طی عملیات فرآوری استفاده از ذخایر پگماتیته مطلوب تر خواهد بود.

واژه های کلیدی: استخراج اقتصادی لیتیم، پگماتیت بارور، شورابه لیتیم، عناصر استراتژیک.

Global lithium reserves and its market: comparison and introduction of the most economic lithium reserves

Abstract

The growing demand of lithium in the last century has led to the identification, estimation and evaluation of lithium at the global level. The use of lithium in various industries, especially the energy supply of electric vehicles, has made it popular due to its weight advantage and lower cost compared to other batteries. Considering the global population growth, it is necessary to evaluate the economic extraction of lithium. Achieving this required sufficient information and choosing the best method with the highest benefits. Lithium extraction is mainly done from pegmatite and saline deposits. Fertile pegmatites are the most important source of rare and strategic elements. Based on the type of mineralization, these pegmatites are classified into the LCT group, which is enriched with elements Li, Rb, Cs, Be, Ga, Sn, Nb, Ta, B, F, P, Mn and Hf and has niobium-tantalum minerals. It has lithium, cesium, and beryl, and the NYF group shows enrichment of Nb, Y, F, Ti, Zr, U, Th, Sc, and HREE elements. The main and main lithium minerals include Spodumene, Petalite, Eucryptite, Bikitaite, Lepidolite, Zinnwaldite, Amblygonite, Montebrasite, Lithiophyllite, Triphylite, Hectorite, Jadarite, Zabuyelite and Elbaite. brine are another source of lithium around the world, and its economic separation from brine deposits depends on different factors such as the amount of lithium and the concentration of interfering ions such as calcium and magnesium. Therefore, despite the fact that the process of extracting lithium from pegmatite deposits is more complicated than that of saline deposits, but due to the wide distribution and shorter production cycle and the absence of problems during lithium extraction during the processing operation, the use of pegmatite deposits will be more favorable.

Keywords: economic extraction of lithium, fertile pegmatite, lithium, strategic elements, brine.



۱. مقدمه

فلزات استراتژیک برای اقتصاد یک کشور بسیار با اهمیت بوده و در صنعت و تکنولوژی کاربرد بسیار مهمی دارند این در حالی است که برای برخی از آن ها در صنعت، جایگزینی وجود ندارد [1]. این فلزها عموماً شامل لیتیم، اورانیوم، تانتالیوم، نیوبیم، زیرکونیوم، برلییم، آنتیموان، تنگستن، کبالت، طلا و ... هستند [2]. لیتیم به دلیل سبکی، دارا بودن بالاترین میزان پتانسیل کاهشی، ظرفیت گرمایی و ... در سالیان اخیر تبدیل به یک فلز استراتژیک شده، زیرا در عصر مدرن انسان به ذخیره بهینه انرژی نیاز دارد [3]. افزایش تقاضا برای لیتیم در باتری ها، به ویژه برای برق وسایل نقلیه توجه و تمرکز را برای شناسایی منابع لیتیم افزایش داده است. امروزه منابع لیتیمی به عنوان تامین کنندگان قرن آینده مورد توجه فراوان در سطوح بین المللی قرار گرفته است [4]. به عبارت دیگر این عنصر یکی از پر کاربردترین فلزات در صنایع مختلف از جمله پزشکی، داروسازی، الکترونیک، صنایع نظامی، خنک کننده های راکتورهای هسته ای، صنایع سرامیک، شیشه و آلیاژهای هوا فضا است. به طور کلی منابع اصلی استخراج لیتیم در دنیا به اشکال متفاوت وجود دارند که مهم ترین آن ها شامل ذخایر شورابه ای (دریاچه های نمک، منابع زمین گرمایی و شورابه های نفتی)، ذخایر موجود در پگماتیت ها می باشند [4, 5, 7, 8]. ذخایر پگماتیستی گویای منابع اولیه و اقتصادی عناصر کمیاب خاستگاه های گرانیستی خود هستند [1] و می توان آن ها را به گرانیست هایی که از آن ها مشتق شده اند نسبت داد. با توجه به سرد شدن سریع و دمای کم مذاب های پگماتیستی، تعاملات مذاب پگماتیستی با سنگ های دربرگیرنده کم بوده و چندان موجب تغییر شیمی مذاب پگماتیستی نمی شود [9, 10]. از جمله فراوان ترین کانی های دارای لیتیم در پگماتیت ها می توان به اسپودومن، لپیدولیت، پتالیت، آمبلیگونیت، زینوالدیت و ... اشاره کرد [4, 5, 11]. مطالعات بسیاری در خصوص پتانسیل حضور عناصر کمیاب در کانی های سازنده پگماتیستی توسط پژوهشگران متعددی همچون [9, 12, 13, 14] صورت گرفته است. این در حالی است که تاکنون مطالعه فراگیری به صورت مشخص بر روی انواع منابع تولید لیتیم شامل ذخایر پگماتیستی و شورابه و ویژگی های آن ها صورت نگرفته است، بنابراین در این پژوهش به بررسی انواع منابع تولید لیتیم، روش های استحصال لیتیم، مزایا و معایب هر روش و بازار لیتیم در سطح جهانی پرداخته خواهد شد.

۲. بحث

تولید لیتیم عمدتاً از ذخایر پگماتیستی (ماگمایی) و شورابه ای (تبخیری) حاصل می گردد. در حال حاضر تعداد بسیار کمی از این ذخایر پگماتیستی در حال تولید است و دسترسی به اطلاعاتی در مورد فاکتورهای زمین شناسی در خصوص مناطق دارای پگماتیت، مقادیر لیتیم موجود در کانی ها، پیوستگی و اندازه، ارتباط با سنگ های محصور و موقعیت آن ها ممکن است، بر توسعه اقتصادی آن ها اثر گذار باشد [4]. این در حالی است که تعداد اندکی از ذخایر پگماتیستی با روش های استاندارد اکتشاف معدنی ارزیابی شده اند و تاکنون مطالعات گسترده ای با استفاده از روش های ارزیابی استاندارد اکتشاف معدنی روی همه این ذخایر صورت نگرفته است. با این حال شرایط برای ارزیابی استاندارد اکتشاف شورابه ها پیچیده تر بوده و تا همین اواخر، به دلیل فقدان دستورالعمل های استاندارد، معادل دستورالعمل های مربوط به اکتشاف کانی ها و مواد معدنی سخت در مقرارت ملی ۱۰۱-۴۳ (کانادا) یا کمیته مشترک ذخایر سنگ معدن (استرالیا) در دسترس نبوده است [15]. از این رو به دلیل اهمیت بررسی ویژگی این ذخایر ابتدا به تشریح هر یک از این ذخایر پرداخته خواهد شد.

۱.۲. ذخایر پگماتیت لیتیم دار

پگماتیت ها منابع مهمی از فلزات کمیاب مانند لیتیم، قلع، تانتالم، نیوبیم، برلییم، سزیم، روبیدیم، اسکاندیم، توریم، اورانیوم و عناصر کمیاب خاکی را دارا می باشند [16, 17]. اگرچه پراکندگی پگماتیت ها بسیار گسترده و نسبتاً رایج بوده اما پگماتیت های دارای عناصر فلزی کمیاب تنها حدود ۰.۱٪ از مقادیر کل این ذخایر را تشکیل می دهند با این حال پگماتیت های غنی از لیتیم بخش کوچک تری از این ذخایر با ارزش را تشکیل می دهند [18]. تقریباً تمام پگماتیت های غنی از لیتیم حاوی برخی فلزات کمیاب دیگر قلع، برلیوم و تانتالیوم-نیوبیم هستند. بسیاری از مناطق پگماتیستی که در حال حاضر برای استخراج لیتیم مورد توجه هستند، به جهت دارا بودن سایر فلزات کمیاب به ویژه قلع و تانتالیوم نیز بسیار با اهمیت می باشند [4]. در جایی که لیتیم فلز کمیاب غالب است، مقدار Li_2O در پگماتیت حدود ۰.۶٪ برای استخراج اقتصادی در نظر گرفته می شود. با این حال در پگماتیت هایی که بیش از یک فلز تولید می کنند،



عیار پایین تر نیز قابل قبول خواهد بود [19]. با این حال اگر چه این سنگ ها کمیاب بوده اما مطالعات بر روی پگماتیت های دارای لیتیم نشان می دهد که پگماتیت های دارای لیتیم در سطح جهانی گسترده بوده و فرایند ویژه ای که مسئول تشکیل آن ها هستند به محدوده های کوچک زمین شناسی محدود نمی شوند [4].

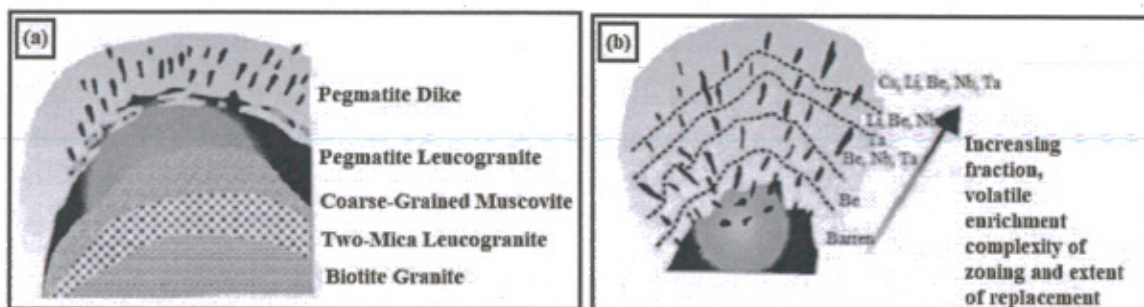
پگماتیت های دارای عناصر کمیاب با توده گرانیتی مادر ارتباط ژنتیکی دارند و در فاصله تا ده کیلومتری از آن تشکیل می شوند [9,12]. در تشکیل پلورهاها در پگماتیت های دارای عناصر کمیاب عواملی همچون مقدار پلیمریزاسیون، چسبندگی ماگما، افزایش سرعت انتشار و حلالیت ماگما موثر است [20]. افزون بر این وجود اجزای فرار در ماگما سرعت و نرخ هسته زایی پلورها را کاهش می دهد. همان گونه که در شکل ۱ مشاهده می گردد، مناطق دارای ذخایر پگماتیت لیتیم دار معمولا میزبان عناصر بی ارزش نیز بوده و در مناطقی که پگماتیت ها با نفوذ همراه هستند، پگماتیت های دارای لیتیم در دورترین فاصله قرار دارد [19, 21]. پگماتیت ها بر اساس نوع کانی سازی به گروه های LCT و NYF تقسیم می گردند [12].

۱.۱.۲. پگماتیت های LCT

این نوع پگماتیت ها از عناصر Li, Rb, Cs, Be, Ga, Sn, Nb, Ta, B, F, P, Mn و Hf غنی شدگی نشان می دهند. این عناصر در هنگام تشکیل پگماتیت های LCT در تبلور کوارتز و فلدسپار به صورت ناسازگار عمل نموده و وارد شبکه پلوری آنها نمی گردند و با گذشت زمان در ماگمای باقی مانده تجمع می یابند [12, 22, 23, 24]. ماگمای این تیپ از پگماتیتها پر-متآلومین است. این پگماتیت از یک ماگمای آبدار متبلور و معمولا از نوع ماگمای S و کمتر نوع I را نشان می دهد [12, 25, 26]. کانی های اقتصادی بر اساس فاصله واحد پگماتیستی از توده گرانیتی مادر دارای زون بندی بوده و به ترتیب شامل بریل، کانی های نیوبیوم -تانتالیم دار (تانتالیت، کلمبیت، پیروکلر، میکرولیت و ...)، کانی های لیتیم دار (اسپودمن، پتالیت و ...) کانی حاوی سزیم (پلوسیت) می باشند (شکل ۱) [9, 13, 25]. به عبارت دیگر مقدار عناصر کمیاب شاخص خوبی برای شناسایی توده های آذرین درونی مرتبط با پگماتیت های حاوی عنصرهای کمیاب است [25].

۲.۱.۲. پگماتیت های NYF

پگماتیت های NYF از عناصر Sc, Th, U, Zr, Ti, F, Y, Nb و HREE غنی شدگی نشان می دهند [27]. ترکیب کلی این نوع پگماتیت ساب-متآلومین میباشد و در مقایسه با پگماتیتهای LCT از یک ماگمای بی آب تبلور می یابند [14, 27]. این نوع پگماتیت ها از ماگمای نوع A متبلور شده و از گرانولیت های پوسته ی میانی تا بالایی تهی شده یا سنگهای گرانیتوئیدی جوان تشکیل می گردند و گاهی مقداری از ترکیبات گوشته ای را به همراه دارند [23].



شکل ۱. پهنه بندی در گرانیت ها و پگماتیت های بارور [25, 28]. الف) پهنه بندی یک گرانیت بارور، ب) نمایش شماتیک پهنه بندی در یک والد هموزنتیک گروه گرانیت + پگماتیت. افزایش عناصر و تکامل پگماتیت ها با افزایش فاصله از گرانیت مادر.



سایر کانی های رایج دارای لیتیم با بیان میزان درصد تنوری لیتیم در جدول ۱ آمده است [4, 5, 6, 11]. از آن جایی که در میان این کانی ها، اسپودومن یکی از عمده ترین و اصلی ترین کانی های لیتیم بوده و نقش مهمی در کانه زایی آن ایفا می کند، توجه به ویژگی های ساختاری آن و نحوه فراوری آن امری ضروری است.

جدول ۱. کانی های اصلی لیتیم دار [4, 5, 6, 11]

Mineral	Formula	Theoretical Li Content (%)
Spodumene	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3.73
Petalite	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2.27
Eucryptite	LiAlSiO_4	5.51
Bikitaite	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3.40
Lepidolite	$\text{KLi}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$	~3.84
Zinnwaldite	$\text{KLiFeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	1.59
Amblygonite	$(\text{Li}, \text{Na})\text{AlPO}_4(\text{OH}, \text{F})$	4.73
Montebrasite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$	1 to 4
Lithiophyllite	LiMnPO_4	4.43
Triphylite	LiFePO_4	4.40
Hectorite	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	~1.93
Jadarite	$\text{LiNaAlSiB}_2\text{O}_7(\text{OH})$	2.85
Zabuyelite	Li_2CO_3	18.79
Elbaite	$\text{Na}(\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{1.5})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{B}_3\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	1.11

۲.۲. اسپودومن

اسپودومن، آلومینوسیلیکات لیتیم با ترکیب شیمیایی $(\text{LiAlSi}_2\text{O}_6)$ یک ترکیب سیلیکاتی تک زنجیره ای متعلق به گروه پیروکسن هاست [11, 29]. اسپودومن خالص بر اساس ترکیب شیمیایی آن در حدود ۸.۰٪ وزنی Li_2O را نشان می دهد [29]. معدن Greenbushes در استرالیا یکی از بزرگترین تولید کنندگان لیتیم در جهان محسوب می گردد [5]. این کانی دارای سه پلی مورفی است و حالت پایدار آن در طبیعت، به صورت اسپودومن آلفا با ساختار مونوکلینیک که در دمای بالا و در حدود ۸۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتی گراد، اسپودومن بتا با ساختار تتراگونال و اسپودومن گاما با ساختار هگزاگونال در دمای بالا بوده که از ساختار کوآرتز مشتق شده است [30, 31, 32]. اسپودومن گاما یک فاز شبه پایدار است و هنگامی که اسپودومن آلفا در محدوده دمایی ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شود، این ساختار مشاهده می گردد، این در حالی است که در اثر گرمایش در دماهای بالاتر، اسپودومن بتا تبلور خواهد یافت [29, 30, 31, 32, 33, 34]. به عقیده [31] در اثر حرارت دهی حالت آمورف اسپودومن، فاز شبه پایدار گاما در محدوده دمایی ۸۰۰ درجه سانتی گراد آشکار شده و سپس با انجام گرمایش در درجه حرارت بالاتر از ۹۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتی گراد، فاز اسپودومن بتا ایجاد می گردد.

۱.۲.۲. فراوری لیتیم از اسپودومن

[6, 7, 11] در پژوهش های خود بیان نمودند که پس از انجام فرآیندهای مقدماتی از جمله خردایش، آسیاکاری، فرآیندهای جداسازی و تغلیظ (از جمله فلوئتاسیون) کنسانتره لیتیم با عیار مناسب بدست می آید. جهت تولید کنسانتره اسپودومن یک فرآیند حرارتی مقدماتی برای تغییر اسپودومن فاز آلفا به بتا ضروری بوده تا سبب افزایش واکنش پذیری اسپودومن می شود گردد. به عقیده این پژوهشگران با در نظر داشتن ترکیب شیمیایی سیلیکاتی اکثر کانی های لیتیم، استفاده از یک ترکیب شیمیایی برای شکستن ساختار و به



محلول درآوردن لیتیم محتوی لازم است. به همین جهت از اسیدها و نمک های قلیایی مانند اسید سولفوریک (هضم با اسید) استفاده نمود.

این روش ابتدا با استفاده از عملیات حرارتی مقدماتی در محدوده دمایی ۱۱۰۰ - ۱۰۷۰ درجه سانتی گراد صورت گرفته و سبب تبدیل ساختار اسپودومن آلفا به بتا می گردد. در ادامه با به کارگیری از اسیدسولفوریک در دمای ۲۵۰ درجه سانتی گراد عملیات ادامه یافته و فرآیند لیچینگ محصول نهایی در آب انجام می گردد. در نهایت پس از عملیات لیچینگ و خالص سازی، در مرحله بعد با افزودن کربنات سدیم و تنظیم pH محلول، کربنات لیتیم بدست می آید که پس از خالص سازی از محلول جدا می شود. از جمله مشکلات اساسی روش لیچینگ توسط اسید سولفوریک و اسید کلریدریک به خصوص برای اسپودومن، انجام فرآیند حرارتی در دمای بالا برای تبدیل اسپودومن آلفا به حالت بتا و مصرف بسیار زیاد اسید و انجام واکنش های انحلال در اسید در دمای بالا است. بعبارت دیگر علاوه بر مصرف زیاد مواد شیمیایی و لزوم مدیریت آنها، مصرف انرژی نیز در این روش ها مشکل ساز خواهد بود [5, 6, 7, 8].

۳.۲. ذخایر لیتیم شورابه ای

شورابه های طبیعی مقدارهای کمی یون لیتیم دارند، ولی با وجود این مقدار کم حدود ۶۰٪ ذخایر لیتیم در سراسر جهان را دریایچه های نمک تشکیل می دهد [35]. اکثر ذخایر لیتیم شورابه ای در حوضه های محصور زمین شناسی که تبخیر نسبت به بارندگی با نرخ بسیار بالاتری صورت می گیرد تشکیل می گردد. مهم ترین ذخایر لیتیم شورابه ای در آند مرکزی و چین و ذخایر کوچکتر آن در غرب ایالات متحده و شمال آفریقا نیز قرار دارد [4]. این شورابه ها به طور مرتب تبخیر شده و آب نمک مرتبط با آن ها طیف وسیع تری از ترکیبات را نسبت به تبخیر در آب دریا خواهد داشت که به احتمال زیاد به صورت محلی سبب غنی شدگی در ذخیره لیتیم می گردد. لیتیم در فرایند تولید سایر نمک ها از شورابه های طبیعی به صورت فراورده ی فرعی بازیابی می شود. در نتیجه برای گسترش چنین استخراجی اندازه گیری مقدارهای کم لیتیم در حضور غلظت زیاد یون های دیگر اهمیت زیادی دارد [35]. رایج ترین احتمالات برای غنی شدگی این شورابه ها از عناصر کمیاب هواز دگی سنگ های آتشفشانی فلسیک یا فعالیت های زمین گرمایی مربوط به سیستم های آتشفشانی مجاور است. علاوه بر این از جمله عوامل کنترل کننده پتانسیل ذخایر لیتیم شورابه ای واکنش سنگ-آب سنگ ها و رسوبات مرتبط با این شورابه ها و حجم این شورابه ها را می توان بیان نمود [36, 37, 38, 39]. شورابه های دارای لیتیم به طور عمده شورابه های کلریدی هستند که از نظر غلظت لیتیم و سایر یون های فلزی بسیار متغیر هستند [35]. علاوه بر این مطالعات نشان داده که غلظت لیتیم در شورترین شورابه ها با بالاترین میزان TDS بیشترین میزان لیتیم را نشان می دهد. با این حال تاکنون توافقی بر سر غنی شدگی ذخیره لیتیم در این شورابه ها وجود ندارد. جداسازی اقتصادی لیتیم از ذخایر شورابه ای نه تنها بستگی به میزان لیتیم موجود دارد، بلکه به غلظت یون های مزاحم مانند کلسیم و منیزیم نیز بستگی دارد. افزون بر این تحقیقات نشان داده که غلظت لیتیم و منیزیم یک همبستگی مثبت قوی را در این شورابه ها نشان می دهد و این غلظت بالای منیزیم جدایش و تفکیک آن را از لیتیم پیچیده تر می کند [35]. اگر میزان منیزیم کم باشد، جداسازی توسط رسوب دهی با آهک امکان پذیر بوده و توجیه اقتصادی دارد. امکان استفاده از تبخیر خورشیدی نیز از روش های مهم دیگر تولید لیتیم به شمار می رود و به منظور تولید واقعی لیتیم و ساخت حوضچه های شورابه ای وجود عواملی مانند مناسب بودن محیط برای میزبانی و ساخت حوضچه های تبخیر، مساحت زمین با شیب جریان مناسب و مناسب بودن ترکیب آب، تابش خورشید بالا، آب و هوای مناسب، ساخت دیوارها و کف نفوذ ناپذیر برای ساخت این شورابه های مصنوعی ضروری می باشد [40, 41, 42]. با این وجود تولید لیتیم از شورابه ها به دلیل وجود عناصر دیگری به ویژه منیزیم که در مراحل پایانی تبخیر در آب این شورابه ها باقی می ماند، شرایط را دشوار می کند [41, 42, 43, 44].

۴.۲. معرفی اقتصادی ترین ذخایر لیتیم

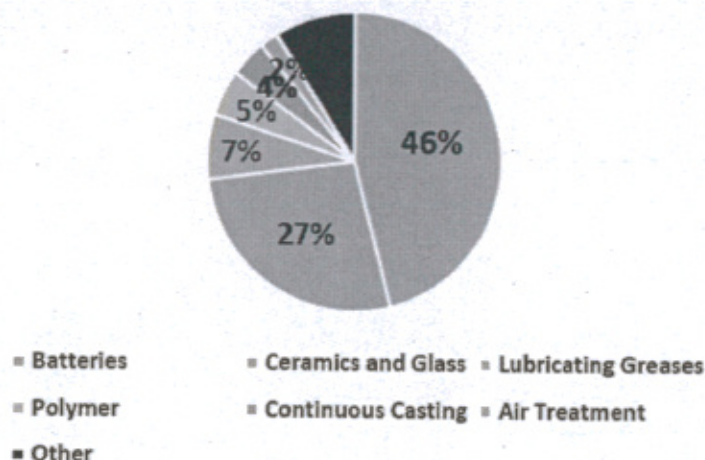
یکی از مهم ترین مراحل بهره برداری از هر ذخیره معدنی انتخاب روش استخراج آن است. انتخاب روش استخراج یک تصمیم استراتژیک و اساسی به شمار می آید که بر مسائل اساسی یک پروژه معدنی (سوددهی بیشتر) تاثیر گذار است [45]. از این رو ذخایر لیتیم شورابه ای با توجه به مشکلات استخراج از جمله غلظت یون های مزاحمی همچون کلسیم و منیزیم، مسائل زیست محیطی و هزینه بالا در



صنعت چندان مطلوب نبوده است [5, 6, 35, 46]. اگرچه فرآیندهای استحصال پیچیده‌تری برای ذخایر پگماتیستی دارای لیتیم نسبت به ذخایر لیتیم شورابه ای وجود دارد، با این حال استخراج لیتیم از پگماتیت ها به دلیل توزیع گسترده‌تر و چرخه تولید کوتاه‌تر همچنان به عنوان مهم ترین و راهبردی ترین روش دستیابی به لیتیم محسوب می گردد [1, 2, 4, 6, 10, 47, 48, 49].

۵.۲. بازار لیتیم

لیتیم به اشکال شیمیایی از جمله LiOH ، LiBr ، LiCl ، Li_2CO_3 در گریس ها و روان کننده ها به جهت افزایش محدوده دمایی قابل استفاده کارایی داشته است (در دمای بالا پایدار هستند و در دمای پایین جامد نمی شوند). علاوه بر این لیتیم سبب افزایش مقاومت در برابر سایش لاستیک‌های مصنوعی می گردد. علاوه بر این در برخی از داروها که به عنوان کاتالیزور در طول تولید عمل می کند و ایرکاندیشن های تجاری برای رطوبت گیری مورد استفاده قرار می گیرد [50]. لیتیم همچنین جز اصلی در بتن های خاص، آلیاژهای لیتیم-آلومینیوم، لیتیم کربنات در داروسازی و مهمتر از همه، باتری های وسایل الکترونیکی قابل حمل و خودروهای الکتریکی است [4, 51]. همان گونه که در شکل ۲ مشاهده می گردد در میان کاربردهای لیتیم، باتری های Li-ion با بالاترین نرخ رشد در صنعت را در میان سایر کاربردهای این فلز نشان می دهند.



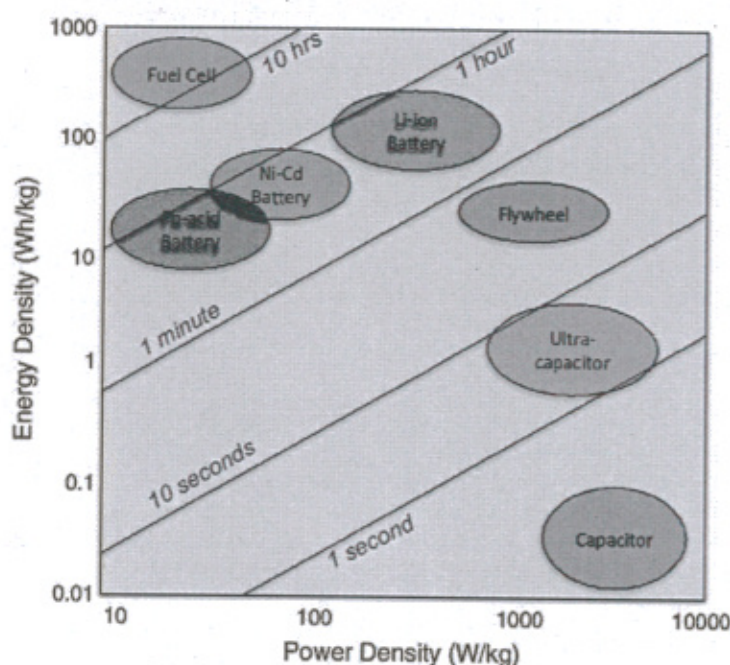
شکل ۲. نمودار نسبت مصرف لیتیم [52].

استفاده رو به رشد لیتیم در باتری های وسایل نقلیه الکتریکی (EVs) بوده و انتظار می رود بازار اصلی برای لیتیم در قرن بیست و یکم ایجاد گردد [53]. در حال حاضر طیف گسترده ای از خودروهای الکتریکی وارد بازار شده است. نسل فعلی خودروهای الکتریکی هیبریدی (HEVs) مانند Toyota Prius و Ford Fusion Hybrid از موتورهای احتراق داخلی با باتری های نسبتاً کوچک نیکل-فلز هیدرید (Ni-MH) استفاده می کنند. باتری های Li-ion در هیبریدی های پلاگین هیبرید (PHEV) مانند Chevrolet Volt و Ford C-Max Energy و باتری الکتریکی (BEVs) وسایل نقلیه مانند Nissan Leaf و Ford Focus Electric استفاده می گردد [4]. باتری های Li-ion سبک تر، حجیم تر، با انرژی کارآمدتر نسبت به باتری های Ni-MH بوده و پیش بینی می شود که برای حجم های تولید بیش از ۳۰۰۰۰۰ واحد در سال، ارزان تر باشند [54, 55].

همان طور که توسط Ragon (1968) در مورد عملکرد یک خودرو بحث شده است منبع تغذیه را می توان با استفاده از دو پارامتر قدرت و انرژی توصیف کرد. شکل ۳ ظرفیت ذخیره انرژی ویژه را (Wh kg^{-1}) در مقابل توان خروجی ویژه (Wh kg^{-1}) برای چندین انرژی فناوری های ذخیره سازی در مقایسه با موتورهای احتراق داخلی نشان می دهد. خطوط مقیاس های زمانی شارژ/دشارژ را نشان می دهند. همان طور که در شکل ۳ نشان داده شده است، به طور کلی یک میادله بین ذخیره انرژی و توان خروجی برای دستگاه های ذخیره انرژی وجود دارد. جذابیت باتری های Li-ion در شکل ۳ نشان داده شده که هم قدرت و هم انرژی ویژه بالایی دارند. در کاربردهایی



مانند PHEVs و به ویژه BEVs، که در آن مقدار زیادی انرژی باید ذخیره شود، وزن باتری یک فاکتور حیاتی است و باتری های Li-⁺ion دارای مزیت وزنی قابل توجهی نسبت به فناوری های باتری رقیب مانند سرب-اسید، نیکل-کادمیم یا باتری های Ni-MH دارد. می باشند [55]. با توجه به این انتظار که باتری های Li-ion هزینه کمتری نسبت به باتری های Ni-MH با افزایش حجم تولید خواهند داشت، استفاده از باتری های Li-ion در HEVs ها در آینده افزایش خواهد یافت [54]. تحقیقات برای تعیین ترکیب بهینه و بهترین پیکربندی با حداکثر چگالی انرژی، ویژگی های پایداری حرارتی و بار برای باتری های Li-ion ادامه دارد [56]. تقاضای آینده برای لیتیم در تمام بازارهای آن، به ویژه در خودروهای برقی، به طیف وسیعی از عوامل از جمله جمعیت و میزان گسترش تقاضا در کشورهای در حال توسعه و ... بستگی دارد [53].



شکل ۳. نمودار Ragone برای فناوری های مختلف ذخیره سازی انرژی (برگرفته از [57]).

۳. نتیجه گیری

لیتیم به دلیل قابلیت های فراوان از جمله ذخیره بهینه انرژی در سالیان اخیر تبدیل به یکی از مهم ترین فلزات استراتژیک شده است. منابع تولید کننده لیتیم عمدتاً به صورت ذخایر پگماتیتی و شورابه ای بوده است. پگماتیت های بارور بر اساس نوع کانی سازی و عناصر کمیاب به دو گروه LCT و NYF رده بندی می گردد. کانی های دارای لیتیم شامل Spodumene, Petalite, Eucryptite, Hectorite, Triphylite, Lithiophyllite, Montebbrasite, Amblygonite, Zinnwaldite, Lepidolite, Bikitaite, Jadarite و Zabuyelite می باشند. اسپودومن یکی از شناخته شده ترین کانی های لیتیم دار بوده که دارای سه پلی مورف آلفا (پایدارترین پلی مورف)، بتا و گاما بوده است. استحصال لیتیم توسط خردایش، آسیاکاری، فرآیندهای جداسازی و تغلیظ کنسانتره لیتیم با عیار مناسب صورت می گیرد. اساسی ترین مشکل در روش لیچینگ توسط اسید سولفوریک و اسید کلریدریک اسپودومن، مصرف زیاد مواد شیمیایی و لزوم مدیریت آن ها، مصرف انرژی و لزوم درجه حرارت بالا در حین عملیات به شمار می رود. ذخایر شورابه ای مقادیر پایینی یون لیتیم دارند، ولی با وجود این مقدار کم حدود ۶۰٪ ذخایر لیتیم در سراسر جهان را تشکیل می دهند. جداسازی



اقتصادی لیتیم از ذخایر شورابه ای به میزان لیتیم موجود دارد و نیز غلظت یون های مزاحم مانند کلسیم و منیزیم وابسته است. علاوه بر این غلظت لیتیم و منیزیم یک همبستگی مثبت قوی را در شورابه ها نشان می دهد که این خود سبب پیچیدگی جدایش و تفکیک لیتیم از منیزیم می گردد. کاربرد لیتیم در صنایع مختلف مانند تولید گریس ها و روان کننده ها با محدوده دمایی بالا، افزایش مقاومت در برابر سایش لاستیک ها، کاتالیزور داروها، رطوبت گیر در ایرکاندیشن های تجاری، تولید بتن، آلیاژها و باتری های وسایل الکترونیکی قابل حمل و خودروهای الکتریکی می باشد. در میان کاربردهای لیتیم، باتری های Li-ion با بالاترین نرخ رشد در صنعت را در میان سایر کاربردهای این عنصر نشان می دهد. باتری های Li-ion سبکتر، حجیم تر، با انرژی کارآمدتر نسبت به باتری های Ni-MH بوده و پیش بینی می شود که برای حجم های تولید بیش از ۳۰۰۰۰۰ واحد در سال، ارزان تر باشند.

۴. منابع

- [1] Gunn, G., 2014. Critical metals handbook. Published in collaboration with the British Geological Survey, A co-publication between the American Geophysical Union and Wiley.
- [2] Linnen, R. L., Lichtervelde M. V., Cerny, P., 2012. Granitic pegmatite as sources of strategic metals. *Journal of Elements* 8, 275-280.
- [3] Cristhian Paredes, E., Rodríguez, dSM., 2020. "Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater. 487, 114500.
- [4] Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2012. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol. Rev.* 48, 55–69.
- [5] Talens Peiro, L., Villalba Mendeza, G., Ayres, R. U., 2013. Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook, *Journal of Metals*, 65(8), 986-996.
- [6] Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2014. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, 192-208.
- [7] Margarido, F., Vieceli, N., Durao, F., Guimaraes, C., Nogueira, C.A., 2014. Minero-metallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores. *Comunicações Geológicas*, 101, Especial II, 795-798.
- [8] Averill, W.A., Olsen, D.L., 1978. A Review of extractive processes for lithium from ores and brines. *Energy*, 3, 305-313.
- [9] Breaks, F.W., Tindle, A.G., 1997. Rare-metal exploration potential of the Separation Lake area: an emerging target for Bikita-type mineralization in the Superior Province of Ontario. In *Summary of Field Work and Other Activities 1997*. Ontario Geological Survey, Miscellaneous Paper, 168, 72-88.
- [10] Cerny, P., London, D. and Novak, M., 2012. Granitic pegmatites as reflections of their sources. *Elements*, 8, 289-294.
- [11] Welham, N.J., Nosrati, A., Setoudeh, N., 2017. Lithium Ore Processing – an Overview of the current and new processes", metallurgical plant design and operating strategies – World's Best Practice (MetPlant 2017) 11–12 September 2017, Perth WA, Australia, 185-194.
- [12] Cerny, P., 1989. Mineralogy of Rubidium and Cesium. In: Cerny, P. (ed.) *Anatomy and classification of granitic pegmatite in Science and Industry*. Mineralogical Assoc. Of Canada. Short Course Handbook, 8, 1-39.
- [13] Breaks, F.W., Selway, J.B. and Tindle, A.G., 2003. Fertile peraluminous granites and related rare element mineralization in pegmatites, Superior province, northwest and northeast Ontario. *Operation Treasure Hunt*. Ontario Geological Survey, Open File Report 6099, 179.
- [14] Ercit, S.T., 2005. REE-Enriched Granitic Pegmatites. In Linnen, R.L. and Samson, I.M., eds., *Rare Element Geochemistry and Mineral Deposits: Geological Association of Canada, GAC Short Course Notes*, 17, 175-199.



- [15] Houston, J., Butcher, A., Ehren, P., Evans, K., Godfrey, L., 2011. The evaluation of brine prospects and the requirement for modifications to filing standards. *Econ. Geol.* 106, 1225–1239.w.
- [16] London, D., 2008. Pegmatites. *Can. Mineral. Spec. Publ.* 10, 347.
- [17] London, D., 2008. The transition from granite to pegmatite. *Geol. Soc. Am. Abstr. Programs* 40(6), 336.
- [18] Laznicka, P., 2006. *Giant Metallic Deposits*. Springer, Berlin, 732.
- [19] Norton, J.J., 1975. Pegmatite minerals. *S. D. Geol. Surv. Bull.* 16, 132–149.
- [20] London D., 1996. Granitic pegmatites. *Trans. Royal Soc. Edinb.: Earth Sci* 87, 305–319.
- [21] Mulja, T., Williams-Jones, A.E., Wood, S.A., Boily, M., 1995. The rare-element-enriched monzogranite-pegmatite-quartz vein systems in the Preissac-Lacorne batholith, Quebec. I. Geology and mineralogy. *Can. Mineral.* 33, 793–815.
- [22] Cerny, P., Meintzer, R. E., 1988. Fertile granites in the Archean and Proterozoic fields of rare-element pegmatites: crustal environment, geochemistry and petrogenetic relationships. In: *Recent advances in the geology of granite-related mineral deposits* (Eds. Taylor, R. P. and Strong, D. F.) Special 39: 170–207. Canadian Institute of Mining and Metallurgy, Canada.
- [23] Cerny, P., Ercit, T.S., 2005. The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*. 43, 2026.
- [24] Simmons, W. B., 2005. A look at pegmatite classifications. In *Crystallization Processes in Granitic Pegmatites-International Meeting Abstracts-23rd-29th May*.
- [25] Selway, J.B., Breaks, F.W. and Tindle, A.G., 2005. A Review of Rare-Element (Li-Cs-Ta) Pegmatite Exploration Techniques for the Superior Province, Canada, and Large Worldwide Tantalum Deposits. *Journal of Exploration and Mining Geology*, 14(1-4), 1-30.
- [26] London, D., 2005. Granitic pegmatites: an assessment of current concepts and directions for the future. *Lithos*, 80(1-4), 281–303.
- [27] Cerny, P., 1991a. Fertile granites of Precambrian rare-element pegmatite fields: is geochemistry controlled by tectonic setting or source lithologies. *Precambrian Research*, 51, 429–468.
- [28] Cerny, P., 1991b. Rare element granitic pegmatites. Part II: Regional and global environments and petrogenesis. *Geoscience Canada*, 18, 68–81.
- [29] Moore, R.L., Mann, J.P., Montoya, A., Haynes, B.S. 2018. In situ synchrotron XRD analysis of the kinetics of spodumene phase transitions". *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(16), 10561–10568.
- [30] Salakjani, N. Kh., Singh, Pr., Nikoloski, A. N., 2016. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part I: Conventional heating", *Minerals Engineering*, 98, 71–79.
- [31] Peltosaari, O., Tanskanen, P., Heikkinen, E-P., Fabritius, T., 2015. " $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces", *Minerals Engineering*, 82, 54–60.
- [32]. Kotsupalo, N. P., Menzheres, L. T., Ryabtsev, A. D., Boldyrev, V. V., 210. Mechanical Activation of α -Spodumene for Further Processing into Lithium Compounds, *Theoretical Foundations of Chemical Engineering. Inorganic Technology*, 44(4), 503–507.
- [33] H.J. Gasalla, E.F. Aglietti, J.M.P. Lopez and E. Pereira, Changes in physicochemical properties of α -spodumene by mechanochemical treatment. *Mater. Chem. Phys.* 17, 379–389, 1987.
- [34] Abdullah, A. A., Hans C. Oskierski, Altarawneh, M., Senanayake, G., Lumpkin, G., Dlugogorski, B. Z., 2019. Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination, *Minerals Engineering*, 140, 105883.
- [35] Perrin R., Scharff J., 1999. *Chimie industrielle*. 2nd ed., Dunod, 213–215.
- [36] Ide, F., Kunasz, I.A., 1989. Origin of lithium in Salar de Atacama, northern Chile. In: in Ericksen, G.E., Cañas Pinochet, M.T., Reinemund, J.A. (Eds.), *Geology of the Andes and Its Relation to Hydrocarbon and Mineral Resources: Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources Earth Science Series*, 11, 165–172.



- [37] Zheng, M., Liu, X., 2009. Hydrochemistry of salt lakes of the Qinghai-Tibet plateau, China. *Aquat. Geochem.* 15, 293–320.
- [38] Munk, L.A., Bradley, D.C., Hynek, S.A., Chamberlain, C.P., 2011. Origin and evolution of Li-rich brines at Clayton Valley, Nevada, USA.
- [39] Zhu, Y., Zhengyan, L., Bihau, W., Wang, M., 1990. The formation of the Qarhan saline lakes as viewed in the light of neotectonic movement. *Acta Geol. Sin.* 3, 247–259.
- [40] Kunasz, L.A., 1979. Lithium in brines. In: Coogan, A.H., Hauber, Lukas (Eds.), *Fifth Symposium on Salt*, vol. 1: The Northern Ohio Geological Society, Inc., Cleveland, Ohio, 115–117.
- [41] Nie, Z., Lingzhong, Bu, Zheng, M., Zhang, Y., 2010. Phase chemistry study of the Zabuye salt lake brine: Isothermal evaporation at 15°C and 25°C. *Acta Geol. Sin.* 84, 1533–1538.
- [42] Nie, Z., Bu, L., Zheng, M., Huang, W., 2011. Experimental study of natural brine solar ponds in Tibet. *Solar Energy* 85, 1537–1542.
- [43] Hardie, L.A., Eugster, H.P., 1970. The evolution of closed basin brines. *Mineral. Soc. Am. Spec. Pap.* 3, 273–290.
- [44] Sha, Z., Huang, W., Wang, X., Zhao, Y., 2009. Solubility and supersaturation of lithium carbonate in Zabuye Salt Lake Brine, Tibet. *Nat. Resour. Environ. Issues* 15, 202–207 (Article 41).
- [45] L.I. Barbosa, G. Valente, R.P. Orosco and J.A. Gonzalez, 2014. Lithium extraction from -spodumene through chlorination with chlorine gas. *Minerals Engineering*, 56, 29–34.
- [46] Froehlich, P., Lorenz, T., Martin, G., Brett, B. and Bertau, M., 2017. "Valuable metals—recovery processes, current trends, and recycling strategies". *Angewandte Chemie International Edition*, 56(10), pp.2544–2580.
- [47] Choubey, P.K., Kim, M.S., Srivastava, R.R., Lee, J.C., Lee, J.Y., 2016. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: from mineral and brine resources. *Miner. Eng.* 89, 119–137.
- [48] Luong, V.T., Kang, D.J., An, J.W., Dao, D.A., Kim, M.J., Tran, T., 2014. Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy* 141, 8–16.
- [49] Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., Guo, H., 2018. Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy* 177, 49–56.
- [50] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000. Lithium and lithium compounds. <http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/home/> — accessed 7 January 2010.
- [51] Jaskula, B.W., 2010. Lithium. U.S. geological survey minerals yearbook. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2010-lithi.pdf> — accessed 7 January 2011.
- [52] Jaskula, B.W. Lithium, Mineral Commodity Summaries 2018; USGS: Reston, VA, USA, 2018, 1.
- [53] Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2011. Global lithium availability: a constraint for electric vehicles? *J. Ind. Ecol.* 15, 760–775.
- [54] Snyder, K., Yang, X., Miller, T., 2009. Hybrid vehicle battery technology — the transition from NiMH to Li-ion. SAE Technical Paper 2009-01-1385.
- [55] Sullivan, J.L., Gaines, L., 2012. Status of life cycle inventories for batteries. *Energy Convers. Manage.* 58, 134–148.
- [56] Etacheri, Marom, R., Elazari, R., Salitra, G., Aurbach, D., 2011. Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy Environ. Sci.* 4, 3243–3262.



- [57] Moura, S.J., Siegel, J.B., Siegel, D.J., Fathy, H.K., Stefanopoulou, A.G., 2010. Education on Vehicle Electrification: Battery Systems, Fuel Cells, and Hydrogen, Vehicle Power and Propulsion Conference. IEEE.