

بررسی روش های استحصال لیتیم از شورابه‌ها

تاریخ دریافت مقاله: تیر ۱۳۹۹

تاریخ پذیرش مقاله: مرداد ۱۳۹۹

نگین شیخی^۱، سرور شاکری^۲

^۱ کارشناسی ارشد، رشته شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی اهواز، اهواز، ایران

^۲ کارشناسی ارشد، شیمی آلی، دانشگاه دولتی یاسوج، یاسوج، ایران

نام نویسنده مسئول:

نگین شیخی

چکیده

لیتیم فلزی با ارزش، با کاربردهای صنعتی بسیار فراوان می‌باشد. ذخایر این عنصر به دو صورت زیرزمینی و محلول در آب یافت می‌شود. هرچند که مطالعات زمین شناسی بر امکان تشکیل ذخایر و پتانسیل‌های غنی از لیتیم در داخل کشور تاکید داشته، لیکن به دلیل عدم درک صحیح از اهمیت این فلز استراتژیک و ضعف جدی در انجام مطالعات اکتشافی و بهره‌برداری، معادن فعال در زمینه استحصال لیتیم در سطح کشور وجود ندارد. با این حال حضور شورابه‌های وسیع و گسترده در سطح کشور و همجوار بودن ایران با آب‌های آزاد، دریای خزر و خلیج فارس، تمامی نگرانی‌ها بابت تامین مواد اولیه برای استحصال این ماده با ارزش مرتفع می‌گردد. در این زمینه می‌توان علاوه بر موارد یاد شده به برخی دیگر از منابع آبی شامل: دریاچه نمک طشک، هامون و تالاب‌های گاوخونی، تالاب آلاگل و ... با محتوای لیتیم اشاره نمود. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به برخورداری کشور از منابع اولیه تامین لیتیم از یک سو و نیاز روز افزون داخلی و خارجی به تامین این عنصر استراتژیک از سوی دیگر، شرایط برای یک سرمایه گذاری موفق و بلند مدت مهیا باشد. در حال حاضر با توجه به وجود شورابه‌های طبیعی حاوی لیتیم و آب‌های بی‌انتهای دریاها، جنوب و شمال کشور، انتظار می‌رود تا با عملیاتی کردن این منابع بتوان بخش عمده‌ای از نیاز داخلی کشور را تامین نمود.

واژگان کلیدی: لیتیم، شورابه‌ها، منابع آبی، نیاز روز افزون، نیاز داخلی.

مقدمه

لیتیوم یکی از مهم‌ترین مواد اولیه برای تولید شیشه، سرامیک، مواد هسته‌ای، دارویی و باتری است. تقریباً ۸۰ درصد از کل ذخایر لیتیوم مستقر در سطح جهان، آب نمک دریاچه‌ای است [۱]. در اواسط دهه ۱۹۹۰ چندین شرکت به استخراج لیتیوم از شورابه روی آورده و نشان داده‌اند که این روش در مقایسه با روش‌های استخراج فلز از معادن زیرزمینی و حتی معادن روباز کاملاً مقرون به صرفه می‌باشد. با کاربرد لیتیوم در ساخت باتری‌های لیتیومی، تقاضا برای این فلز با ارزش به شدت افزایش یافته، به طوری که میزان تقاضا در سال ۲۰۰۷ کاملاً چشمگیر بوده است [۲]. طی دهه ۲۰۰۰ با افزایش تقاضای لیتیوم جهت بهره‌گیری در ساخت باتری‌های لیتیومی شرکت‌های فراوانی به استخراج لیتیوم از منابع آبی علی‌الخصوص شورابه‌ها روی آوردند [۳-۴].

طبق آخرین گزارشات منتشر شده از سوی سازمان زمین شناسی ایالات متحده آمریکا، کل ذخایر شناخته شده هشت کشور اصلی کننده لیتیوم در سال ۲۰۱۲ حدود ۱۳ میلیون تن برآورد گردیده است. در حال حاضر کل منابع شناخته شده لیتیوم در ایالات متحده آمریکا تقریباً ۵/۵ میلیون تن برآورد گردیده و این در حالی است که کل منابع لیتیوم در سایر کشورهای جهان حدود ۳۴ میلیون تن لیتیوم می‌باشد. در میان بولیوی و شیلی که به ترتیب ۹ میلیون تن و ۷/۵ میلیون تن لیتیوم بیشترین سهم منابع شناخته شده لیتیوم را دارا می‌باشند. این مقدار در کشورهای آرژانتین، چین، استرالیا، به ترتیب ۶/۵، ۴/۵، ۱/۷ میلیون تن تخمین زده می‌شود. این در حالیست که منابع شناخته شده لیتیوم در کشورهای کانادا، کنگو، روسیه، صربستان حدود ۱ میلیون تن تعیین گردیده است. همچنین کل منابع شناخته شده لیتیوم در برزیل نیز حدود ۱۸۰۰۰۰ تن می‌باشد [۵].

در حال حاضر باتوجه به افزایش روز افزون مصرف لیتیوم در جهان، منابع آبی شامل آب دریاها و شورابه‌ها به عنوان منابع غنی از لیتیوم مورد توجه قرار گرفته‌اند. غلظت لیتیوم در آب دریاها تقریباً کم، ثابت و برابر 0.1173 میلی گرم بر لیتر می‌باشد. لیکن باتوجه به حجم عظیم منابع آبی، میزان کل لیتیوم موجود در آب دریاها بسیار زیاد و تا مقدار $10^{11} \times 2/4$ تن قابل برآورد می‌باشد [۶]. برای جداسازی مواد معدنی از آب دریا از روش‌های مختلفی شامل جذب سطحی^۱، تبادل یونی^۲، استخراج حلالی^۳، فلوتاسیون^۴، رسوب دهی^۵، تبخیر^۶، تقطیر^۷، الکترولیز^۸، الکترودیالیز^۹ استفاده می‌شود [۷-۸].

یافته ها**۱. سنتز جاذب یونی لیتیوم**

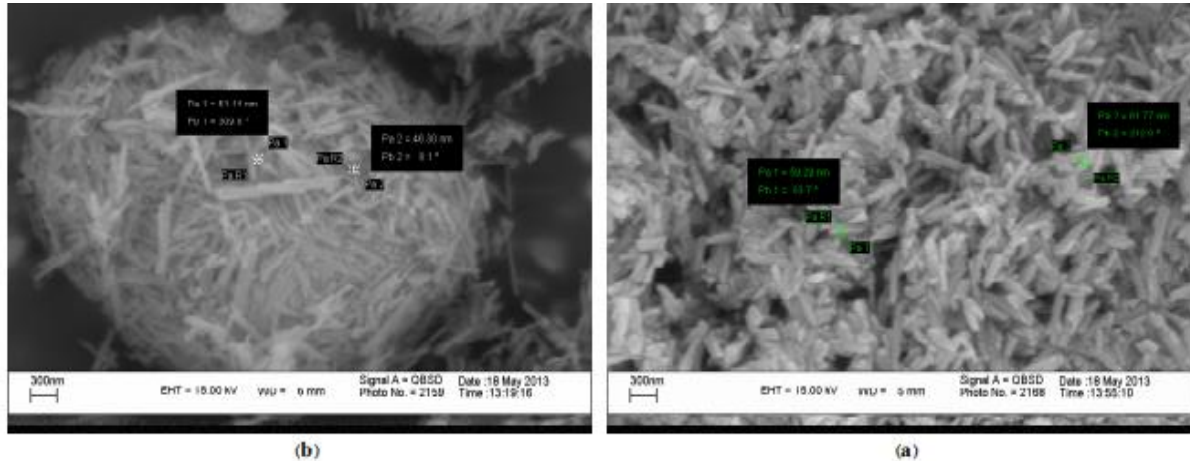
طی دو سال گذشته تحقیقات زیادی برای بازیابی لیتیوم از آب دریا با استفاده از جاذب‌های غیر آلی صورت گرفته است. از میان این جاذب‌های غیر آلی، اکسیدهای اسپینلی منگنز به دلیل تمایل شدید به جذب یون‌های لیتیوم بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این روش با فراهم نمودن بستری مناسب برای استخراج لیتیوم از آب دریا و شورابه‌های کشور، سعی شده است تا با استفاده از روش هیدرو ترمال کنترل شده نسبت به سنتز جاذب یونی Li-MnO_2 اقدام گردد و خواص تبادل یونی این جاذب‌ها توسط آنالیزهای XRD و SEM بررسی شوند.

آماده سازی پیش ماده جاذب یونی Li-MnO_2 با سنتز هیدرو ترمال کنترل شده از طریق اکسیداسیون Mn^{+2} توسط $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ انجام شد. برای این منظور ابتدا 0.25 مول از کلریدهای آزمایشگاهی $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_2\text{O}_8$ به 750 میلی لیتر آب دیونیزه اضافه گردید و برای تشکیل یک محلول همگن در دمای محیط مخلوط شد و در ادامه به مدت 12 ساعت به درون یک اتوکلاو فولادی ضد زنگ با دمای 120 درجه سانتی گراد منتقل گردید. سپس محصول جامد سیاه رنگ تولید شده فیلتر به منظور حذف یون‌های احتمالی باقیمانده با عنوان (MO) به مدت 8 ساعت در دمای 100 درجه سانتی گراد در هوای ثابت خشک شد.

پیش ماده‌های اولیه متناظر Li / MnO_2 با عناوین LMO_1 و LMO_2 به ترتیب با اشباع مرطوب محلول آبی (یک مولار با نسبت $\text{Li/Mn} = 0.5 / \text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) و LiNO_3 به پودر MO تهیه شده‌اند.

در ادامه سوسپانسیون‌های مذکور به طور جداگانه جهت حذف آب، در دمای 100 درجه سانتی گراد خشک شدند. هریک از پودر های خشک شده به ترتیب به مدت 6 و 120 ساعت در دمای 650 درجه سانتی گراد و 400 درجه سانتی گراد اکسید شده تا پیش ماده نهایی LMO_1 و LMO_2 تولید شوند. استخراج لیتیوم از هریک از پیش‌ماده‌های تولید شده با هم زدن 4 گرم از نمونه‌ها در 500 میلی لیتر محلول اسید هیدروکلریک 0.5 مولار طی 120 ساعت تا استخراج کامل یون لیتیوم ادامه یافت.

سپس مواد اسید شویی شده، فیلتر شده و با آب دیونیزه شسته شدند و در دمای 100 درجه سانتی گراد به مدت 8 ساعت برای تهیه جاذب‌های یونی نهایی MnO_2 با عناوین HMO_1 و HMO_2 خشک شدند. تصاویر SEM جاذب‌های یونی HMO_1 و HMO_2 به ترتیب در شکل های a و b نشان داده شده است.



شکل ۱- تصویر SEM جاذب یونی: a: (HMO_1) و b: (HMO_2)

نتایج موجود بر تشکیل مورفولوژی مشابه برای دو نمونه با اندکی تفاوت در اندازه ذرات، در نتیجه تغییر شرایط سنتز حکایت دارد. این تصاویر حضور مقدار زیادی ذرات کروی شکل با مورفولوژی خاریستی حاصل از تجمع نانولوله‌ها را نشان می‌دهد. در تصاویر مشخص است که جاذب HMO_2 در مقایسه با جاذب HMO_1 از محدوده‌ی ابعاد کوچکتری برخوردار می‌باشد. هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد سطح موثر ذرات افزایش یافته و در نتیجه جذب سطحی لیتیم افزایش می‌یابد [9].

اما افزایش ظرفیت جذب در واقع به ساختار ویژه ذرات جاذب خصوصاً ساختار متخلخل داخلی آن‌ها مربوط می‌گردد. لذا کاهش اندازه ذرات علی‌الخصوص کاهش اندازه ذرات طولی ذرات جاذب موجب شده تا یون لیتیم موجود در محلول به واسطه کوتاه شده مسیر تبادل بین پروتون و یون لیتیم، ساده‌تر و سریع‌تر جذب گردد.

۲. ترسیب

فرآیند ترسیب افزودن مواد شیمیایی برای تغییر حالت مواد جامد محلول در آب از حالت محلول به جامد برای تسهیل جداسازی می‌باشد. از میان چندین عامل ایجاد رسوب گوناگون، نمک آلومینیوم بهترین عملکرد برای بازیابی لیتیم از آب ژئوترمال را از خود نشان داده است. pH مناسب برای بازیابی لیتیم در این روش در محدوده ی ۱۰-۱۳ است و استفاده از $NaAlO_2$ بهتر از $AlCl_3$ بوده است. با خلوص بالای محلول $NaAlO_3$ به عنوان عامل ایجاد رسوب، ۹۹-۹۸٪ بازیابی برای لیتیم در محدوده‌ی pH ۱۱/۵ از آب ژئوترمال عاری از Ca و SiO_2 حاصل شده است. با وجود منابع غنی از لیتیم منابع آب نمک شامل غلظت بالایی از منیزیم است که منجر به دشواری تولید لیتیم می‌شود. بنابراین کلسیم و منیزیم قبل از تولید لیتیم باید از شورابه‌ها توسط اکسالیک اسید حذف گردد. برخی از فرآیندهای ترسیب از دریا و شورابه‌ها به طور خلاصه در جدول ۱ گزارش شده است [10].

جدول ۱- گزارش‌های فرآیند ترسیب برای بازیابی لیتیم از دریا و شورابه‌ها

محقق	منبع/مواد خام	فرآیند	شرایط	درصد بازیابی/ملاحظات
Yoshinaga et al.(1986)	محلول سنتزی، آب زمین گرمایی (Li 10 mg/L)	ترسیب	pH ۱۲/۵ برای Al: ۵۰-۱۰۰۰ mg/L	۷۰٪ Li
Um and Hirato (2012)	آب دریا (Li ۰/۱۸ - ۰/۲ mg/L)	ترسیب دو مرحله‌ای	pH مرحله اول: ۱۲/۵-۱۱/۵: مرحله دوم: Na ₂ CO ₃ در دمای ۱۰۰ °C	بازیابی لیتیم کربنات خالص
An et al.(2012)	دریاچه نمکی Uyuni بولیوی (Mg ۱۸ - ۱۵ g/L) (Li ۰/۹ - ۰/۷ g/L)	دو مرحله ترسیب با آهک و اگزالات سدیم	pH مرحله اول: ۱۱/۳: مرحله دوم: اگزالات سدیم، ۸۰-۹۰ °C	ترسیب به صورت Li ₂ CO ₃
Clarke(2013)	آب شور دریاچه آرژانتین	ترسیب (۲/۵L) از حوضچه خورشیدی) با آهک و Na ₂ SO ₄	جداسازی Mg به صورت هیدروکسید و Ca به صورت سولفات	نمک LiCl برای استخراج Li در یک واحد شیمیایی به عنوان خوراک وارد می‌شود
Um and Hirato (2014)	آب دریا ژاپن	ترسیب دو مرحله‌ای با کربنات سدیم توسط Na ₂ CO ₃	۲۵-۹۰ °C دما pH: ۷-۱۴	بازیابی Li ₂ CO ₃

۳. جذب سطحی

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

عامل اساسی در سیستم جذب، جاذب است. برخی جاذب‌ها و مواد تبادل کننده یون، گزینش پذیری زیادی برای یون‌های لیتیم از خود نشان دادند. کنکو و همکارانش ویژگی‌های جذب سطحی لیتیم از ژل آلومینیم - منیزیم را بررسی نمودند و سایت‌ها و منافذ اسیدی ضعیف سطح با قطر ۳۰-۲۰ آنگستروم را به عنوان عوامل اصلی جذب سطحی لیتیم گزارش دادند. بنابراین، عواملی چون سطح تماس و

پایداری جاذب مهم‌ترین عوامل در فرآیند جذب سطحی محسوب می‌شوند. این عوامل به فاز و مورفولوژی جاذب‌ها بستگی دارند. افزایش سطح تماس میان جاذب و محلول، یکی از مواردی است که می‌تواند ظرفیت جذب سطحی مواد جاذب را بهبود بخشد. راهی موثر برای انجام این امر، ایجاد سطح زیاد با درج سایت‌های بیشتری از مواد جاذب لیتیم می‌باشد (Zhou,ZH. Uang,SH ,Qin,W .and Fei,W,2013).

جاذب‌های مختلفی برای بازیابی گزینشی لیتیم از آب دریا و شورآب‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در روش جذب سطحی تبادل‌گرهای یونی معدنی خاصی همچون منگنز اکسید نوع اسپینل گزینش پذیری بسیار بالایی برای لیتیم از آب دریا نشان دادند [10]. روش جذب برای بازیابی لیتیم از آب دریا روش نسبتاً جذابی است زیرا مواد خاصی مانند اکسید منگنز از نوع اسپینل، تمایل بسیار زیادی به سمت تنها، لیتیم نشان می‌دهند. با این حال، این روش زمان بسیار طولانی را برای جداسازی لیتیم از آب دریا لازم دارد و بازده استخراج کم است. علاوه بر این یک مرحله تصفیه نیز لازم دارد که مقرون به صرفه نمی‌باشد. در جدول ۲ نمونه‌هایی از جداسازی لیتیم از شورابه‌ها توسط جاذب‌های مختلف آورده شده است (Meshram P, Pandey B.D and , Mankhand ,T.R.,2014 ;Swain,B,2017).

محقق (سال)	منبع/مواد خام	جاذب به کار رفته	شرایط	حداکثر بازیابی جاذب
Chitikar et al. (2001)	آب دریا	$H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$	جاذب: ۲۰۰ میلی‌گرم، آب دریا: ۵۰ لیتر، ۴ هفته: دفع به وسیله HCl ۰/۵ مولار، ۱ روز، $30.15^{\circ}C$ روز	جاذب ۴۰ mg Li/g
Umeno et al. (2002)	آب دریا (Li 10 mg/L)	اکسید منگنز نوع اسپینل	$30.15^{\circ}C$ روز	جذب لیتیم: جاذب ۱۰/۶ mg Li/g
Yoshizuka et al. (2006)	آب دریا (Li ۱۵ mg/L)	λ - MnO_2 (دانه ای)	۱۵۰ روز	بازیابی ۲۴۶ گرم LiCl در ۷۹۱ گرم نمک ته نشین شده
Chung et al (2004, 2008)	آب دریا مصنوعی pH ۸/۰۱ و Li ۰/۲ mg/L	غریبال یونی نوع اکسید منگنز اسپینل‌های: $HMg_{0.5}Mn_{1.5}O_4(I)$ $HZn_{0.5}Mn_{1.5}O_4(II)$	جذب سطحی در HCl ۰/۴ مولار، ۵ روز	جذب سطحی: ۸۸٪ Li، جاذب I و ۸۹٪ Li با جاذب II. ظرفیت جذب تعادلی: و ۳۰/۳ mg/g(I) ۳۳/۱ mg/g(II)
Wajima et al (2012)	آب دریا (Li 1 mmol/L)	HMn_2O_4	$24.60^{\circ}C$ ساعت	جاذب ۱/۵۳ mmol/g
Chitikar et al (2013)	آب شور (دریاچه، بولیوی)	$Li_mMg_xMn^yMn_zO_4$ $0 < X \leq 0.5$	۲۴ ساعت، pH ۶/۵	جاذب ۲۳-۲۵ mg/g

Li :۳۴	۳۰ °C، ۱۰ روز	رسوب سطحی حاصل از خوردگی Al	آب دریا (۰/۱۹۲Li) (mg/L)	Takeuchi (1980)
جذب سطحی : ۰/۶ mg/g ۰/۹	pH ۵/۸	هیدرات آلومینیوم LiOH =نسبت ۲ مولار	آب تلخ دریاچه نمک	Dong et al (2007)
جاذب ۱۲۳ mg/g	۳۰ °C، pH ۹	Al(OH) ₃	آب تلخ مصر (۵/۵، ۱۹/۵) (mg/L ۸/۸)	Hawash et al (2010)
نارقیق توسط اسید جذب شده و به وسیله سدیم کربنات رسوب داده می شود	محلول LiCl - Li :۱ (۲۰ مرتبه تغلیظ شده) با تبخیر خورشیدی	هیدرات آلومینیوم	آب شور (دریاچه Hombre Muerto آرژانتین)	Clarke (2013)
سنتری ۳۹/۴۳ mg/g:TiO ₂	جاذب: قطر لوله ۵۰ nm- ۷۰ طول ۱-۲ میکرومتر: دفع توسط ۰/۵ HCl مولار، ۲۴ ساعت، و خشک شدن در دمای ۱۲۰ °C، به مدت ۸ ساعت	نانو لوله تیتانیوم	آب دریا و دریاچه های نمک رقیق	Moazeni et al (2015)

۴. استخراج به وسیله حلال آلی

برای استخراج یون لیتیم از دریاچه نمکی که نسبت مولار آن بالا می باشد از ترکیب ماده تری بوتیل فسفات (TBP) به همراه مایع یونی ۱- بوتیل ۳- متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوروفسفات استفاده می گردد که نسبت ترکیبی فاز آلی به آبی در شرایط بهینه ۲ به ۱ می باشد. و pH مناسب برای این واکنش ۵ در نظر گرفته شده است که راندمان استخراج لیتیم را به ۹۳-۹۰٪ رسانیده است. همزمان با این بازده برای لیتیم، بازده استخراج یون منیزیم نیز برابر با ۶/۵۵٪ بوده است. سپس از متمرکز کردن فاز آبی، منیزیم درون محلول ها، محلول قلیایی به منیزیم هیدروکسید تبدیل و به شکل رسوب از محلول جدا شده و در انتها با اضافه کردن سدیم کربنات به محلول آبی لیتیم کربنات استخراج می گردد [11].

۵. تبادل یونی

تبادل یون یک واکنش برگشت پذیر است که در آن یون های یک محلول با یون های دارای بار الکتریکی مشابه موجود روی رزین عویض می گردند. وقتی که رزین یون های قابل تبادل خود را از دست داد نیاز به احیاء دارد. تبادل یونی برای حذف تمام کاتیون ها و آنیون ها از آب استفاده می شود. در حذف کل مواد معدنی، رزین های کاتیونی یون های هیدروژن را با کاتیون ها مبادله می نماید و رزین های آنیونی یون های هیدروکسید را با آنیون ها مبادله می نمایند. روش تبادل یون برای آب های شور یا تلخ که شامل مقادیر زیاد کلسیم و منیزیم می باشد، می تواند استفاده شود مطالعات اولیه نشان دادند که رزین های تبادل یونی آلی گزینش پذیری پایین تری برای یون های لیتیم نمایش می دهند. با این وجود، ثابت شده است که ته نشین سازی به دنبال تبادل یونی می تواند برای جداسازی و بازیابی لیتیم از یک محلول ترکیبی کلرید های کلسیم و منیزیم موثر واقع شود. تا به حال رزین دووکس برای تبادل گزینشی H⁺ با کاتیون های موجود در آب دریا K⁺، Na⁺، Li⁺ و Mg²⁺ مورد استفاده قرار گرفته و پژوهش هایی با استفاده از رزین های تبادل کاتیونی سولفانان و رزین های آغشته به حلال مناسب برای استخراج یون لیتیم انجام شده است.

نتیجه گیری

لیتیم فلزی با ارزش، با کاربردهای صنعتی بسیار فراوان می‌باشد. ذخایر این عنصر به دو صورت زیرزمینی و محلول در آب یافت می‌شود. هرچند که مطالعات زمین شناسی بر امکان تشکیل ذخایر و پتانسیل‌های غنی از لیتیم در داخل کشور تاکید داشته، لیکن به دلیل عدم درک صحیح از اهمیت این فلز استراتژیک و ضعف جدی در انجام مطالعات اکتشافی و بهره‌برداری، معادن فعال در زمینه استحصال لیتیم در سطح کشور وجود ندارد. با این حال حضور شورابه‌های وسیع و گسترده در سطح کشور و همجوار بودن ایران با آب‌های آزاد، دریای خزر و خلیج فارس، تمامی نگرانی‌ها بابت تامین مواد اولیه برای استحصال این ماده با ارزش مرتفع می‌گردد. در این زمینه می‌توان علاوه بر موارد یاد شده به برخی دیگر از منابع آبی شامل: دریاچه نمک طشک، هامون و تالاب‌های گاوخونی، تالاب آلاگل و ... با محتوای لیتیم اشاره نمود. بنابراین به نظر می‌رسد با توجه به برخورداری کشور از منابع اولیه تامین لیتیم از یک سو و نیاز روز افزون داخلی و خارجی به تامین این عنصر استراتژیک از سوی دیگر، شرایط برای یک سرمایه گذاری موفق و بلند مدت مهیا باشد. در حال حاضر با توجه به وجود شورابه‌های طبیعی حاوی لیتیم و آب‌های بی انتهای دریاچه‌های جنوب و شمال کشور، انتظار می‌رود تا با عملیاتی کردن این منابع بتوان بخش عمده‌ای از نیاز داخلی کشور را تامین نمود.

منابع و مراجع

1. Shaofang Hu, Ying Sun, Min Pu, Rongping Yun, Xu Xiang, T. (2019), "Determination of boundary conditions for highly efficient separation of magnesium and lithium from salt lake brine by reaction-coupled separation technology, Separation and Purification Technology. journal homepage: www.elsevier.com/locate/seppur
2. Ober, S.A., minerals Yearbook. (2007).Lithium.2007 U.S.A Geological survey.
3. Kogel J.E " Industried minerals & rocks :commodities markets, and uses".(2006).Littleton, cdo: Society for mining, metallogy, Exploration .p 599.
4. Mcketta J.J " Encyclo pedia of chemical processing and design"(2007) 28 ,Lactic acid to magnesium supply _demand Relation ships.
5. Brian W.J .Lithium (2013): Available from: [http:// minerals usgs .gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs.lithi.pdf](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs.lithi.pdf)
6. Schwochau K., (1984) . "Extraction of Metals from Sea Water"., Institute of Chemistry, Nuclear Research Centre (KFA) D-5170 Jillich, FRG, Springer.pp 93-97.
7. Tallmadge J.A , Sdornon H.J "Minerals from sea salt Industrial and Engineering Chemistry "(1964) 56 (7).
8. Christensen J.J , Smith H.G , " Office of saline water research and Development, progress Report", (1967).supt. of Documents, Washington , D.C.
9. Ahmadzadeh Tofighy M., and Mohammadi T., "Application of Taguchi experimental design in optimization of desalination using purified carbon nanotubes as adsorbent" (2012) Materials Research Bulletin, 47, 2389- 2395.
10. Meshram P, Pandey B.D and , Mankhand ,T.R "Extraction of litium from primary and secondary sources by pre-treatment,leaching and separation :A comprehensive review" (2014) . pp192-208.
11. Chenglong Shi,Dongping Duan ,Yongzhong Jia,Yan Jing."A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributyl phosphate for litium ion extraction" (2014).