

# مروری بر جاذب‌های استحصال یون لیتیم از منابع محلول با غلظت کم

راضیه جعفری<sup>۱</sup>، فرشاد یزدانی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

۲- استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران

پیام نگار: [fyazdani@ccerci.ac.ir](mailto:fyazdani@ccerci.ac.ir)

## چکیده

به دلیل کاربرد لیتیم در صنایع مختلف تقاضا برای آن افزایش یافته است. آب دریا منبع بزرگی از لیتیم است ولی غلظت لیتیم در آن بسیار پایین است. روش‌های متداول جداسازی در چنین غلظت‌های اندک کارایی لازم را ندارد. تحقیقات اخیر نشان داده روش جذب تطبیق داده شده برای استخراج لیتیم از آب دریا و شورابه‌های با غلظت کم امیدوارکننده است. چالش‌های مهم استفاده از جاذب‌های یون لیتیم در عملیات صنعتی شامل استفاده زیاد از محلول، افت فشار در جذب، بازیافت دشوار جاذب‌های پودری و عملکرد احیاء ضعیف است. برای حل این مشکلات جاذب‌های پودری را با اصلاح سطح، افزودن قابلیت جداسازی مغناطیسی و تهیه کامپوزیت برای کاربرد صنعتی آماده می‌سازند. در این مقاله، مروری بر جاذب‌های متداول یون لیتیم شامل انواع غربال‌های یونی، کربن اتر، کربن فعال، زئولیت و کلرید هیدرواکسید دوگانه آلومینیم لیتیم لایه‌ای و پارامترهای تاثیر گذار روی جذب لیتیم انجام گرفته است. همچنین روش‌هایی که در کاربردهای عملی موجب بهبود عملکرد هر یک از جاذب‌ها می‌شود بیان شده است.

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۱۳

تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۲۴

شماره صفحات: ۵۰ تا ۶۸

**کلیدواژه‌ها:** لیتیم، جذب

سطحی، غربال یون لیتیم، ظرفیت

جذب، شورابه

## ۱. مقدمه

فرآیند بازیابی لیتیم از منبع سنگ معدن (مانند لپیدولیت، اسپودومن، پتالیت و آمبلیگونیت<sup>۱</sup>) با استفاده از روش‌های متالورژی‌تر و حرارتی<sup>۲</sup>، لیچینگ فشاری<sup>۳</sup> و بیولچینگ<sup>۴</sup> صورت می‌گیرد [۴]. استخراج لیتیم از منابع سنگ معدن قبل از لیچینگ نیاز به تصفیه حرارتی یا برشته شدن<sup>۵</sup> دارد که اگر به طور صحیح مدیریت نشود، انرژی زیاد و پتانسیل بالایی مصرف می‌شود.

استفاده گسترده از عنصر لیتیم به عنوان کاتد در باتری‌های قابل شارژ، آلیاژ هواپیماهای سبک، کاتالیزور و سوخت هم‌جوشی هسته‌ای، موجب شده است که این عنصر به عنوان یک فلز استراتژیک شناخته شود و این موجب افزایش تقاضا برای لیتیم در جهان شده است [۱ و ۲]. با این وجود منابع حاوی لیتیم محدود بوده و عمدتاً شامل سنگ معدن و شورابه‌ها است [۳].

1. Amblygonite
2. Hydro and Pyro-Metallurgy
3. Pressure Leaching
4. Bio-Leaching
5. Roasting

\* تهران، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، پژوهشکده مهندسی شیمی، آزمایشگاه فناوری نانو

جذب محسوب می‌شود. این فاکتورها به فاز و مورفولوژی جاذب‌ها بستگی دارد. با افزایش سطح تماس بین جاذب و محلول می‌توان ظرفیت جذب مواد جاذب را افزایش داد. از جمله روش‌های موثر ایجاد نواحی وسیع جهت قرار گرفتن انتخابی لیتیم در جاذب است [۱۰]. تحقیقات در مورد جاذب‌های لیتیم در ابتدا بر روی اصلاح جاذب‌های اکسید منگنز متمرکز شده بود، ولی اخیراً تحقیقات گسترش یافته است، مانند تحقیقات جدیدی که روی رزین‌ها انجام شده است، و همین تلاش‌ها منجر به یافتن جاذب‌های دیگری شده است [۱۱]. با این حال یافتن یک جاذب مناسب برای کاربردهای عملی همچنان یک چالش بزرگ است. هدف از این مقاله مروری بر انواع جاذب‌های استحصال لیتیم از محلول‌های با غلظت کم است. بدینسان جاذب غربال یونی، جاذب کرون اتر پلیمری (آلی)، کربن فعال، زئولیت و کلرید هیدرواکسید دوگانه آلومینیم لیتیم لایه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت، و سپس روش‌های مناسب برای افزایش پایداری جاذب‌ها به منظور کاربرد عملی بررسی شده است. در آخر سینتیک، ایزوترم، ترمودینامیک و مهمترین پارامترهای تاثیرگذار روی فرآیند جذب لیتیم مورد تحلیل قرار گرفته است.

## ۲. جاذب‌های استفاده شده برای بازیابی لیتیم از محلول‌های آبی

جاذب‌های مختلف زیادی برای جذب انتخابی لیتیم سنتز شده است، اما بیشتر آنها دارای معایب و کاستی‌هایی هستند که استفاده صنعتی از آنها را با مشکل مواجه می‌کند. برای دست یابی به یک جاذب کارآمد نیاز به مطالعات بیشتری در این زمینه است. برای تعیین میزان جذب و کارآمدی جاذب‌ها از فاکتور ظرفیت جذب استفاده می‌شود. ظرفیت جذب یک جاذب با فرمول زیر تعیین می‌شود. هر چه مقدار لیتیم جذب شده به نسبت جرم جاذب بیشتر باشد ظرفیت جذب بیشتر است.

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{W} \quad (1)$$

در معادله (۱)،  $q_t$  مقدار جذب یا همان ظرفیت جذب (mg/g)،  $C_0$  غلظت اولیه لیتیم در محلول (mg/L)،  $C_t$  غلظت نهایی لیتیم بعد از جذب (mg/L)،  $V$  حجم محلول حاوی لیتیم (L) و  $W$  جرم جاذب

به همین دلیل استخراج لیتیم از منابع شورابه از نظر اقتصادی و محیط زیست مناسب‌تر است [۵]. منابع شورابه شامل دریاچه‌های نمکی و آب دریا است، که آب دریا به عنوان منبع عظیم لیتیم شناخته می‌شود با این حال غلظت لیتیم در آب دریا بسیار کم است (غلظت یون لیتیم در آب دریا حدود ۳۰ میلی گرم بر گرم است) [۱]. روش‌های استحصال لیتیم از شورابه‌ها شامل رسوب دهی، کروماتوگرافی، تبادل یون، استخراج مایع-مایع، فرآیندهای غشایی [۴]، الکترودیالیز و جذب است [۵].

هم رسوبی و تبخیر تبلوری روش‌هایی است که در عمل به کار گرفته شده اما فقط برای آب نمک شورابه‌ها با نسبت منیزیم به لیتیم کم کاربردی است [۶]. روش رسوب کربنات به دلیل سادگی برای بازیابی لیتیم استفاده می‌شود ولی در شورابه‌های با نسبت منیزیم به لیتیم بالا کاربردی نیست. علاوه بر این مقدار زیادی کربنات سدیم ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) برای حذف  $\text{Mg}^{2+}$  پس از تغلظ، باید اضافه شود که هزینه‌های صنعتی را افزایش می‌دهد [۷]. استخراج با حلال یک روش ساده است و مدت زمان انجام آن نسبت به سایر روش‌ها نسبتاً کوتاه است [۸]. در دریاچه‌های شورابه ای با غلظت کم از روش استخراج حلال نیز می‌توان برای استخراج لیتیم استفاده کرد. با این وجود به دلیل استفاده بیش از حد از مواد شیمیایی<sup>۱</sup> در طول فرایند، این روش موجب آسیب به محیط زیست می‌شود [۶]. بر این اساس در طول فرآیند استخراج مایع-مایع از حلال‌های آلی با حجم زیادی استفاده می‌شود و مقدار زیادی پسماند ارگانیک و پسماند رادیواکتیو<sup>۲</sup> تولید می‌شود [۷]. روش الکتروشیمیایی انتخاب پذیری بالایی را برای یون لیتیم از خود نشان داده است، اما به نظر می‌رسد که ظرفیت استحصال این روش پایین‌تر از روش جذب است [۸]. جذب سطحی روشی موثر برای بازیابی یون‌های فلزی از محلول با حجم زیاد مانند آب دریا است [۹] چون مزایایی همچون انتخاب پذیری بالا، پایداری، هزینه کم، دوست‌دار محیط زیست و عملکرد خوب برای جذب یون‌های لیتیم را به همراه دارد [۶ و ۷]. از بین روش‌های مذکور استحصال لیتیم به نظر می‌رسد که روش جذب، روشی مناسب برای استخراج لیتیم از منابع شورابه‌ای با غلظت کم باشد.

مساحت سطح و پایداری جاذب از مهم‌ترین عوامل در طول فرآیند

1. Reagents  
2. Radioactive Wastes

استفاده شده (g) است [۱۲].

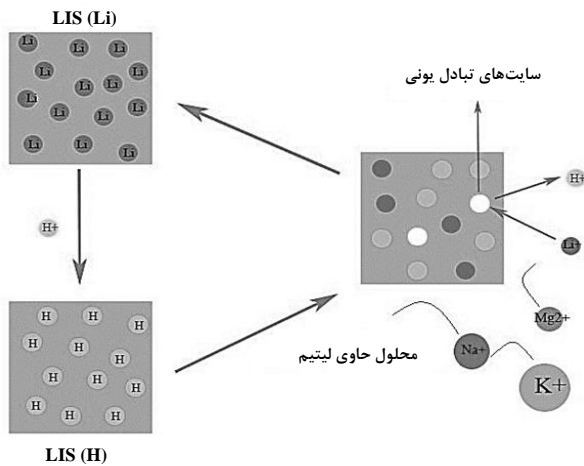
در ادامه جاذب‌های غربال یونی لیتیم، کرون اتر پلیمری (آلی)، زئولیت، کربن فعال، و نمک آلومینیم که از جمله معمول‌ترین جاذب‌ها برای استخراج لیتیم هستند مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۱-۲ غربال‌های یونی

جاذب‌های معدنی که در آنها بر اساس اندازه عنصر لیتیم بازیابی از منابع مایع با انتخاب پذیری بسیار بالا انجام می‌شود را غربال یون لیتیم<sup>۱</sup> (LIS) می‌نامند [۱۳]. غربال یون لیتیم (LIS) یک جاذب مناسب برای جذب انتخابی لیتیم از شورابه‌هایی با نسبت منیزیم به لیتیم بالا است. LIS شامل اکسید منگنز لیتیم<sup>۲</sup> (LMO) و اکسید تیتانیوم لیتیم<sup>۳</sup> (LTO) است. این غربال‌های یونی ساختار اسپینل دارند [۵].

تهیه LIS‌ها به این صورت است که پیش‌ساز آنها با ماده‌ای لیتیم‌دار سنتز می‌شود. سپس در هنگام سنتز لیتیم موجود در سایت‌ها جای خود را به هیدروژن (که شعاع کوچکتر از لیتیم دارد) می‌دهد، به این ترتیب جاذب مورد نظر آماده است [۱۴]. بر این اساس LTO پیش‌ساز جاذب هیدروژن تیتانیوم اکسید<sup>۴</sup> (HTO) و LMO پیش‌ساز جاذب هیدروژن منگنز اکسید<sup>۵</sup> (HMO) است. زمانی که جاذب در محلول حاوی لیتیم قرار بگیرد، یون لیتیم موجود در محلول جایگزین یون‌های هیدروژن درون سایت‌های جذب می‌شود. به این ترتیب یون‌هایی که شعاع بزرگتری نسبت به لیتیم دارند، به دلیل اثرات فضایی<sup>۶</sup> نمی‌توانند در سایت‌های جذب قرار گیرند [۸]. در شکل (۱) شمایی از جذب به کمک غربال یون لیتیم نشان داده شده است.

آماده‌سازی پیش‌ساز LIS بسیار مهم است. پیش‌سازهای LIS را به روش‌های مختلفی آماده می‌کنند. معمول‌ترین روش، فرآیند کلسیناسیون است [۱۵]. پژوهش‌های زیادی که در زمینه LIS‌ها برای استحصال لیتیم از منابع مایع تا کنون انجام شده است نشان می‌دهد خصوصیات تبادل یونی به ترکیب و ساختار جاذب بستگی دارد [۶، ۱۶].



شکل ۱. شمایی از روش جذب و احیا غربال یون لیتیم.

## ۱-۱-۲ اکسید منگنز لیتیم (LMO)

انتخاب‌پذیری بسیار بالا برای یون‌های خاص موجب توجه زیاد به غربال یونی از نوع مبدل‌های یون معدنی شده است. هیدروکسیدهای فلزات چهار و پنج ظرفیتی دارای خاصیت تبادل یونی هستند. بعضی از جاذب‌های غربال یون لیتیم مورد مطالعه شامل اکسید منگنز اسپینلی، اسید تیتانیک حاصل از  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  و اسید آنتیمونیک مونوکلینیک<sup>۷</sup> حاصل از  $\text{LiSbO}_3$  است [۱۷]. هانتز در سال ۱۹۸۱ نوعی اسپینل  $\text{MnO}_2$  را به عنوان  $\lambda\text{-MnO}_2$  شناسایی و روش تهیه  $\lambda\text{-MnO}_2$  از  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  را گزارش کرد [۱۸]. همچنین مطالعات بسیاری در مورد  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $x = 0.3, 0.4, \dots$ ) به عنوان جاذب لیتیم انجام شده است [۱۹]. LMO با ساختار کریستالی اسپینل یکی از مؤثرترین مواد برای بازیابی یون لیتیم از منابع آبی مانند آب دریا و آب نمک است [۳].

این جاذب‌ها با نسبت‌های مولی مختلف Li/Mn از طریق روش‌های سل-ژل، واکنش حالت جامد و فرآیند هیدروترمال تهیه می‌شود [۲۰-۲۲]. ساختار و واکنش‌های استخراج/بازنشانی<sup>۸</sup> با توجه به روش و شرایط آماده‌سازی آن بسیار متفاوت است. واکنش استخراج/بازنشانی اکسید منگنز از نوع اسپینل را می‌توان به انواع اکسایش-کاهش<sup>۹</sup>، تبادل یونی و انحلالی<sup>۱۰</sup> طبقه بندی کرد. واکنش اکسایش-کاهش معمولاً در سیستم  $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{-}\lambda\text{-MnO}_2$  و واکنش تبادل یونی در سیستم  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4\text{-MnO}_2 \cdot 0.31\text{H}_2\text{O}$

7. Monoclinic Antimonic Acid  
8. Extraction/Insertion  
9. Redox  
10. Dissolution

1. Lithium Ion Sieve  
2. Lithium Manganese Oxide  
3. Lithium Ti-Tanium Oxide  
4. Hydrogen Titanium Oxide  
5. Hydrogen Manganese Oxide  
6. Steric Effects

## ۲-۱-۲ اکسید تیتانیوم لیتیم (LTO)

جاذب‌های اکسید منگنز لیتیم (LMO) دارای معایبی مانند تعداد چرخه احیا کم، هدر رفت زیاد محلول و انحلال جاذب در طول اسید شویی است. به همین دلیل یافتن غربال یون لیتیمی (LIS) با عملکرد بهتر مورد توجه قرار گرفت. غربال یون لیتیم از نوع اکسید تیتانیوم لیتیم (LTO) دارای مزایایی مانند هدر رفت کمتر محلول و ساختار پایدار در طول اسید شویی است [۳۳،۳۴]. تیتانیوم دی‌اکسید به علت خواص و مورفولوژی ویژه قادر به بازنشانی و دفع لیتیم به وسیله واکنش تبادل یونی است [۱۰]. در جدول (۲) برخی از انواع جاذب‌های LTO ارائه شده است.

بیشترین پیش‌سازهای غربال یون لیتیم از نوع تیتانیوم که برای بازیابی لیتیم استفاده شده  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  و  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  است. برای تهیه  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  و  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  روش‌هایی از جمله واکنش حالت جامد<sup>۱</sup>، روش هیدرولیز، فرآیند سل-ژل<sup>۲</sup> و مایکروویو نمک مذاب<sup>۳</sup> گزارش شده است [۳۶،۳۵].

مشاهده می‌شود [۲۲،۲۳]. مشخص شده ظرفیت تبادل یونی جاذب وابسته به ترکیب پیش ساز آن یعنی LMO است [۲۴].

پیش‌سازهای  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ ،  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ،  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  و  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  به روش اسید شویی به ترتیب تبدیل به جاذب‌های غربال یون لیتیم  $\lambda\text{-MnO}_2$ ،  $\text{MnO}_2 \cdot 0.3\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{MnO}_2 \cdot 0.31\text{H}_2\text{O}$  می‌شوند [۲۷-۲۵، ۱۱، ۱۹]. در این میان جاذب  $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  میزان جذب لیتیم بالاتری در مقایسه با جاذب‌های  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  و  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  دارد [۲۴]. اما روش‌های سنتز  $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$  محدود است و به وسیله واکنش فاز جامد معمولی نمی‌توان جاذب را سنتز کرد [۲۲].

نمونه  $\text{MnO}_2 \cdot 0.31\text{H}_2\text{O}$  نیز برای بازیابی لیتیم از آب دریا مناسب است، زیرا دارای سایت‌های جذب با اسیدیته بالاتر از  $\lambda\text{-MnO}_2$  است و پایداری شیمیایی بالاتری در برابر استخراج/بازنشانی یون لیتیم در محیط‌های آبی را از خود نشان داده است [۲۳]. در جدول (۱) برخی از انواع جاذب‌های LMO دیده می‌شود.

جدول ۱. ظرفیت جذب تعدادی از انواع جاذب‌های اکسید منگنز لیتیم (LMO).

مرجع	غلظت لیتیم در محلول $C_0$ (mg/L)	ظرفیت جذب q (mg/g)	جاذب	رزیف
[۲۸]	۶۹	۲۰	1D nano $\lambda\text{-MnO}_2$	۱
[۲۹]	۶۹	۴۹/۶	$\text{H}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	۲
[۲۳]	۵	۱۴	اکسید منگنز آنتیموان لیتیم اسپینلی	۳
[۲۲]	۵	۳۷	$\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$	۴
[۱۲]	۲۰۰	۳۷/۴	اکسید منگنز اسپینلی دوپ شده	۵
[۳۰]	۶۹۴	۱/۵	فوم غربال یون (LMO) با اتصال دهنده قیر	۶
[۹]	۳۰	۶/۵	کامپوزیت $\text{HMO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ اسپینل	۷
[۲۱]	۲۲۲	۲۳/۴۶	غربال یون $\text{PVC-MnO}_2$ کروی	۸
[۳۱]	۱۳۶-۱۱۱	۱۸/۶۰	غربال یون $\text{MnO}_2$ گرانوله شده با پلی‌اکریل آمید	۹
[۲۶]	۷۵	۲۹/۳۳	LMO دوپ شده با $\text{Fe}_3\text{O}_4$	۱۰
[۳۲]	۸۵	۳۷	غربال یون لیتیم $\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ نانو لوله	۱۱

1. Solid-State Reaction

2. Sol-Gel

3. Molten-Salt Microwave

جدول ۲. ظرفیت جذب تعدادی از جاذب‌های اکسید تیتانیوم لیتیم (LTO).

ردیف	جاذب	ظرفیت جذب $q$ (mg/g)	غلظت لیتیم در محلول $C_0$ (mg/L)	مرجع
۱	سنتز $Li_2TiO_3$ به روش فاز جامد	۳۹/۸	۶۹۴	[۳۳]
۲	جاذب لیتیم $Li_2TiO_3$ لود شده روی فوم سرامیک	۲۱	۲۰۰۰	[۳۵]
۳	$Li_2TiO_3$	۹۴/۵	۷۰۰۰	[۳۴]
		۱۳	جریان‌های رقیق مثل آب دریا	
۴	سنتز $H_2TiO_3$ به روش سل-ژل	۳۱/۲۷	۲/۵	[۳۶]
۵	غربال یون $Li_2TiO_3$ دوپ شده با آهن	۵۳	۱۸۰۰	[۳۷]
۶	غربال یون $Li_2TiO_3$ دوپ شده با Mo	۷۸	۱۵۱۰	[۱۵]
۷	غربال یون لیتیم سه بعدی $Li_4Ti_5O_{12}$ با نانوحفرات منظم	۵۱/۸۱	۶۹۴	[۳۸]
۸	غربال یون لیتیم $Li_2TiO_3$ سه بعدی ماکروپور- مزوپور	۳۸/۲۴	۶۱	[۳۹]
۹	غربال یون لیتیم $Li_4Ti_5O_{12}$ با ساختار یولک-شل	۲۸/۴۶	۱۱	[۴۰]
۱۰	غربال یون لیتیم $Li_4Ti_5O_{12}$ نانوفیبر	۵۹/۱	۴۰	[۴۱]

بیشتری در این زمینه نیاز باشد [۳۴]. LIS مبتنی بر تیتانیوم ( $Li_2TiO_3$ ) دارای مزایایی همچون پایداری و ظرفیت جذب تئوری بیشتر لیتیم است [۶]. ظرفیت جذب تئوری جاذب  $Li_2TiO_3$  برای جذب لیتیم برابر با ۱۴۲/۹ میلی گرم بر گرم است، که خیلی بیشتر از LMO است. با این حال، ظرفیت جذب واقعی آن کم‌تر از ظرفیت تئوری است [۱۵]. وانگ و همکاران برای بهبود ظرفیت جذب LTO افزودن ترش‌یو بوتیل آمین<sup>۶</sup> (TBA) به روش هیدروترمال را پیشنهاد کردند که در نتیجه ظرفیت جذب یون لیتیم تا ۷۶/۷ میلی گرم بر گرم افزایش یافت [۴۲]. اما بر اساس تحقیقات اخیر ادعا شده است این روش پیچیده و تولید انبوه به دلیل استفاده از عامل TBA هزینه بر است [۱۵].

استفاده از  $Li_2TiO_3$  در آب شور گاز شیل<sup>۷</sup> حاوی کلسیم و منیزیم بالا اما لیتیم کم بازیابی خوبی را برای لیتیم نشان داده و ادعا شده شکل دی اکسید تیتانیوم مورد استفاده تأثیر زیادی در عملکرد جذب دارد [۳۳]. به دست آوردن اکسید تیتانیوم هیدروژن (HTO) با خاصیت جذب بهتر به با کیفیت بودن پیش‌ساز آن بستگی دارد [۶]. همچنین فرآیند جذب لیتیم در LTO به دست آمده، شامل جذب سطحی و تبادل یونی است [۳۶].

روش سنتز هیدروترمال به دما، فشار بالا و مدت زمان طولانی نیاز دارد. در روش سنتز سل ژل، pH و درجه حرارت با استفاده از عوامل کیلیت‌کننده<sup>۱</sup> باید کنترل شود. روش سنتز واکنش حالت جامد نیز دارای ویژگی‌هایی همچون دوست‌دار محیط زیست و نیاز به اختلاط و تکلیس<sup>۲</sup> مکانیکی ساده است و برای تولید صنعتی جاذب قابل استفاده است. در عمل جاذب به دست آمده از روش واکنش حالت جامد در مقایسه با روش‌های سنتز هیدروترمال و سل ژل ظرفیت جذب لیتیم نسبتاً کمتری را نشان داده است [۶]. در میان مورفولوژی‌های مختلف تیتانیا (نانوسیم، نانوذره<sup>۳</sup>، نانو گل<sup>۴</sup> و نانومیله) نانولوله<sup>۵</sup> دارای بیشترین سطح جاذب است [۱۰]. انتظار می‌رود هر چقدر سطح فعال جاذب بیشتر باشد میزان جذب بیشتر بشود.

#### ۱-۲-۱-۲ $Li_2TiO_3$

تحقیقات در مورد اکسید تیتانیوم لیتیم (LTO) در مقایسه با LMO در مراحل ابتدایی است و اکثر آنها فقط روی بهینه سازی سنتز و توصیف آن متمرکز شده است که باعث می‌شود به تحقیقات

1. Chelating
2. Calcination
3. Nanoparticle
4. Nanoflower
5. Nanotubes

6. Tetrabutylamine  
7. Shale Gas

منجر به رشد ذرات و در نتیجه کاهش سطح فعال آن‌ها می‌شود. برای جلوگیری از این مشکلات فرایندهایی مانند روش سل-ژل و هیدروترمال پیشنهاد شده است. شکل (۲) مراحل سنتز روش سل-ژل را برای تهیه غربال یون لیتیم نشان می‌دهد. به هر حال در روش سل-ژل نیز به درجه حرارت بالا و زمان کلسیناسیون کافی برای تشکیل فاز مطلوب نیاز است. بنابراین، روش هیدروترمال یک روش سنتز امیدوارکننده برای تهیه لیتیم تیتانات است [۱۰].

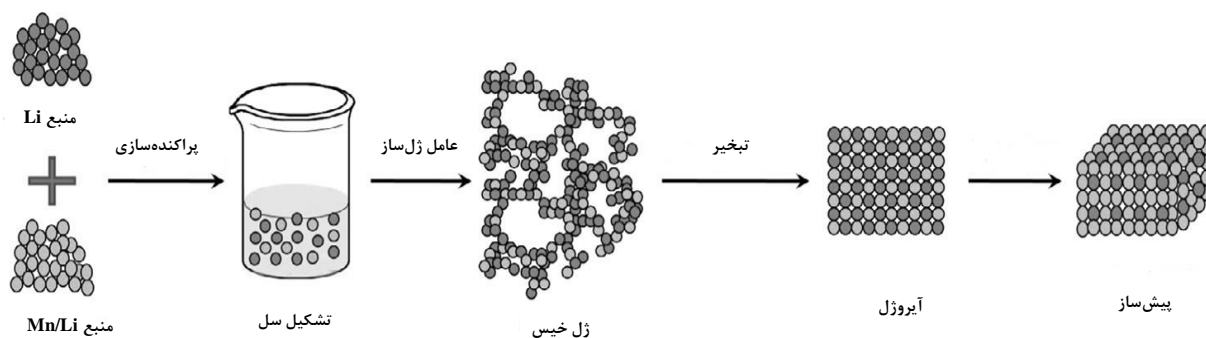
## ۲-۲ کرون اتر<sup>۲</sup>

مطالعات کمی در مورد بازیابی لیتیم با استفاده از جاذب کرون اتر (CE) پلیمری (آلی) وجود دارد [۴۳، ۴۴]. کرون اترهای 12-crown-4 توانایی تشکیل یک مجموعه پایدار را با  $\text{Li}^+$  دارند. 12-crown-4 در دمای اتاق به صورت مایع است در نتیجه بازیافت مجدد آن پس از فرآیند جذب دشوار است. بنابراین تمرکز برخی محققان بر روی تثبیت<sup>۳</sup> کرون اترها بوده است [۴۵]. شکل (۳) ساختار کرون اتر 12-crown-4 (M12C4) را نشان می‌دهد.

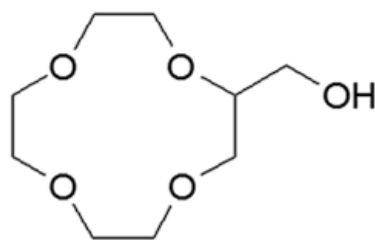
لاواگون و همکاران غربال یون لیتیم  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  را به روش سنتز حالت جامد تهیه کردند. ظرفیت این جاذب در محلول حاوی لیتیم با غلظت ۷۰۰۰ میلی‌گرم برلیتر، ۹۴/۵ میلی‌گرم برگرم بود اما در محلول‌های رقیق ظرفیت جذب آن ۱۳ میلی‌گرم برگرم گزارش شده است [۳۴]. بنابراین دیده می‌شود ظرفیت جذب با کم شدن غلظت لیتیم در محلول شدیداً کاهش می‌یابد.

## ۲-۱-۲ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

از غربال  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  اغلب به عنوان مواد الکتروود باتری یون لیتیم استفاده می‌شود و در حوزه جداسازی لیتیم خیلی کمتر استفاده شده است [۳۶].  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  به وسیله واکنش حالت جامد با مقادیر استوکیومتری مناسب  $\text{TiO}_2$  و  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  یا  $\text{TiO}_2$  و  $\text{LiOH}$  سنتز می‌شود. هر چند این روش سنتز جاذب ساده است اما دارای معایبی همچون تشکیل ذرات بزرگ محصول با مورفولوژی‌های کنترل نشده و بی‌قاعده، توزیع وسیع اندازه ذرات، عدم کنترل بر استوکیومتری و دوره بازپخت<sup>۱</sup> طولانی است. حرارت بیش از حد



شکل ۲. مراحل سنتز غربال یونی به روش سل-ژل [۱۳].



شکل ۳. ساختار ملکولی 12-crown-4 (M12C4).

1. Annealing

2. Crown Ether

3. Immobilization

عملکردی و متصل کننده مناسب باشد، انتخاب پذیری بالایی را برای اتصال یون‌های فلزی هدف از خود نشان می‌دهد. لئو و همکاران یک پلیمر حک شده غربال یونی مغناطیسی با ساختار پوسته هسته- هسته (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ SiO<sub>2</sub> @ IIP<sup>3</sup>) را با استفاده از تکنیک چاپ سطحی<sup>۴</sup> به کمک ۲- (آلیلوکسی) متیل-12-crown-4<sup>۵</sup> سنتز کردند [۴۴]. در جدول (۳) ویژگی‌های تعدادی از جاذب‌های کرون اتر (ردیف ۱-۳) دیده می‌شود.

کیم و همکاران برای اولین بار ساخت جاذب هیدروژل کوپلیمر شده با کرون اتر متااکریل‌ویل<sup>۱</sup> (12-crown-4) را گزارش کردند. جاذب هیدروژل تهیه شده به طور انتخابی یون‌های لیتیم در آب دریا را جذب کرده و بدون تیمار اسیدی احیا شد [۴۳]. اندازه حلقه کرون (CE) و توانایی کیلیت کنندگی<sup>۲</sup> آن را می‌توان با تغییر در گروه‌های زنجیره جانبی یا تعداد گروه‌های اتر تنظیم کرد. هنگامی که CE دارای حفره‌هایی با اندازه مناسب و مونومرهای

جدول ۳. مشخصات و ویژگی تعدادی از جاذب‌های لیتیم ساخته شده با ترکیبات مختلف.

ردیف	جاذب	ظرفیت جذب q (mg/g)	غلظت لیتیم در محلول C <sub>0</sub> (mg/L)	ویژگی‌ها	مرجع
۱	جاذب هیدروژل پلی ان ایزوپیل اکریل آمید- همراه متااکریل‌اکسی‌متیل- کرون اتر <sup>۶</sup>	۱/۴	۱۰۰۰	جذب یون‌های لیتیم سریع بود- ۱/۴ میلی گرم بر گرم در طی ۲۰ دقیقه- جاذب دارای راندمان جذب لیتیم ۸۹٪ و راندمان دفع ۶۹٪	[۴۳]
۲	سلیس متخلخل عامل دار شده مرتبه‌ای <sup>۷</sup> (HPS) که با 2-methylol-12-crown-4 (2M12C4) اصلاح شده	۱/۸۵	۱۷۹۲۰	پس از پنج چرخه در حالت تعادل ۹۰/۷٪ ظرفیت جذب باقی ماند- ظرفیت جذب نسبت به غلظت لیتیم کم است.	[۷]
۳	میکرو کره متخلخل پلیمری با گروه‌های کرون اتر	۲/۳۱	۸۰	ظرفیت جذب بعد از ۵ چرخه ۱۳/۹٪ کاهش می‌یابد- پتانسیل استفاده در کاربردهای صنعتی را دارد به دلیل پایداری و قابلیت استفاده مجدد از جاذب، آلودگی محیط زیست کمتر- زمان جذب ۱۸۰ دقیقه	[۴۵]
۴	آرایش کربن فعال شیمیایی اصلاح شده با نانو کامپوزیت MnO <sub>2</sub>	۸۸/۵	۳۰	امکان بازیابی مجدد تا ۴ چرخه با ظرفیت جذب بالا وجود دارد- با وجود پایین بودن غلظت لیتیم در محلول ظرفیت جذب خوبی دارد	[۴۶]
۵	کربن فعال اصلاح شده با KOH و H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	ظرفیت جذب نمونه اصلاح شده توسط ۰/۰۰۸۷ KOH به دست آمد	۵۰	ظرفیت جذب در مقایسه با چرخه اول، ۱۲/۶ درصد کاهش یافت- ظرفیت جذب یون لیتیم از جاذب‌های کربنی تحت تأثیر بهینه‌سازی تیمار شیمیایی است.	[۴۷]
۶	اصلاح جاذب زئولیت کلینوپتیلولیت با استفاده از لیگاند	۴/۹	۱۰	عملکرد بازیابی جاذب اصلاح شده نسبت به نوع اصلاح نشده کاهش یافت	[۴]
۷	جداسازی لیتیم به وسیله زئولیت کلینوپتیلولیت	۳/۳	۰/۱	بیشترین درصد جذب یون‌های لیتیم روی جاذب	[۴۸]
۸	غربال یون لیتیم (H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub> ) دوپ شده با مولیبدن (Mo)	۷۸	۱۵۱۰	پس از ۶ چرخه ظرفیت جذب حدود ۷۷-۷۸٪ باقی ماند	[۱۵]
۹	غربال یون لیتیم (LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) دوپ شده با آلومینیوم (Al)	۲۶/۳۸	۵	جاذب پس از ۵ بار جذب-دفع هنوز هم ظرفیت جذب بالا با تلفات بسیار کم انحلال را حفظ کند.	[۲۷]

1. Methacryloyl Crown Ether  
4. Surface Imprinting Technique  
6. Poly(N-Isopropylacrylamide-Co-Methacryloyloxymethyl- 12-Crown-4)

2. Chelating  
5. 2-(Allyloxy)Methyl-12- Crown-4

3. Ionic Imprinted Polyimer  
7. Functionalized Hierarchical Porous Silica

## ۲-۳ کربن فعال

کربن فعال (AC) به عنوان یک جاذب کارآمد شناخته می‌شود چون دارای مزایایی همچون سطح زیاد و ظرفیت جذب عالی است. برای تقویت ساختار و بارهای سطحی جاذب‌های مبتنی بر کربن از اصلاح شیمیایی استفاده می‌شود. تیمارهای شیمیایی گروه‌های عاملی اکسیژن دار را بیشتر می‌کند و ظرفیت جذب یون لیتیم را افزایش می‌دهد. بدین منظور از واکنشگرهایی مانند اسید نیتریک، اسید فسفریک غلیظ، هیپوکلریت سدیم، پرمنگنات، هیدروکسید پتاسیم، پراکسید هیدروژن و مخلوط‌های گازی مبتنی بر ازن به عنوان اکسیدکننده استفاده می‌شود [۴۷].

جیونگ و همکاران تاثیر تیمار شیمیایی با  $H_3PO_4$  و KOH را روی خصوصیات ساختاری و بافت AC در فرآیند بازیابی لیتیم بررسی کردند. AC تیمار شده با استفاده از  $H_3PO_4$  ظرفیت جذب کمتری نسبت به AC تیمار شده با KOH دارد [۴۷].

اوروج<sup>۱</sup> و همکاران با سنتز کامپوزیت  $MnO_2$  به همراه کربن فعال، سطح جاذب را افزایش دادند. بر اساس این تحقیق ظرفیت جذب به دست آمده بسیار بالا بود. افزایش سطح ویژه جاذب  $MnO_2$  به کمک مواد دیگر، موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود، موادی مانند پودر ذغال فعال، نانولوله‌های کربنی تک جداره/چند دیواره، و اکسید گرافن تزئین شده با نانوذرات (Fe, Ag)، اکسید (Pt/Pd) که از آنها برای حذف ترکیبات آلی/ معدنی، رنگ‌ها و فلزات از فاضلاب استفاده شده است، برای این کار مناسب به نظر می‌آیند [۴۷]. از جاذب‌های کربنی برای جذب لیتیم، خیلی کم استفاده شده در جدول (۳) جمع‌بندی مربوط به دو نمونه از کربن فعال اصلاح شده (ردیف ۴ و ۵) آمده است.

## ۲-۴ زئولیت

زئولیت ماده جاذب متخلخلی است که به وسیله گروهی از آلومینوسیلیکات‌های بلوری تشکیل می‌شود و حاوی شبکه‌هایی از کانال‌ها و منافذ در اندازه‌های مختلف است. این ساختار خصوصیات خاصی مثل سطح وسیع، قابلیت عملکرد بصورت غربال مولکولی و توانایی تبادل یون را به زئولیت می‌دهد. علاوه بر این زئولیت ارزان و به راحتی در دسترس و دوست‌دار محیط زیست است [۴]. برای استفاده از زئولیت به عنوان کاتالیست یا جاذب خواص آن باید

بر مبنای نوع استفاده اصلاح شود. اصلاح زئولیت موجب تغییر در ساختار و خواص فیزیکی و شیمیایی آن می‌شود [۴۸]. باربارا و همکاران بازیابی لیتیم با استفاده از زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی را بررسی کردند [۴]. فرهادی اصلاح زئولیت به وسیله لیگاند کرون اتر را مورد بررسی قرار داد. بر اساس این تحقیق مشخص شده ترتیب اضافه نمودن اجزاء (لیتیوم و پلیمر) به سیستم عامل مؤثر در جذب کاتیون‌های لیتیوم بر روی سطح آلومینوسیلیکات‌های مورد بررسی است [۴۸]. در جدول (۳) ویژگی مربوط به دو نمونه زئولیت اصلاح شده (ردیف ۶ و ۷) ارائه شده است.

۲-۵ کلرید هیدرواکسید دوگانه لیتیم - آلومینیم لایه‌ای<sup>۲</sup> (Li/Al LDH)

در حالی که جاذب‌هایی مثل LMO و LTO بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است، از جاذب  $LiCl \cdot 2Al(OH)_3 \cdot xH_2O$  در واحدهای صنعتی استفاده شده است [۴۹]. جاذب‌های منگنز و تیتانیوم از نظر ظرفیت جذب و انتخاب پذیری بهتر از هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای لیتیم - آلومینیم هستند. اما تلفات ناشی از انحلال منگنز و تیتانیوم در طی چرخه باعث شده هیدروکسیدهای لیتیم - آلومینیم توسعه یافته و کاربرد صنعتی داشته باشند [۱۱]. Li/Al LDH دارای مزایایی مثل هزینه کم، دوستدار محیط زیست و بازسازی آسان است که موجب شده در کارخانه‌های بزرگ صنعتی به کار رود. مقالات محدودی در مورد خصوصیات جاذب Li/Al LDH وجود دارد. عملکرد جذب این ماده نیز بر اساس سایز ذرات است. در واقع فاصله بین لایه‌های  $Al(OH)_3$  در مقیاس نانو است و فقط یونهایی با شعاع کوچکتر قابلیت انتقال به این فضای بین لایه‌ای را دارند [۴۹].

۲-۶ دوپ نمودن<sup>۳</sup> غربال‌های یون لیتیم (LIS)

دوپینگ یک روش موثر برای افزایش ظرفیت جذب و پایداری LIS است [۱۵]. به عنوان مثال دوپ فلزات دو ظرفیتی منجر به افزایش پایداری شیمیایی اکسید منگنز شده است [۲۳]. برخی کاتیون‌های فلزی مانند Co, Cr, Al, Zn, Ni, Fe, Ti, Mg و... برای دوپ کردن استفاده شده است. این کاتیون‌ها می‌توانند پایداری ساختاری را بهبود بخشند [۱۲]. با این حال این جاذب‌ها را نمی‌توان به راحتی

2. Lithium Aluminium Layered Double Hydroxide Chloride  
3. Doping

1. Urooj



۳-۱-۱-۱ گرانول سازی<sup>۲</sup>

گاپینگ و همکاران ماده کامپوزیتی کروی شکل PVC-MnO<sub>2</sub> را با استفاده از پلی وینیل کلرید به عنوان اتصال دهنده و N-متیل-۲-پیرولیدون<sup>۳</sup> (NMP) به عنوان حلال، سنتز کردند [۲۱]. استفاده گسترده از PVC در طول فرآیند گرانوله شدن معایبی مانند آسیب به محیط زیست و کاهش ظرفیت را به همراه دارد و همچنین در ساخت و بازیابی جاذب باعث بروز مشکلاتی می‌شود [۳۰].

پینگ و همکاران غربال یونی MnO<sub>2</sub> گرانولی را، با استفاده از پلی‌اکریل‌امید (PAM) به عنوان ماده اتصال دهنده، سنتز کردند. نتایج نشان داد که فرآیند گرانوله کردن غربال یونی PAM-MnO<sub>2</sub> بر روی ظرفیت جذب یون لیتیم تأثیر چندانی نمی‌گذارد. PAM-MnO<sub>2</sub> همچنین دارای قابلیت احیای خوبی است و تا ۳۰ سیکل جذب و دفع میزان بارگزاری لیتیم روی جاذب تقریباً ثابت می‌ماند [۳۰].

هانگ و همکاران تهیه گرانول LMO را با استفاده از کیتوزان به عنوان ماده اتصال دهنده بررسی کردند. کیتوزان یک پلیمر طبیعی ارزان، تخریب پذیر، غیرسمی و آب دوست است. نتایج تحقیق نشان داد هم پودر اکسید منگنز هیدروژن<sup>۴</sup> (HMO) و هم گرانول HMO تهیه شده با کیتوزان، ظرفیت جذب یون لیتیمی معادل ۱۰ میلی‌گرم بر گرم را از منبع آب دریا با غلظت لیتیم ۳۰ ppm نشان داد. این تحقیق شاهدهی است که گرانوله کردن پودر HMO به وسیله کیتوزان ظرفیت جذب را کاهش نمی‌دهد. این عدم کاهش ظرفیت جذب را می‌توان به نفوذپذیری بالای آب در کیتوزان نسبت داد. اما جذب یون لیتیم توسط جاذب گرانولی HMO به زمان بیشتری نسبت به جاذب پودری احتیاج دارد که نشان دهنده کاهش سرعت جذب است [۵۴].

۳-۱-۲ غشاء غربال یونی<sup>۵</sup>

غشاء غربال یونی، یک جاذب جدید است که دارای مزایای غشاها و غربال‌های یونی با هم است. همچنین به دلیل انتخاب پذیری خاص، راحتی بازسازی فرآیند و همچنین مصرف انرژی کم به عنوان روشی امیدوارکننده در زمینه جداسازی و تصفیه در نظر گرفته می‌شود [۵۵].

احیاء کرد و ظرفیت جذب برای لیتیم ممکن است کاهش یابد [۲۵]. در هر صورت وانگ و همکاران Ti-LIS را با Mo دوپ کرده و ادعا نموده‌اند ظرفیت جذب لیتیم افزایش قابل توجهی داشته است [۱۵]. جمع بندی مربوط به دو نمونه از غربالهای یون لیتیم دوپ شده در جدول (۳) (ردیف ۸ و ۹) مشاهده می‌شود.

## ۳-۲ کاربرد عملی جاذب‌های لیتیم در محلول آبی

مساحت سطح و پایداری جاذب مهم ترین عوامل در طول فرآیند جذب است. این فاکتورها به فاز و مورفولوژی جاذب بستگی دارد. ظرفیت یک جاذب را می‌توان با افزایش سطح تماس بین جاذب و محلول بهبود بخشید [۱۰]. با این حال در کاربردهای صنعتی جدا کردن غربال یونی (جاذب) در شکل پودر از محلول دشوار است و همچنین فرآیند بازیابی نیاز به مصرف انرژی بالایی دارد که کاربرد صنعتی آن را با ملاحظات همراه می‌سازد [۳۵، ۲۶ و ۹ و ۱]. مشکلات اصلی فرآیندی در بکارگیری غربال یون لیتیم استفاده از محلول به مقدار زیاد، افت فشار بستر، بازیافت دشوار و عملکرد احیاء ضعیف است [۲۵، ۳۷]. برای غلبه بر این مشکلات راهکارهایی از جمله اصلاح سطح، تشکیل کامپوزیت با استفاده از اتصال دهنده‌ها و جداسازی مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفته است [۲۵، ۵۱]. در هر حال هر یک از این اصلاحات اغلب موجب کاهش ظرفیت جاذب شده و بنابراین برای استفاده صنعتی به مطالعات بیشتری نیاز است [۲].

۳-۱-۳ تشکیل کامپوزیت با استفاده از اتصال دهنده‌ها<sup>۱</sup>

کامپوزیت با پراکنده کردن جاذب در پلیمرها به دست می‌آید. از اتصال دهنده‌هایی مانند کیتوزان، پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیل کلراید (PVC)، پلی‌سولفون (PSf)، پلی‌اورتان (PU)، پلی‌آکریلونیتریل (PAN)، پلی‌وینیلیدن فلوراید (PVDF)، سیلیکا، آگار و دیگر اتصال دهنده‌ها به عنوان چسب برای تهیه کامپوزیت‌ها استفاده می‌کنند [۳۷، ۵۲]. به این ترتیب جاذب‌های پودری LIS را به شکل گرانول، فوم، غشا و شکل‌های دیگر تبدیل می‌کنند [۵۳]. جاذب کامپوزیتی به طور انتخابی Li<sup>+</sup> را جذب می‌کند و می‌توان از آنها در ستون‌های جذب استفاده کرد [۳۰]. با این وجود این کار اغلب موجب کاهش ظرفیت جذب غربال یون لیتیم می‌شود [۲۶].

1. Binder

2. Granulation  
3. N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP)  
4. Hydrogen Manganese Oxide  
5. Ion Sieve Membrane

کامپوزیت‌های LIS می‌شود. یک جاذب حمایت شده<sup>۲</sup> LIS به وسیله یک اتصال دهنده پلیمری به یک شبکه از ماتریس فیبری تبدیل می‌شود. اگر غربال یون لیتیم در یک اتصال دهنده پلیمری پراکنده شود، از طریق الکترواسپینینگ، نانوالیاف کامپوزیتی تولید می‌شود [۵۷]. کامپوزیت نانوالیاف (NF) که دارای شبکه باز سه بعدی است، منافذ بن بستی را که معمولاً در فوم‌ها، گرانول‌ها و غشاها یافت می‌شود، از بین می‌برد. به این ترتیب کاهش ظرفیت جذب LIS را به حداقل می‌رساند [۵۲]. پارک و همکاران برای اولین بار از کامپوزیت نانوالیاف پراکنده شده با LIS برای بازیابی لیتیم از آب دریا استفاده کردند. همچنین از پلی اکریلو نیتریل (PAN) به دلیل ویژگی‌های مانند پراکندگی مناسب LIS در آن، آبگریزی نسبی، خاصیت مکانیکی قابل قبول و پایداری شیمیایی به عنوان اتصال دهنده استفاده شده است [۵۷].

زانگ و همکاران نانومیله غربال یونی یک بعدی  $MnO_2$  را سنتز کردند [۱۸]. همچنین در تحقیقی ژو<sup>۳</sup> و همکاران برای پیشگیری از مورفولوژی نامنظم و تجمع، نانولوله غربال یونی LMO را سنتز کردند. نانوذرات خاردار رشد یافته بر روی سطح نانولوله HMO از پایداری بالا و بازسازی خوب برخوردار بوده است [۳۲]. در جدول (۴) برخی از جاذب‌هایی که با این مواد ساخته شده آمده است.

یوشیتاکا و همکاران از مخلوط LMO با حلال دی متیل فورامید (DMF) و پلی وینیل الکل (PVA) غشاء غربال یونی میکرو حفره تولید کردند [۵۶]. با این حال، این روش دارای معایبی همچون روش سنتز دشوار، هزینه بالا، انتشار گازهای گلخانه‌ای مضر و فاضلاب قابل توجه DMF است. همچنین ظرفیت جذب به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد [۱۶].

زوو و همکاران غشاء غربال یونی  $PVC-H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  را به وسیله PVC به عنوان اتصال دهنده،  $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  به عنوان پیش ساز و N,N-دی‌متیل استامید<sup>۱</sup> (DMAC) به عنوان حلال ساختند. ضخامت غشا بر روی ظرفیت جذب تاثیر قابل توجهی داشته و موجب کاهش آن شده است [۱۳].

پلی‌وینیلیدن‌فلوراید (PVDF) به عنوان یک ماده غشایی عالی به طور گسترده در تهیه غشاها فوق آبریز مورد استفاده قرار گرفته است. ادعا شده این جاذب دارای مزیت‌هایی مانند پایداری حرارتی خوب، مقاومت مکانیکی بالا و هزینه نسبتاً کم است. در هر حال غشاء غربال یون لیتیم باعث کاهش ظرفیت جذب شد [۵۵]. همچنین از نقاط ضعف این جاذب مواردی همچون هزینه ساخت بالا، آلوده شدن آسان و کمی شار است [۲۵].

### ۳-۱-۳ نانوالیاف، نانومیله، نانولوله

نانو الیاف به دلیل خواص منحصر به فرد ساختاری موجب پایداری

جدول ۴. مشخصه برخی جاذب‌های یون لیتیم ساخته شده از نانوالیاف، نانومیله و نانولوله.

ردیف	جاذب	ظرفیت جذب q (mg/g)	غلظت لیتیم در محلول $C_0$ (mg/L)	ویژگی‌ها	مرجع
۱	غربال یون لیتیم نانوالیاف متخلخل P-HTO-NF	۵۹/۱	۴۰	ظرفیت جذب پس از ۶ چرخه به ۸۶/۵٪ کاهش یافته - ساختار متخلخل ایجاد شده توسط کلسینیشن باعث افزایش سایت‌های جذب می‌شود.	[۴۱]
۲	فیلتر جاذب با یک شبکه نانوالیاف پلیمری سه بعدی تزریق شده با الک‌های یون	۱۸/۰۵	۷-۳۵	NF می‌تواند در یک سیستم مداوم به عنوان یک فیلتر جاذب بکار رود که از طریق آن می‌توان به راحتی خوراک را انتقال داد.	[۵۲]
۳	نانولوله‌های H4Mn5O12	۳۷	۸۵/۲	قابلیت استفاده مجدد HMO برای بازیابی لیتیم باید افزایش یابد و کار تحقیقاتی مربوطه در دست اجرا است - انتخاب پذیری خوب - فرآیند جذب شامل دو نوع مکانیسم مختلف است، یکی جذب فیزیکی ترکیبی از تعامل الکترو استاتیک و دیگری جذب شیمیایی شامل تبادل یونی است	[۳۲]

1. N,N-Dimethyl Acetamide

2. Supported

3. Xu

## Archive of SID

هان و همکاران با استفاده از محلول آبی آگار به عنوان اتصال دهنده و به روشی ساده و سازگار با محیط زیست فوم‌های کروی سنتز کردند. بیوپلیمر (آگار) دارای مزایایی مثل دوست دار محیط زیست، تولید ساده، مواد اولیه ارزان قیمت و هزینه تولید پایین است [۳۰].

۳-۱-۵ دانه<sup>۵</sup> و سیلندر<sup>۶</sup>

در تحقیقی هانگ و همکاران پودر HMO را روی سطح دانه آلفا آلومینا<sup>۷</sup> (AAB) تثبیت کردند. AAB در اسید و آب دریا پایدار است به همین دلیل یک بستر مناسب برای HMO است. HMO/AAB ظرفیت جذب بالاتری نسبت به شکل پودر HMO نشان داد و ظرفیت جذب یون لیتیم پس از ۱۵ بار استفاده مجدد فقط ۲٪ کاهش یافت [۳۰].

ریو و همکاران از شیشه مایع<sup>۸</sup> به عنوان اتصال دهنده استفاده کردند و جاذب نوع سیلندر را سنتز و بررسی کردند. اما ظرفیت جذب این جاذب نسبت به پودر LMO، به دلیل مسدود شدن سایت‌های جذب توسط اتصال دهنده، نسبت به نوع پودری کاهش زیادی داشته است [۲۴]. کیم و همکاران واکنش جذب یون لیتیم بین پودر LMO و نوع سیلندر LMO را مقایسه کردند و با افزودن  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ظرفیت جذب LMO نوع سیلندر را بهبود بخشیدند. با این وجود جاذب سنتز شده ظرفیت کمتری نسبت به نوع پودری داشت [۵۱].

## ۳-۲ اصلاح سطح جاذب‌های لیتیم

اصلاح سطح با استفاده از روش‌های ساده شیمیایی یا مکانیکی و عدم استفاده از چسب‌ها<sup>۹</sup> روشی موثرتر در بهبود خواص جاذب است [۵]. این برتری در اصلاح به این علت است که در اصلاح با چسب ممکن است سایت‌های جذب مسدود شود [۲]. مقالات مربوط به اصلاح جاذب لیتیم با مواد کمکی بدون چسب و کاربرد آنها برای استخراج لیتیم محدود است [۵]. روش‌های اصلاح سطح محدود نیستند ولی عمده عملیات اصلاح سطحی که تاکنون برای جذب لیتیم انجام شده شامل استفاده از خاک دیاتومه، استفاده ماتریس روکش شده با اکسید فلز بر روی LMO، پلیمر غربال یونی آمیخته با ذره مغناطیسی، ادغام جاذب‌ها و میکروکره توخالی است.

در مقایسه با نانو الیاف، فوم حتی در بارگذاری بالای LIS نیز می‌تواند بصورت مکانیکی مستحکم بماند [۵۰]. جدا از ساختار مطلوب فوم‌ها، جاذب‌های فوم را می‌توان از طریق مکانیسم "خیساندن و فشار" به راحتی برای جذب و بازیابی یون‌های لیتیم استفاده کرد. این یک مزیت اقتصادی بزرگ نسبت به جاذب‌های دیگر مثل گرانول و غشاء است که به سیستم‌های پمپاژ با مصرف انرژی زیاد نیاز دارد [۵۸].

تخلخل فوم‌ها از طریق عوامل تشکیل دهنده منافذ مانند نمک‌های معدنی، ژل‌های مایع، ذرات فلزی، عوامل تولید گاز و افزودن سورفکتانت ایجاد می‌شود. خشک کردن انجمادی<sup>۱</sup> یکی دیگر از روش‌های مناسب دوستدار محیط زیست و آسان است که برای تولید مواد متخلخل مانند فوم به کار گرفته شده است. نیسولا<sup>۲</sup> و همکاران فوم‌های بسیار متخلخل و منعطف LIS را به کمک مخلوط سورفکتانت ترکیب شده به روش خشک کردن انجمادی سنتز کردند. آنها پلی وینیل الکل (PVA) را به دلیل آبگریزی بالا توانایی اتصال عالی، مقاومت شیمیایی و فراوری پذیری مناسب، به عنوان اتصال دهنده انتخاب کردند [۵۸]. لاورنس و همکاران نیز از پلی وینیل الکل (PVA) به عنوان یک ماتریس پشتیبان برای به دست آوردن فوم مقاوم و انعطاف پذیر استفاده کردند [۵۰].

زانگ و همکاران بارگذاری  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$  پودری را روی فوم‌های سرامیکی که دارای تخلخل باز و سطح ویژه زیاد هستند بررسی کردند. آنها از کائولن، پودر تالک<sup>۳</sup> و آلومینا به عنوان مواد اولیه برای تهیه فوم سرامیکی استفاده کردند [۵۳].

قیر<sup>۴</sup> خواص چسبی خوبی به عنوان یک اتصال دهنده دارد. فوم مشتق شده از قیر دارای مزایای مثل وزن سبک، ساختار خالص سه بعدی، ثبات شیمیایی خوب، خنثی و متخلخل است. همچنین قیر مزایای بسیاری نسبت به گرانوله کردن سنتی و غشایی دارد. با این اتصال دهنده فوم‌ها را می‌توان به شکل الگوهای مختلف درآورد و فرایندهای تولید جاذب‌ها و بازیابی آنها را آسان تر نمود. چن و همکاران برای اولین بار از قیر به عنوان پشتیبان غربال یون لیتیم برای تهیه جاذب کامپوزیت با فوم استفاده کردند [۳۰].

5. Bead  
6. Cylinder  
7. Alpha-Alumina Bead  
8. Water Glass  
9. Binder

1. Cryo-Desiccation  
2. Nisola  
3. Talc  
4. Pitch

یک راه برای ایجاد مواد جاذب با خواص فوق العاده، ادغام جاذب‌ها و میکرو کره توخالی است. افزایش سطح ویژه می‌تواند محل‌های جذب خاص یون‌های فلزی را افزایش دهد [۲۵]. میکرو کره توخالی دارای مزایایی همچون چگالی کم، مساحت سطح ویژه زیاد، پایداری بالا و اندازه ذرات قابل کنترل است و نیز می‌تواند تعداد زیادی مولکول کوچک را در خود جای دهد [۱۷].

جاذب‌های میکرو کره نسبت به برخی از جاذب‌های پودری اندازه ذره بزرگتر دارد، به این معنی که این جاذب‌ها پس از فرآیند جذب به راحتی فیلتر و بازیافت می‌شود. همچنین با استفاده از روش‌های اصلاح، می‌توان برخی از خواص ویژه مانند سطح وسیع، ساختار متخلخل، خواص مغناطیسی و پایداری مکانیکی بالا را به جاذب میکروکره داد [۴۵]. زانگ<sup>۲</sup> و همکاران یک غربال یون لیتیم مبتنی بر تیتانیوم دارای ساختار زرده - پوسته<sup>۳</sup> را با استفاده از میکرو کره کربن به عنوان هسته سنتز کردند. غربال یون لیتیم حاصل، جذب سریع و ظرفیت جذب بالایی برای یون‌های لیتیم نشان داد [۴۰]. تحقیقات کمی در مورد جاذب میکرو کره متخلخل پلیمری با انتخاب پذیری جذب یون لیتیم انجام شده است [۴۵]. در جدول (۵) برخی از جاذب‌هایی که برای بهبود جذب آن‌ها از روش اصلاح سطح استفاده شده دیده می‌شود.

راجشکار و همکاران از یک روش هیدروترمال و به دنبال آن یک واکنش حالت جامد برای سنتز نانوسیم‌های  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  در خاک دیاتومه استفاده کردند. خاک دیاتومه یک ماده معدنی از بقایای فسیلی جلبک‌های تک سلولی آبی است که بطور طبیعی با دوام است، ساختار سه بعدی قفس مانند دارد و متخلخل است. این خصوصیات آن‌ها را به یک ماده پشتیبان مناسب برای کاربردهای مختلف از جمله حذف آلاینده‌های آلی و معدنی تبدیل می‌کند [۵]. اوهاشی و همکاران از طریق اصلاح سطح، پایداری شیمیایی  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  را بهبود دادند. ماتریس روکش شده با اکسید فلز در مقایسه با ماده خام بدون پوشش، در محلول اسیدی انحلال منگنز کمتر و جذب لیتیم بالاتری را از خود نشان داده است [۵۳]. ژانگ و همکاران پلیمر غربال یونی آمیخته با ذره مغناطیسی هسته - پوسته<sup>۱</sup> ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{IIP}$ ) با IIP به عنوان پوسته و  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به عنوان هسته که با سیلیکون پوشیده شده سنتز کردند. پوشش سیلیس روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌تواند باعث افزایش عوامل پیوند (گروه هیدروکسیل بیشتر) و پایداری در شرایط اسیدی شود.  $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{IIP}$  عملکرد خوبی از جمله خواص مغناطیسی مناسب و مقاومت حرارتی و پایداری بالا را در شرایط اسیدی از خود نشان داد [۴۴].

جدول ۵. برخی از جاذب‌هایی که برای بهبود جذب آن‌ها از روش اصلاح سطح استفاده شده است.

ردیف	جاذب	ظرفیت جذب q (mg/g)	غلظت لیتیم در محلول $C_0$ (mg/L)	ویژگی‌ها	مرجع
۱	میکرو کره ساختار Yolk-shell از نوع $\text{TiO}_2$ (YS- $\text{TiO}_2$ ) یا هسته کربن ( $\text{C}@ \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )	۲۸/۵	۱۱/۱	سرعت جذب و ظرفیت افزایش یافت - با جایگزین کردن بخش داخلی با هسته کربن سبک، سطح قابل دسترس حفره‌ها افزایش یافت	[۴۰]
۲	منگنز اکساید اصلاح سطح شده	۵۲	۱۴/۵	در مقایسه با ماده خام بدون پوشش، خواص انحلال منگنز پایین تر در برابر محلول اسیدی و جذب لیتیم بالاتر از آب نمک را نشان داد	[۵۳]
۳	پلیمرهای یونی حک شده <sup>۴</sup> (Li-IIPs) - شبیه گل کلم	۷/۸۴	۸۰	Li-IIPs حداقل ۶ چرخه بازیافت با پایداری بالا دارد - ظرفیت جذب و انتخاب پذیری خوب	[۵۹]
۴	$\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{IIP}$	۴/۱	۱۰۴/۱	پس از ۵ چرخه ظرفیت جذب ۹۲/۴٪ ظرفیت جذب اولیه بود - عملکرد خوبی از جمله مغناطیس خوب و مقاومت حرارتی و پایداری بالا را در شرایط اسیدی به نمایش گذاشت.	[۴۴]

1. Core-Shell

2. Zhang

3. Yolk-Shell

4. Imprinted

## Archive of SID

قرار دادند. آنها با روش رشد مگنتیت<sup>۱</sup> ( $Fe_3O_4$ )، روی LMO، جاذب مغناطیسی سنتز کردند. اگرچه این اصلاح مغناطیسی هیچ اتصال دهنده آلی نداشت، با این حال  $Fe_3O_4$  اکثر نقاط جذب را پر می‌کند و منجر به کاهش ظرفیت جذب می‌شود [۳]. زئو<sup>۲</sup> و همکاران  $Fe_3O_4$  را به LMO دوپ کردند. روش دوپ کردن با  $Fe_3O_4$  در مقایسه با رشد مگنتیت، ظرفیت جذب LMO را کاهش چندانی نمی‌دهد [۲۶]. وانگ و همکاران غربال‌های یون لیتیم با فناوری دوپینگ مشبک با قابلیت جداسازی مغناطیسی را سنتز کردند. آنها از یون‌های آهن برای تهیه جاذب‌های غربال یون لیتیم مغناطیسی استفاده کردند [۳۷]. نتایج نشان داد که جاذب دوپ شده با آهن دارای ظرفیت جذب خوب، انتخاب پذیری بالا و پایداری در طول احیا است [۲۵، ۳۷].

## ۴. ترمودینامیک، سنتیک و ایزوترم جذب

تعادل جذب هنگامی برقرار می‌شود که یک فاز مایع حاوی جذب شونده به مدت زمان کافی در تماس با فاز جامد قرار می‌گیرد، در این شرایط غلظت جذب شونده در توده مایع در یک تعادل پایا با فاز جامد است. معادله تعادلی جذب معمولاً توصیف‌کننده رابطه بین غلظت جذب شونده در فاز محلول و فاز جامد است و پارامترهای این معادله بیانگر خواص جاذب و سیستم جذب است [۱۱]. برای به دست آوردن حداکثر ظرفیت جذب و شرایط بهینه برای بازیابی یون لیتیم از مدل‌های تعادلی استفاده می‌شود. همچنین ایزوترم‌های جذب به فهم بهتر فرآیند جذب کمک می‌کنند [۲۶].

## ۳-۳ جاذب لیتیم با قابلیت جداسازی مغناطیسی

در مرحله بازیابی جاذب‌های پودری و دیگر اشکال جاذب یون لیتیم نگرانی‌هایی وجود دارد. از جمله این نگرانی کاهش ظرفیت جاذب، و جذب طولانی (تا چند هفته در عملیات بازیابی لیتیم با استفاده از یک اسید قوی) و انحلال یون‌های منگنز جاذب در طول بازیابی است که استفاده مجدد از جاذب را محدود می‌کند. همچنین مرحله احیا دارای مشکلات زیست محیطی به دلیل استفاده از اسید قوی در ابتدا و در مرحله بعد خنثی سازی با یک باز قوی است [۵۱]. بر این اساس کاهش محلول مصرفی، افزایش عملکرد بازیافت و همزمان افزایش ظرفیت جذب برای غربال یون لیتیم یک چالش اساسی است [۲۵].

بر این اساس دوپینگ آهن برای کاهش هدر رفت محلول و بهبود بازیافت جاذب از طریق جداسازی مغناطیسی پیشنهاد شده است [۲۵]. جداسازی مغناطیسی روشی مؤثر و ساده برای جداسازی ذرات مورد نظر از یک مایع یا سیال است. ذرات مغناطیسی را با یک میدان مغناطیسی به راحتی از محلول جدا می‌کنند. این روش مزایای جالبی مثل عدم سمیت، هزینه کم و سنتز آسان دارد. با این وجود، جداسازی مغناطیسی در بازیابی یون لیتیم در مراحل ابتدایی تحقیق است و نیاز به بررسی بیشتری دارد تا بتواند جایگزین سیستم‌های معمولی بازیابی یون لیتیم از منابع آبی لیتیم شود [۲۶]. در جدول (۶) به طور خلاصه نتایج دو تحقیق بر روی جاذب‌های یون لیتیم دارای خاصیت مغناطیسی ارائه شده است. کیم و همکاران یک روش جداسازی مغناطیسی را مورد بررسی

جدول ۶. خلاصه نتایج دو تحقیق بر روی جاذب‌های دارای خاصیت مغناطیسی.

مرجع	ویژگی‌ها	غلظت لیتیم در محلول $C_0$ (mg/L)	ظرفیت جذب $q$ (mg/g)	جاذب	ردیف
[۲۶]	پس از ۵ چرخه ظرفیت جذب در ۱۹/۰۷ میلی گرم بر گرم باقی می‌ماند- ظرفیت جذب بالا را حفظ می‌کند - افزایش پایداری شیمیایی	۷۵/۰۸	۲۹/۳۳	جاذب LMO دوپ شده با $Fe_3O_4$	۱
[۳۷]	پس از ۱۰ چرخه ظرفیت جذب در ۵۳-۵۱ می‌ماند- دارای ظرفیت جذب خوب -انتخاب پذیری بالا -پایداری در حین بازیافت	۱۸۰۰	۵۳	غربال یون لیتیم ( $Li_2TiO_3$ ) دوپ شده با آهن	۲

قرار می‌گیرد. معادلات مربوط به مدل شبه مرتبه اول (معادله ۴) و مدل شبه مرتبه دوم (معادله ۵) به شرح زیر است:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

در این روابط  $q_e$  و  $q_t$  به ترتیب مقدار جذب شده در زمان  $t$  و در حالت تعادل (میلی گرم بر گرم)،  $k_1$  ثابت سرعت معادله شبه مرتبه اول و  $k_2$  ثابت سرعت معادله شبه مرتبه دوم است (۱/min) [۳۲].

داده‌های سنتتیک مهم است زیرا اطلاعات لازم برای طراحی راکتورهای ناپیوسته<sup>۲</sup>، پیوسته و بستر ثابت یا سایر سیستم‌های انتقال جریان را فراهم می‌کند [۳۴]. به طور کلی سنتتیک جذب بیانگر سرعت جذب است و این سرعت زمان رسیدن به تعادل را کنترل می‌کند [۱۱]. فرض می‌شود که مکانیسم جذب  $Li^+$  در روی سطح جاذب در ۳ مرحله متوالی زیر رخ می‌دهد:

۱- نفوذ فیلم مایع  $Li^+$  از فاز آبی یا خارجی

۲- نفوذ  $Li^+$  درون جاذب

۳- جذب مستقیم  $Li^+$  بر روی سایت‌های فعال جاذب

مشخص شده است که در جاذب‌های پودری با تخلخل کم (مثل زئولیت و HTO) غالباً سینتیک فرایند جذب توسط مرحله نفوذ درون ذرات کنترل می‌شود [۳۴].

نایکای و همکاران با بررسی ایزوترم و سنتتیک جاذب HTO دریافتند که این فرایند جذب در این نوع جاذب از معادله لانگمویر پیروی می‌کند که نشان می‌دهد فرآیند جذب شامل جذب یک لایه روی سطح جاذب در سایت‌های خاص است. و همچنین سینتیک آن از معادله شبه مرتبه دوم پیروی می‌کند که نشان دهنده تاثیر هم زمان جذب شیمیایی و انتقال جرم درون ذره در فرآیند جذب به کمک جاذب HTO است [۳۲].

### ۵. فاکتورهای موثر بر بازیابی لیتیم به روش جذب

شناسایی پارامترهای مهم که بر ظرفیت جذب و پایداری جاذب تاثیر می‌گذارد بسیار مهم است. این عوامل تاثیر بسزایی در نحوه

دو مدل تعادلی لانگمویر<sup>۱</sup> و فرندلیچ<sup>۲</sup> به طور گسترده برای توصیف ایزوترم‌های جذب به کار می‌روند. هنگامی که ایزوترم‌های جذب یک جاذب از مدل لانگمویر تبعیت می‌کند این بدین معنی است که جذب بصورت تک لایه و بصورت یکنواخت روی سطح جاذب دارای سایت‌های جذب یکسان انجام می‌شود. هنگامی که ایزوترم‌های جذب از مدل فرندلیچ پیروی می‌کند با جاذبی سر و کار داریم که دارای ناهمگونی سطح است و جذب بصورت چند لایه در نظر گرفته می‌شود [۳۲]. ایزوترم فرندلیچ اولین رابطه شناخته شده است که جذب غیر ایده آل و برگشت پذیر را توصیف می‌کند و محدود به تشکیل تک لایه نیست [۱۱]. مدل لانگمویر (معادله ۲) و مدل فرندلیچ (معادله ۳) به شرح زیر است:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} b} + \frac{1}{q_{max}} c_e \quad (2)$$

$$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (3)$$

در این روابط  $q_e$  ظرفیت جذب تعادلی (mg/g)،  $c_e$  غلظت تعادل یون‌های لیتیم  $q_{max}$  حداکثر ظرفیت جذب (mg/g)،  $b$  ثابت لانگمویر (L.m/g) و  $k_f$  و  $n$  ثابت فرندلیچ هستند [۳۲].

برای دانستن امکان پذیر بودن، خود به خودی بودن و ماهیت گرمایی (یا گرماگیری) روند جذب  $Li^+$  توسط جاذب، پارامترهای ترمودینامیکی ارزیابی می‌شوند. برای اطلاع در مورد تغییرات انرژی ذاتی مرتبط با فرآیند جذب تغییرات انرژی گیبس ( $\Delta G$ )، آنتالپی ( $\Delta H$ ) و آنتروپی ( $\Delta S$ ) از نتایج به دست آمده در دماهای مختلف آزمایش جذب تعیین می‌شوند.  $\Delta G$  منفی تر به معنای نیروی محرکه بیشتر برای جذب است. مقادیر مثبت  $\Delta H$  نشان می‌دهد که روند جذب یون لیتیم از محلول گرماگیر است و جذب یون لیتیم در دماهای بالاتر خودبه خودی و مطلوب ترمودینامیکی است [۶۰]. بنابراین افزایش دما موجب افزایش ظرفیت جذب می‌شود [۳۴].

دینامیک جذب  $Li^+$  بر روی جاذب تعیین کننده زمان مورد نیاز برای تکمیل فرایند جذب تا غلظت مورد نظر است [۳۴]. به منظور تفسیر داده‌های تجربی، داده‌های جذب با استفاده از فرم خطی معادله سینتیک شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم مورد تجزیه و تحلیل

1. Langmuir  
2. Freundlich

3. Batch

## Archive of SID

ظرفیت جذب می‌شود [۳۴]. لوانگن و همکاران برای بررسی اثر غلظت لیتیم موجود در محلول بر روی ظرفیت جذب، جاذب HTO را در دو غلظت متفاوت محلول قرار دادند. ظرفیت جذب جاذبی که در محلول غلیظ (۷۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) حدود ۹۴/۵ میلی گرم بر گرم و ظرفیت جذب جاذبی که در محلول‌های رقیق مثل آب دریا بکاربرده شد حدود ۱۳ میلی گرم بر گرم بود [۳۴]. بنابراین با افزایش pH، دما و یا غلظت اولیه لیتیم، ظرفیت جذب یون لیتیم در جاذب HMO و HTO معمولاً افزایش می‌یابد [۱۲، ۶۰، ۶۳].

### ۶. نتیجه‌گیری کلی

تحقیقات نشان می‌دهد استفاده از جاذب برای بازیابی یون لیتیم از شورابه‌های با غلظت کم و یا نسبت منیزیم به لیتیم بالا امیدوارکننده است. برای چنین شورابه‌هایی غربال‌های یونی از نوع اکسید منگنز لیتیم (LMO) و اکسید تیتانیوم لیتیم (LTO) مناسب به نظر می‌آیند. ظرفیت تبادل یونی این جاذب‌ها وابسته به ترکیب پیش‌ساز آنها است و انتخاب‌پذیری‌شان بر اساس اندازه ذرات است. جاذب LTO نسبت به جاذب LMO ساختار پایدارتر و هدر رفت کمتر محلول در طول بازیابی را دارد. غربال یونی تیتانیوم همچنین دارای ظرفیت جذب تئوری بالایی (۱۴۲/۹ میلی گرم بر گرم) است. برای دست‌یابی به چنین ظرفیتی در عمل نیاز به شناخت و بهینه‌سازی پارامترهای تاثیرگذار است. تحقیقات کمتری بر روی جاذب LTO نسبت به جاذب LMO انجام شده است. تحقیقات روی جاذب غربال یونی  $H_2TiO_3$  می‌تواند از اولویت‌های تحقیق در حال حاضر باشد. با یک طراحی آزمایش مناسب بر اساس فاکتورهای تأثیرگذار می‌توان ظرفیت جذب را بهبود بخشید. pH محلول خوراک، نسبت مقدار جاذب به مایع خوراک (S/L)، زمان جذب، درجه حرارت و غلظت خوراک تأثیر به‌سزایی در جذب لیتیم دارند. به طور کلی با افزایش pH، دما و یا غلظت اولیه لیتیم، ظرفیت جذب یون لیتیم معمولاً افزایش می‌یابد.

در مورد جاذب‌های زئولیت، کرون اتر و کربن فعال نیاز به تحقیقات بیشتری وجود دارد. به نظر می‌رسد کربن فعال پتانسیل خوبی برای برنامه‌های آینده داشته باشد چون از ظرفیت جذب بالایی برخوردار است. تحقیقات در مورد جاذب هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای لیتیم-آلومینیم همچنان ادامه دارد و با این حال در واحدهای

عملکرد و بکارگیری جاذب در سیستم‌های واقعی دارد. عواملی همچون pH محلول خوراک، نسبت مقدار جاذب به مایع خوراک (S/L)، زمان جذب، درجه حرارت و غلظت خوراک بر روی عملکرد جذب تأثیر می‌گذارند [۳۴، ۶۱].

مقدار pH اولیه محلول حاوی لیتیم یک عامل مهم است که باید در طول مطالعات بررسی شود. در فرآیند تبادل یونی یا جذب یونهای فلزی، تغییر pH تأثیر قابل توجهی دارد. ثابت نگه داشتن pH یا نظارت بر حداقل تغییر pH برای مطالعه تعادل جذب و بررسی ظرفیت جذب یونی ضروری است [۶۲]. همچنین برای اینکه سایت‌های جذب به حداکثر برسد و ضریب جذب بالاتری به دست آید لازم است که از کاهش pH جلوگیری شود. جذب لیتیم توسط جاذب HTO همراه با تبادل استوکیومتری بین  $H^+$  و  $Li^+$  است. در یک سیستم ناپیوسته، جذب  $Li^+$  موجب آزاد شدن  $H^+$  می‌شود. تجمع  $H^+$  باعث کاهش pH می‌شود که مانع از جذب بیشتر  $Li^+$  می‌شود [۳۴].

یک راه برای کاهش اثر انباشت  $H^+$  بدون تغییر قابل توجه در جریان خوراک، کاهش نسبت مقدار جاذب به مایع خوراک (S/L) در سیستم است. این کار با افزایش مقدار حجم خوراک و ثابت ماندن مقدار جاذب انجام می‌شود. بدینسان حجم زیاد محلول خوراک (کاهش S/L) اثر تجمع  $H^+$  را جبران می‌کند [۳۴]. در یک فرآیند واقعی برای کاهش نسبت S/L به منظور به حداقل رساندن افت pH دو راهکار پیشنهاد می‌شود:

۱- استفاده از مقدار کم جاذب در یک فرآیند ناپیوسته

۲- استفاده از جاذب در یک عملیات پیوسته

استفاده از S/L در حد مناسب موجب می‌شود که جاذب توانایی جذب در غلظت‌های کمتر لیتیم را داشته باشد [۶۰].

جذب لیتیم در جاذب HMO ماهیت گرماگیر دارد. در تجربه عملی دیده شده با افزایش دما مدت زمان رسیدن به تعادل کاهش می‌یابد و همچنین  $\Delta H$  مقدار مثبت دارد که نشان می‌دهد افزایش دما مطلوب فرآیند جذب لیتیم است. همچنین با افزایش دما مقدار  $\Delta G$  کاهش یافته که نشان می‌دهد واکنش در دماهای بالاتر روند خود به خودی بیشتری دارد، همه این موارد موید این است که افزایش دما موجب افزایش جذب می‌شود و مطلوب ترمودینامیکی است [۶۰]. در نتیجه در چنین سیستمی افزایش دما موجب افزایش

## مراجع

- [1] Hong, H. J., Park, I. S., Ryu, J., Ryu, T., Kim, B. G., Chung, K. S., "Immobilization of hydrogen manganese oxide (HMO) on alpha-alumina bead (AAB) to effective recovery of Li<sup>+</sup> from seawater", Chem. Eng. J. J., 271, pp. 71–78, (2015).
- [2] Ryu, T., Shin, J., Lee, D., Ryu, J., Park, I., Hong, H., Kim, B., Lee, J., Huh, Y., Chung, K., "Improvement of lithium adsorption capacity of porous cylinder-type lithium manganese oxide through introduction of additive", Mater. Chem. Phys. J., 167, pp. 225–230, (2015).
- [3] Kim, J., Oh, S., Kwak, S. Y., "Magnetically separable magnetite–lithium manganese oxide nanocomposites as reusable lithium adsorbents in aqueous lithium resources", Chem. Eng. J. J., 281, pp. 541–548, (2015).
- [4] Wisniewska, M., Fijałkowska, G., Ostolska, I., Franus, W., Wiercinska, A. N., Tomaszewska, B., Goscińska, J., Wojcik, G., "Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural and synthetic zeolites applying poly(acrylic acid)", J. Clean. Prod., 195, pp. 821–830, (2018).
- [5] Marthi, R., Smith, Y. R., "Selective recovery of lithium from the Great Salt Lake using lithium manganese oxide-diatomaceous earth composite", Hydrometallurgy., 186, pp. 115–125, (2019).
- [6] Gu, D., Sun, W., Han, G., Cui, Q., Wang, H., "Lithium ion sieve synthesized via an improved solid state method and adsorption performance for West Taijinar Salt Lake brine", Chem. Eng. J., 350, pp. 474–483, (2018).
- [7] Xu, X., Qiu, F., Yang, D., Zheng, X., Wang, Y., Pan, J., Zhang, T., Xu, J., Li, C., "Dual-template crown ether-functionalized hierarchical porous silica: Preparation and application for adsorption of energy metal lithium", Appl Organometal Chem., 32, pp. 1-11, (2017).
- [8] Jang, Y., Chung, E., "Adsorption of lithium from shale gas produced water using titanium based adsorbent", Ind. Eng. Chem. Res., pp. 8381–8387, (2018).
- [9] Honga, H.-J., Ryua, T., Parka, I., Kimb, M., Shina, J., Kima, B.-G., Chung, K.-S., "Highly porous and surface expanded spinel hydrogen manganese oxide (HMO)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite for effective lithium (Li) recovery from seawater", Chem. Eng. J., 337, pp. 455–461, (2018).
- [10] Moazeni, M., Hajipour, H., Askari, M., Nusheh, M., "Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents", Mater. Res. Bull. journa, 61, pp. 70–75, (2014).

صنعتی به دلیل پایداری بالایی که دارند به کار می‌روند.

مشکلات اصلی فرآیندی در به کارگیری جاذب‌های پودری استفاده از محلول به مقدار زیاد، افت فشار بستر، بازیافت دشوار و عملکرد احیاء ضعیف است. برای رفع این مشکلات راهکارهای اصلاح سطح، کامپوزیت کردن و یا جداسازی مغناطیسی پیشنهاد شده است. هر چند این راهکارها غالباً باعث کاهش ظرفیت جذب جاذب می‌شوند که به دلیل محدودیت انتقال جرم ناشی از انسداد و اشغال جایگاه‌های جذب است. همچنین اتصال دهنده‌های استفاده شده در تهیه کامپوزیت باعث کاهش سطح موثر، افزایش مقاومت در برابر نفوذ، مسدود شدن سایت‌های جذب و کاهش سرعت / ظرفیت جذب می‌شوند. استفاده از اتصال دهنده‌هایی مثل پلی‌اکریل آمید (PAM)، کیتوزان و دانه آلفا الومینا برای جاذب‌های پودری از جمله LTO پیشنهاد می‌شود، زیرا ظرفیت جذب جاذب را تغییر چندانی نمی‌دهد و همچنین جاذب‌های ساخته شده با اتصال دهنده‌های پلی‌اکریل آمید (PAM) و دانه آلفا الومینا در مرحله بازیابی راندمان خوبی داشته که نشان می‌دهد کامپوزیت جاذب از پایداری خوبی برخوردار است. ساخت کامپوزیت فوم با قیر از لحاظ ساختاری مناسب به نظر می‌آید. با این چسب، فوم‌ها را می‌توان با الگو به اشکال مختلف در آورد و فرایندهای تولید جاذب‌ها و بازیابی آنها را ساده کرد. کامپوزیت نانوالیاف (NF) که دارای شبکه باز سه بعدی است، منافذ بن بستنی را که معمولاً در فوم‌ها، گرانول‌ها و غشاها یافت می‌شود از بین می‌برد اما در بارگذاری‌های زیاد LIS ساختار محکمی ندارد. جاذب‌های از نوع پلیمرهای هسته پوسته مغناطیسی مقاومت حرارتی و پایداری بالا را در شرایط اسیدی نشان داده است. اصلاح سطح با استفاده از کربن فعال موجب افزایش ظرفیت جذب و در عین حال پایداری در مراحل جذب و دفع، می‌شود. جداسازی مغناطیسی روشی ساده است که موجب کاهش انحلال جاذب و کاهش حلال مصرفی و بهبود بازیافت غربال‌های یون لیتیم می‌شود. برای این کار روش دوپینگ Fe و Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> مناسب است. این روش مزایایی مثل عدم سمیت، هزینه کم و سنتز آسان را دارد. جداسازی مغناطیسی در بازیابی یون لیتیم در مرحله اولیه تحقیقات خود است و نیاز به بررسی بیشتری دارد تا بتواند جایگزین سیستم‌های معمول بازیابی یون لیتیم از منابع آبی لیتیم شود.



- [11] Jiang, H., Yang, Y., Sun, S., Yu, J., "Adsorption of lithium ions on lithium-aluminum hydroxides: Equilibrium and kinetics", *Can. Soc. Chem. Eng.*, 98(2), pp. 544-555, (2020).
- [12] Tian, L., Ma, W., Han, M., "Adsorption behavior of Li<sup>+</sup> onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide", *Chem. Eng. J. J.*, 156, pp. 134-140, (2010).
- [13] Zhu, G., Wang, P., Qi, P., Gao, C., "Adsorption and desorption properties of Li<sup>+</sup> on PVC-H1.6Mn1.6O4 lithium ion-sieve membrane", *Chem. Eng. J. J.*, 235, pp. 340-348, (2014).
- [14] Xu, X., Chen, Y., Wan, P., Gasem, K., Wang, K., He, T., Adidharma, H., Fan, M., "Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves", *Prog. Mater. Sci.*, 84, pp. 276-313, (2016).
- [15] Wang, S., Zhang, M., Zhang, Y., Zhang, Y., Qiao, S., Zheng, S., "High adsorption performance of the Mo-doped titanium oxide sieve for lithium ions", *Hydrometallurgy*, 187, pp. 30-37, (2019).
- [16] Han, Y., Kim, H., Park, J., "Millimeter-sized spherical ion-sieve foams with hierarchical pore structure for recovery of lithium from seawater", *Chem. Eng. J. J.*, 210, pp. 482-489, (2012).
- [17] Wang, Y., Xu, J., Xu, X., Yang, D., Zheng, X., Pan, J., Zhang, T., Qiu, F., Li, C., "Mesoporous hollow silicon spheres modified with manganese ion sieve: Preparation and its application for adsorption of lithium and rubidium ions", *Appl Organometal Chem.*, 32(3), p. e4182, (2018).
- [18] Zhang, Q. H., Li, S. P., Sun, S. Y., Yin, X. S., Yu, J. G., "Lithium selective adsorption on 1-D MnO<sub>2</sub> nanostructure ion-sieve", *Adv. Powder Technol.*, 20, pp. 432-437, (2009).
- [19] Ji, Z., Yuan, J., Guo, X., Wang, J., Li, L., "A preliminary study on preparation of lithium ion-sieve flat sheet membrane", *Appl. Mech. Mater.*, 161, pp. 144-147, (2012).
- [20] Wang, L., Ma, W., Liu, R., Li, H. Y., Meng, C. G., "Correlation between Li<sup>+</sup> adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor", *Solid State Ionics*, 177, pp. 1421-1428, (2006).
- [21] Xiao, G., Tong, K., Zhou, L., Xiao, J., Sun, S., Li, P., Yu, J., "Adsorption and Desorption Behavior of Lithium Ion in Spherical PVC-MnO<sub>2</sub> Ion Sieve", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, pp. 10921-10929, (2012).
- [22] Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., Ooi, K., "A New Type of Manganese Oxide (MnO<sub>2</sub>·0.5H<sub>2</sub>O) Derived from Li<sub>1.6</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub> and Its Lithium Ion-Sieve Properties", *Chem. Mater.*, 12, pp. 3151-3157, (2000).
- [23] Chitrakar, R., Kanoh, H., Makita, Y., Miyai, Y., Ooi, K., "Synthesis of spinel-type lithium antimony manganese oxides and their Li<sup>+</sup> extraction/ion insertion reactions", *R. Soc. Chem.*, 10, pp. 2325-2329, (2000).
- [24] Ryu, T., Shin, J., Ryu, J., Park, I., Hong, H., Kim, B. G., Chung, K. S., "Preparation and Characterization of a Cylinder-Type Adsorbent for the Recovery of Lithium from Seawater", *EXPRESS Regul. Artic.*, 54, pp. 1029-1033, (2013).
- [25] Zha, Q., Gao, J., Guo, Y., Cheng, F., "Facile Synthesis of Magnetically Recyclable Fe-doped Lithium Ion Sieve and Its Li Adsorption Performance", *Chem. Lett.*, 47, pp. 1308-1310, (2018).
- [26] Xue, F., Wang, B., Chen, M., Yi, C., Ju, S., Xing, W., "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-doped lithium ion-sieves for lithium adsorption and magnetic separation", *Sep. Purif. Technol.*, 228, pp. 1383-5866, (2019).
- [27] Chen, M., Wu, R., Ju, S., Zhang, X., Xue, F., Xing, W., "Improved performance of Al doped LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ion-sieves for Li<sup>+</sup> adsorption", *Microporous Mesoporous Mater.*, 261, pp. 29-34, (2018).
- [28] Zhang, Q. H., Li, S. P., Sun, S. Y., Yin, X. S., Yu, J. G., "LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption", *Chem. Eng. Sci.*, 65, pp. 169-173, (2010).
- [29] Sun, S. Y., Song, X., Zhang, Q. H., Wang, J., Yu, J. G., "Lithium extraction/insertion process on cubic Li-Mn-O precursors with different Li/Mn ratio and morphology", *Sci. Media*, 17, pp. 881-887, (2011).
- [30] Ma, L. W., Chen, B. Z., Chen, Y., Shi, X. C., "Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent", *Microporous Mesoporous Mater.*, 142, pp. 147-153, (2011).
- [31] Li, X. J., Ying, S. S., Xingfu, S., Ping, L., Guo, Y. J., "Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide-MnO<sub>2</sub> ion-sieve", *Chem. Eng. J.*, 279, pp. 659-666, (2015).
- [32] Xu, N., Li, S., Guo, M., Qian, Z., Li, W., Liu, Z., "Synthesis of H<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Nanotubes Lithium Ion Sieve and Its Adsorption Properties for Li<sup>+</sup> from Aqueous Solution", *Chem. Sel.*, 4, pp. 9562-9569, (2019).
- [33] Shi, X., Zhang, Z., Zhou, D., Zhang, L., Chen, B., Yu, L., "Synthesis of Li<sup>+</sup> adsorbent (H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>) and its adsorption properties", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23, pp. 253-259, (2013).
- [34] Lawagon, C. P., Nisola, G. M., Munb, J., Tron, A., Torrejos, R. C., Seo, J., Kim, H., Chung, W. Jin., "Adsorptive Li<sup>+</sup> mining from liquid resources by H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms", *J. Ind. Eng. Chem.*, 35, pp. 347-356, (2016).
- [35] Zhang, L., Zhou, D., He, G., Yao, Q., Wang, F., Zhou, J., "Synthesis of H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-lithium adsorbent

- loaded on ceramic foams", *Mater. Lett.*, 145, pp. 351–354, (2015).
- [36] Zhang, L., Zhoua, D., Yaoa, Q., Zhoua, J., "Preparation of  $H_2TiO_3$ -lithium adsorbent by the sol-gel process and its adsorption performance", *Appl. Surf. Sci. J.*, 368, pp. 82–87, (2016).
- [37] Wang, S., Zheng, S., Wang, Z., Cui, W., Zhang, H., Yang, L., Zhang, Y., Li, P., "Superior lithium adsorption and required magnetic separation behavior of iron-doped lithium ion-sieves", *Chem. Eng. J. J.*, 332, pp. 160–168, (2018).
- [38] Dong, D. Q., Wang, W. X., Wang, M. L., "Preparation of 3DON  $Li_4Ti_5O_{12}$  and Behavior of  $Li^+$  Ion Exchange", *Appl. Mech. Mater.*, 618, pp. 175–179, (2014).
- [39] Li, N., Gan, K., Lu, D., Zhang, J., Wang, L., "Preparation of three-dimensional macroporous-mesoporous lithium ion sieve with high  $Li^+$  adsorption capacity", *Res Chem Intermed*, 44, pp. 1105–1117, (2018).
- [40] Li, N., Lu, D., Zhang, J., Wang, L., "Yolk-Shell Structured Composite for Fast and Selective Lithium Ion Sieving", *J. Colloid Interface Sci.*, 520 pp. 33-40, (2018).
- [41] 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, pp. 1-9, (2020).
- [42] Wang, S., Li, P., Cui, W., Zhang, H., Wang, H., Zhang, S., Zheng, Y., "Hydrothermal synthesis of lithium-enriched  $\beta-Li_2TiO_3$  with an ion-sieve application, excellent lithium adsorption Shulei", *R. Soc. Chem.*, 104(6) pp. 102608-102616, (2016).
- [43] Kim, Y. S., Lee, H. M., Kim, J. H., Joob, J., Cheong, I. W., "Hydrogel adsorbents of poly(N-isopropylacrylamide-co-methacryloyloxymethyl-12-crown-4) for  $Li^+$  recovery prepared by droplet microfluidic", *R. Soc. Chem.*, 5, pp. 10656-10661, (2015).
- [44] Luo, X., Guo, B., Luo, J., Deng, F., Zhang, S., Luo, S., Crittenden, J., "Recovery of Lithium from Wastewater Using Development of Li Ion- Imprinted Polymers", *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 3, pp. 460–467, (2015).
- [45] Yuan, C., Zhang, L., Li, H., Guo, R., Zhao, M., Lan, Y., "Highly Selective Lithium Ion Adsorbents: Polymeric Porous Microsphere with Crown Ether Groups", *Trans. Tianjin Univ.*, 25, pp. 101-109, (2018).
- [46] Kamran, U., Heo, Y. J., Lee, J. W., Park, S. J., "Chemically modified activated carbon decorated with  $MnO_2$  nanocomposites for improving lithium adsorption and recovery from aqueous media", *J. Alloys Compd.*, 794, pp. 425–434, (2019).
- [47] Jeong, J. M., Rhee, K. Y., Park, S. J., "Effect of chemical treatments on lithium recovery process of activated carbons", *J. Ind. Eng. Chem.*, 27, pp. 329–333, (2015).
- [48] فرهادی، م.، "بررسی جداسازی لیتیم به وسیله زئولیت کلینوپتیلولیت"، دانشگاه مازندران، پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته مهندسی شیمی، (۱۳۹۶).
- [49] Li, L., Deshmane, V. G., Paranthaman, M. P., Bhave, R., Moyer, B. A., Harrison, S., "Lithium Recovery from Aqueous Resources and Batteries: A Brief Review", *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 62, pp. 161–176, (2018).
- [50] Limjoco, L. A., Nisola, G. M., Lawagon, C. P., Lee, S. P., Seo, J. G., Kim, H., Chung, W. J., " $H_2TiO_3$  composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of  $Li^+$  from liquid resources", *Col. Surf.: Physicochem. Eng. Asp.*, 504, pp. 267-279, (2016).
- [51] Kim, S., Lee, J., Kang, J., Jo, K., Kim, S., Sung, Y. E., Yoon, J., "Lithium recovery from brine using a  $k-MnO_2$ /activated carbon hybrid supercapacitor system", *Chemosphere*, 125, pp. 50–56, (2015).
- [52] Chung, W. J., Torrejos, R. E. C., Park, M. J., Vivas, E. L., Limjoco, L. A., Lawagon, C. P., Parohinog, K. J., Lee, S. P., Shon, H. K., Kim, H., Nisola, G. M., "Continuous lithium mining from aqueous resources by an adsorbent filter with a 3D polymeric nanofiber network infused with ion sieves Wook-Jin", *Chem. Eng. J. J.*, 309, pp. 49–62, (2017).
- [53] Ohashi, F., Tai, Y., "Lithium adsorption from natural brine using surface-modified manganese oxide adsorbents", *Mater. Lett.*, 251, pp. 214–217, (2019).
- [54] Jin, H. H., Park, I. S., Ryu, T., Ryu, J., Kim, B. G., Chung, K. S., "Granulation of  $Li_1.33Mn_1.67O_4$  (LMO) through the use of cross-linked chitosan for the effective recovery of  $Li^+$  from seawater", *Chem. Eng. J.*, 234, pp. 16–22, (2013).
- [55] Sun, D., Meng, M., Yin, Y., Zhu, Y., Li, H., Yan, Y., "Highly selective, regenerated ion-sieve microfiltration porous membrane for targeted separation of  $Li^+$ ", *J Porous Mater*, 23, pp. 1411-1419, (2016).
- [56] Umeno, A., Miyai, Y., Takagi, N., Chitrakar, R., Sakane, K., Ooi, K., "Preparation and Adsorptive Properties of Membrane-Type Adsorbents for Lithium Recovery from Seawater", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pp. 4281–4287, (2002).
- [57] Park, M. J., Nisola, G., Beltran, A. B., Torrejos, R. C., Seo, J. G., Lee, S. P., Kim, H., Chung, W. J., "Recyclable composite nanofiber adsorbent for  $Li^+$  recovery from seawater de-salination retentate", *Chem. Eng. J.*, 254, pp. 73-81, (2014).

- [58] Nisola, G. M., Limjuco, L. A., Vivas, E. L., Lawagon, C. P., Park, M. J., Shon, H. K., Mittal, N., Nah, I. W., Kim, H., Chung, W. J., "Macroporous flexible polyvinyl alcohol lithium adsorbent foam composite prepared via surfactant blending and cryo-desiccation Grace", *Chem. Eng. J.*, 280, pp. 536–548, (2015).
- [59] Cui, J., Zhou, Z., Liu, S., Zhang, Y., Yan, L., Zhang, Q., Zhou, S., Yan, Y., Li, C., "Synthesis of cauliflower-like ion imprinted polymers for selective adsorption and separation of lithium ion", *New J. Chem.*, 42, pp. 14502-14509, (2018).
- [60] Park, H., Singhal, N., Jho, E. H., "Lithium sorption properties of HMnO in seawater and wastewater", *Water Res.*, 87, pp. 320–327, (2015).
- [61] He, G., Zhang, L., Zhou, D., Zou, Y., Wang, F., "The optimal condition for  $H_2TiO_3$ -lithium adsorbent preparation and  $Li^+$  adsorption confirmed by an orthogonal test design", *Ionics*, 21, pp. 2219-2226, (2015).
- [62] Wang, L., Meng, C. G., Ma, W., "Study on  $Li^+$  uptake by lithium ion-sieve via the pH technique", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 334, pp. 34–39, (2009).
- [63] Liu, L., Zhang, H., Zhang, Y., Cao, D., Zhao, X., "Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve  $MnO_2 \cdot 0.5H_2O$ ", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 468, pp. 280–284, (2015).