

مروری بر استخراج لیتیم از مینرال‌های آن – مطالعه موردی: استخراج لیتیم از کنسانتره اسپودیومن به روش تشویه سولفاتی در شرایط آسیاکاری

نادرستوده^{۱،۲*}، عطالله نصرتی^{۲+}، نیکلاس ج. ولهام^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۱/۱۲، ش ص: ۹۰-۷۵، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۰۶/۱۰)

چکیده

با توجه به ویژگی‌های شاخص فلز لیتیم، مطالعات و پژوهش‌های زیادی در سال‌های گذشته در رابطه با فراوری و استخراج لیتیم از شورابه‌ها و منابع پگماتیستی آن انجام شده است. لپیدولیت، اسپودیومن، پتالیت و زینوالدیت از جمله معروف‌ترین و مهم‌ترین مینرال لیتیم هستند که از میان آن‌ها اسپودیومن، فراوان‌ترین مینرال پگماتیستی لیتیم به شمار می‌رود. رشد روز افزون تقاضا برای باتری‌های لیتیمی در سال‌های اخیر منجر به افزایش تولید لیتیم شده است. این مقاله بخشی از پژوهشی در رابطه با فراوری کانی‌های لیتیم است که در برنامه فرصت مطالعاتی در دانشگاه ادیت کاون (استرالیا) انجام شده است. در این مقاله ابتدا، روش‌های گوناگون استخراج و فراوری لیتیم از مینرال‌های آن مورد بررسی قرار می‌گیرد. در ادامه برخی از نتایج فرآیند تشویه سولفاتی کنسانتره اسپودیومن با سولفات سدیم در شرایط آسیاکاری مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد تشویه در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد برای مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری سولفات سدیم-اسپودیومن، منجر به تشکیل فاز سولفات سدیم لیتیم (LiNaSO_4) قابل حل در آب می‌شود. در کنسانتره اسپودیومن ۵ ساعت آسیاکاری، تغییر فاز آلفا به بتا اسپودیومن در دمای کمتری نسبت به نمونه بدون آسیاکاری رخ می‌دهد. نتایج نشان داد، آسیاکاری نقش موثری در واکنش‌های مرحله تشویه در مخلوط سولفات سدیم-اسپودیومن دارد. محصولات کلسین بدست آمده از تشویه مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری در آب داغ قابل حل بوده و استفاده از آب داغ به عنوان عامل لیچینگ، مزایای زیادی دارد. میزان انحلال لیتیم در این پژوهش برای مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به ۹۳٪ رسید.

واژه‌های کلیدی: آسیاکاری، سولفات سدیم، کنسانتره اسپودیومن، لیچینگ، مینرال‌های لیتیم.

^۱ - دانشیار - گروه مهندسی مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۲ - گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه ادیت کاون، پرت، استرالیا

^۳ - مرکز متالورژی ولهام، ساوت لیک، استرالیا

*-نویسنده مسئول مقاله: nsetoudeh@yu.ac.ir

+ - شادروان دکتر عطالله نصرتی بدلیل بیماری سرطان در خرداد ماه ۱۳۹۸ درگذشت. سایر نویسندگان این مقاله را به ایشان تقدیم می‌کنند.

پیشگفتار

لیتیم سبک‌ترین و فعال‌ترین فلزی است که در طبیعت وجود دارد. از نظر فراوانی در پوسته زمین، لیتیم در جایگاه بیست و پنجم قرار دارد. [۱-۳]. از جمله مهمترین منابع و ذخایر لیتیم در طبیعت، رسوبهای دریاچه‌های نمک (شورابه‌ها) چشمه‌های معدنی و پگماتیت‌ها را می‌توان نام برد [۱-۴]. به طور کلی منابع اصلی استخراج لیتیم در دنیا به سه شکل کلی وجود دارند که به ترتیب فراوانی شامل ذخایر شورابه‌ای، ذخایر موجود در پگماتیت‌ها (شامل مینرال‌های اسپودیومن، لپیدولیت، پتالیت و ...) و ذخایر هکتوریت و جاداریت می‌شوند [۱-۴]. منابع شورابه‌ای اصلی‌ترین منبع استخراج لیتیم در دنیا در حال حاضر مطرح هستند. این منابع عمدتاً به سه شکل دریاچه‌های نمک، منابع زمین‌گرمایی (ژئوترمال) و شورابه‌های میداین نفتی هستند [۲،۴]. شیلی، بولیوی و آرژانتین از جمله کشورهای هستند که بیشترین منابع و ذخایر لیتیم را به صورت شورابه در دریاچه‌های نمک دارند و پس از آنها چین (فلات تبت) و آمریکا از جمله تولیدکنندگان لیتیم از منابع شورابه‌ای هستند [۱،۲،۴]. کشورهای افغانستان، ایران، مکزیک، مغولستان و کشورهای منطقه آسیای میانه و شمال آفریقا از دیگر مناطق دارای پتانسیل تولید لیتیم از منابع شورابه‌های به شمار می‌روند [۴]. در کشور ایران نیز شورابه‌ها و مناطقی که حاوی لیتیم هستند و فرآیند استخراج از آنها می‌تواند مناسب باشد، مورد بررسی قرار گرفته است. اما اغلب شورابه‌های موجود در کشور دارای غلظت لیتیم کم و در مقابل مقدار غلظت منیزم آنها بیشتر است [۴].

از دیگر منابع تامین‌کننده لیتیم در جهان می‌توان به آب دریاها اشاره کرد. با آنکه میزان غلظت نمک‌های فلزاتی مانند سدیم، کلسیم و یا منیزیم در آب دریا بسیار زیاد است، اما مقدار غلظت لیتیم در آب دریا نسبتاً کم (حدود ppm ۰/۱۷) است [۲]. نسبت بالای منیزیم به لیتیم در آب دریا و از طرفی میزان کم غلظت لیتیم در آب دریا، استخراج لیتیم از آب دریا را با مشکلاتی مواجه می‌کند [۱-۲]. فراوان‌ترین مینرال‌ها و سنگهای دارای لیتیم، پگماتیت‌ها هستند که شامل مینرال‌هایی از جمله اسپودیومن و پتالیت و سایر مینرال‌های لیتیم از جمله لپیدولیت می‌شوند. از جمله معروفترین مینرال‌های لیتیم می‌توان به اسپودیومن، لپیدولیت، پتالیت، آمبلیگونیت و اوکریپتیت اشاره

کرد [۱،۲،۵]. زینوالدیت فرم ناخالص لپیدولیت است که مقدار زیادی ناخالصی آهن به صورت FeO (تا ۱۱/۵ درصد ناخالصی آهن بصورت اکسید دارد) و تا حدود ۳/۲٪ اکسید منگنز دارد [۲].

اسپودیومن - معروفترین مینرال پگماتی لیتیم

از میان مینرال‌های لیتیم، اسپودیومن با سختی موس ۷-۶/۵ و دانسیته ۳/۳-۳/۲۳، یکی از معروفترین کانی‌های پگماتی لیتیم است [۶]. اسپودیومن با فرمول شیمیایی تقریبی $(LiAlSi_2O_6)$ یک ترکیب سیلیکاتی تک زنجیره‌ای متعلق به گروه پیروکسین‌ها است [۵]. فرمول شیمیایی اسپودیومن شباهت زیادی به پتالیت (با فرمول شیمیایی $LiAlSi_4O_{10}$)، یکی دیگر از کانی‌های معروف لیتیم، دارد. اسپودیومن خالص بر اساس ترکیب شیمیایی آن در حدود ۸٪ وزنی لیتیم به صورت اکسید (Li_2O) دارد اما منابع معدنی آن معمولاً در حدود ۱-۳٪ اکسید لیتیم دارند. اسپودیومن موجود در پگماتیت‌ها دارای ناخالصی‌هایی از جمله کوارتز، آلبیت، میکروسلین (فلدسپار قلیایی غنی از پتاسیم) و موسکویت به صورت مینرال‌های گانگ دارد [۷-۹]. یکی از بزرگترین معادن تولیدکننده لیتیم در جهان، معدن گرین بوشز (Greenbushes) در کشور استرالیا است [۱].

اسپودیومن دارای سه نوع پلی‌مرفی است. حالت پایدار آن در طبیعت، ساختار مونوکلینیک (اسپودیومن آلفا) است در دمای بالا (۱۱۰۰-۸۰۰ درجه سانتیگراد)، اسپودیومن بتا با ساختار تتراگونال متبلور می‌شود. ساختار هگزائگونال، حالت دیگر آن در دمای بالا است که از ساختار کوارتز مشتق شده و به نام اسپودیومن گاما معروف است [۷-۹]. ساختار اسپودیومن گاما یک فاز شبه پایدار است و هنگامیکه حالت آلفا در محدوده دمایی ۷۰۰-۹۰۰ درجه سانتیگراد حرارت داده شود، این ساختار مشاهده می‌شود در حالیکه در اثر گرمایش در دماهای بالاتر، اسپودیومن بتا متبلور خواهد شد [۷-۱۲]. در برخی از مراجع نیز اشاره شده که در اثر حرارت دهی حالت آمرف اسپودیومن، فاز شبه پایدار گاما در محدوده دمایی ۸۰۰ درجه سانتیگراد آشکار می‌شود. سپس با انجام گرمایش در دماهای بالاتر ۹۰۰ و ۱۰۵۰ درجه سانتیگراد، فاز اسپودیومن بتا بوجود می‌آید [۸].

شود. از جمله مشکلات روش اسیدی به خصوص برای کانی‌هایی مانند لپیدولیت، پتالیت و زینوالدیت می‌توان به غلظت بالای اسید مصرفی، پیچیده بودن فرآیند و مراحل پیچیده خالص‌سازی اشاره کرد [۱-۳]. البته یکی دیگر از مشکلات اساسی روش اسید سولفوریک به خصوص برای مینرال اسپودیومن، انجام فرآیند حرارتی در دمای بالا برای تبدیل اسپودیومن آلفا به حالت بتا است. از روشهای لیچینگ اسیدی (اسید سولفوریک و اسید کلریدریک) که بطور مستقیم لیتیم را از مینرالهای پگماتیته کلسینه شده جدا کند، نیز استفاده می‌شود. اما مصرف بسیار زیاد اسید (تا حدود ۱۰ برابر مقدار استوکیومتری) و انجام واکنشهای انحلال در اسید در دمای بالا (بعنوان مثال دمای ۹۰ درجه سانتیگراد برای واکنش اسید کلریدریک با اسپودیومن بتا) از جمله مشکلات این روشها است. بعبارت دیگر علاوه بر مصرف زیاد مواد شیمیایی و لزوم مدیریت آنها، مصرف انرژی نیز در این روشها مشکل ساز خواهد بود [۱-۴].

روش دیگری که برای کنسانتره‌های اسپودیومن و لپیدولیت معرفی شده، روش قلیایی است. در این روش کنسانتره خرد شده با سنگ آهک (CaCO_3) در محدوده دمایی ۱۰۵۰-۸۲۵ درجه سانتیگراد حرارت داده سپس کلسین بدست آمده خرد و آسیا می‌شود. در مرحله بعد این محصول در آب فرآوری می‌شود تا هیدروکسید لیتیم بدست آید. سپس هیدروکسید لیتیم در اثر واکنش با اسید کلریدریک به کلرید لیتیم تبدیل می‌شود. میزان بازدهی لیتیم در این روش ۹۰-۸۵٪ گزارش شده است [۱۳، ۲]. پژوهشهایی نیز در سالهای گذشته در رابطه با استخراج لیتیم و تولید ترکیبات لیتیم از مینرالهای لپیدولیت و اسپودیومن (فرم بتا) به روش کلریناسیون انجام شده است [۱۴-۱۵].

روش‌های تشویه سولفاتی و بدنبال آن لیچینگ کلسین تولیدی در آب برای کانی‌های لپیدولیت استفاده شده است [۱۶]. در این روش از نمک‌های سولفاتی مانند سولفات سدیم، سولفات پتاسیم و یا مخلوط آنها (با نسبت‌های گوناگون) استفاده می‌شود. گزارشهایی نیز در رابطه با استفاده از سولفیدسدیم [۱۷] و تشویه با مخلوط سولفات سدیم/سولفات کلسیم برای مینرال لپیدولیت ارایه شده است [۱۸]. دمای فرآیند تشویه سولفاتی بسته به نوع نمک مورد استفاده و مشخصات مینرالوژیکی کانه مصرفی متفاوت

اسپودیومن آلفا یک ترکیب شیمیایی مقاوم در برابر مواد شیمیایی است و تنها در حالتی واکنش پذیری آن افزایش می‌یابد که ذراتش بسیار ریز باشند و یا اینکه عملیات در شرایط فشار زیاد انجام شود [۷]. به همین دلیل در بیشتر فرآیندهای استخراج لیتیم از مینرال اسپودیومن، دراوین گام فرآیند گرماگیر کلسینه کردن در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای تبدیل اسپودیومن آلفا به بتا انجام می‌شود. در هنگام عملیات کلسینه کردن اسپودیومن، ساختار آلفا با ساختار بلوری مونوکلینیک و با دانسیته ۳/۱۵ به فاز بتا با ساختار بلوری تراگونال و با دانسیته ۲/۴ که تراکم کمتری دارد، تبدیل می‌شود. این دگرگونی فاز شامل افزایش حجمی در حدود ۳۰٪ است که باعث تشکیل اسپودیومن بتا با ساختاری متخلخل همراه با افزایش مساحت سطحی می‌شود [۷-۸، ۵]. این موارد علت اصلی افزایش واکنش پذیری اسپودیومن بتا در مقایسه با اسپودیومن آلفا است.

روش‌های فراوری لیتیم از مینرال‌ها و منابع پگماتیته

پس از انجام فرآیندهای مقدماتی از جمله خردایش، آسیاکاری، فرآیندهای جداسازی و تغلیظ (از جمله فلوتاسیون)، کنسانتره لیتیم با عیار مناسب بدست می‌آید. در مورد کنسانتره اسپودیومن به یک فرآیند حرارتی مقدماتی نیاز است تا تغییر فاز اسپودیومن آلفا به بتا رخ دهد. این مورد منجر به افزایش واکنش پذیری اسپودیومن می‌شود [۵، ۳، ۲]. با توجه به ترکیب شیمیایی سیلیکاتی اکثر مینرال‌های لیتیم، بایستی از یک ترکیب شیمیایی برای شکستن ساختار آنها و به محلول درآوردن لیتیم محتوی استفاده نمود. در این رابطه از اسیدها و نمک‌های قلیایی می‌توان استفاده نمود. یکی از معروفترین فرآیندهای استخراج لیتیم از کانی‌های آن، روش اسیدسولفوریک (روش هضم با اسید) است. در این روش، ابتدا با یک عملیات حرارتی مقدماتی در محدوده دمایی ۱۱۰۰-۱۰۷۰ درجه سانتیگراد، ساختار اسپودیومن آلفا به حالت بتا تبدیل می‌شود. سپس کلسین بدست آمده با اسیدسولفوریک در دمای ۲۵۰ درجه سانتیگراد تشویه شده و در نهایت فرآیند لیچینگ محصول نهایی در آب انجام می‌شود [۵، ۳، ۲]. پس از انجام فرآیند لیچینگ و خالص‌سازی، در مرحله بعد با افزودن کربنات سدیم و تنظیم pH محلول، کربنات لیتیم بدست می‌آید که پس از خالص‌سازی از محلول جدا می‌شود.

پژوهشهای زیادی در سالهای گذشته در رابطه با فرآیندهای فعالسازی مکانیکی و آسیاکاری پراورزی با تاکید بر نقش آنها در فرآیندهای احیا کربوترمیک، احیامتالوترمیک و یا سنتز مواد انجام شده است [۲۶-۳۰]. مطالعاتی در سالهای اخیر در مورد تاثیر فعالسازی مکانیکی بر کنسانتره لپیدولیت به منظور بهبود راکتیویته لپیدولیت در واکنشهای هضم با اسیدسولفوریک انجام شده است [۳۲-۳۱]. عوامل اساسی موثر بر مرحله لیچینگ و بدنال آن مراحل خاص سازی برای بازیابی لیتیم از نمونه های لپیدولیت فعالسازی شده نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۳۱]. پژوهشی نیز در سالهای گذشته در رابطه با تاثیر آسیاکاری مکانیکی و فرآیند فعالسازی مکانیکی در رابطه با کانی اسپودیومن انجام شده است [۹]. با این حال هنوز ابهامات زیادی در رابطه با تاثیر فرآیند آسیاکاری مکانیکی بر تغییرات ساختاری مینرال اسپودیومن و تاثیر این تغییرات ساختاری بر فرآیند تشویه با سولفات سدیم وجود دارد.

با توجه به نکات فوق و کمبود اطلاعات پژوهشی در مورد تاثیر فرآیند فعالسازی مکانیکی بر مینرال ها و کنسانتره های لیتیم، یک برنامه پژوهشی در سال ۱۳۹۵ در این رابطه تعریف شد. بخشی از کارهای مقدماتی این برنامه در ایران و بخش اصلی کارهای مطالعاتی و آزمایشگاهی در کشور استرالیا، دانشگاه ادیت کاون (Edith Cowan University) انجام شد. در این راستا، سولفات سدیم بعنوان نمک مورد مصرف در مرحله تشویه انتخاب شد. فرآیند آسیاکاری مکانیکی برای مخلوط های لپیدولیت-سولفات سدیم، اسپودیومن-سولفات سدیم و پتالیت-سولفات سدیم انجام شد. متغیرهای آسیاکاری بر اساس مدل دستگاه و آزمونهای مقدماتی انتخاب شدند. سپس با بررسی دقیق تغییرات فازها در مخلوطهای تشویه شده، آزمونهای لیچینگ در آب انجام و در نهایت شرایط استخراج لیتیم از این کنسانتره ها مورد بررسی قرار گرفت [۲۵]. بخشی از نتایج پژوهش دوره فرصت مطالعاتی که مرتبط با مخلوط اسپودیومن-سولفات سدیم است، در این مقاله ارائه خواهد شد.

مواد و روشها

پس از تهیه کنسانتره اسپودیومن، آزمونهای مقدماتی برای مشخص شدن ترکیب شیمیایی، نوع فازها، عیار کنسانتره، میزان مواد فرار و سایر مشخصات کنسانتره اسپودیومن در دانشگاه ادیت کاون (استرالیای غربی-پرت) انجام شد. جدول (۱) ترکیب شیمیایی نمونه کنسانتره

است بطوریکه در مراجع به دماهای ۸۵۰، ۸۸۰ و یا ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد اشاره شده است [۱۹، ۱۸، ۱۶، ۲۰].

علاوه بر روشهای اشاره شده برای استخراج لیتیم از مینرال های معروف آن (لپیدولیت، اسپودیومن، پتالیت و زینوالدیت)، پژوهشها و مطالعاتی نیز در رابطه با استفاده از سایر ترکیبات شیمیایی برای استخراج لیتیم از این مینرال ها انجام شده است. بعنوان مثال پژوهشی در رابطه با روش تشویه با سولفات آهن (با و یا بدون افزودن آهک) و بدنال آن لیچینگ با آب برای استخراج لیتیم از مینرال لپیدولیت در سال ۲۰۱۴ انجام شده است [۲۰]. فرآیند استخراج لیتیم از مینرال لپیدولیت با استفاده از مخلوط (FeS-CaO) در محدوده دمایی ۷۰۰-۸۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱/۵ ساعت برای تبدیل لیتیم محتوی مینرال به فرم قابل حل در آب نیز در سال ۲۰۱۵ انجام شده است [۲۱]. پژوهشهایی نیز در رابطه با استخراج لیتیم از مینرال اسپودیومن با استفاده از اسید هیدروفلوئوریک انجام شده است. در این پژوهشها، ابتدا با گرمایش اسپودیومن الف در دمای ۱۱۰۰ درجه سانتیگراد برای انجام دگرگونی فاز آلفا به بتا انجام و پس از آن فرآیند لیچینگ با اسید HF انجام شد [۲۲-۲۳]. لپیدولیت، پتالیت و زینوالدیت که از جمله مینرالهای مهم پگماتیتهای لیتیم به شمار می روند، مشکل خاصی در رابطه با دگرگونی فاز ندارند. اما مسئله دگرگونی فاز در مورد مینرال اسپودیومن بسیار مهم است. پژوهشهایی در رابطه با استخراج لیتیم از کانی اسپودیومن مبتنی بر امکان حذف فرآیند گرمای دگرگونی آلفا به بتا در رابطه با اسپودیومن در سالهای گذشته انجام شده است [۲۲-۲۵، ۲۰].

اهداف اساسی این پژوهش

اگرچه پژوهشهایی در سالهای گذشته در رابطه با تشویه لپیدولیت با برخی از نمکها منتشر شده است [۱۶-۲۱]؛ اما هنوز ابهامات زیادی در این رابطه وجود دارد. از سوی دیگر، سوابق پژوهشی زیادی در رابطه با استفاده از سولفات سدیم برای سایر مینرال های لیتیم از جمله اسپودیومن در دسترس نیست. دما/زمان فرآیند تشویه سولفاتی بستگی به ترکیب شیمیایی مینرال مورد استفاده دارد. روشن است که ترکیب شیمیایی مینرال و برخی از ناخالصیها تاثیر زیادی بر دما/زمان مرحله تشویه و همچنین ترکیب شیمیایی و نوع فازهای نهایی در کلسین تولیدی دارد.

پس از پایان گرمایش همدمای برای مخلوط های ۵ ساعت آسیاکاری اسپودیومن-سولفات سدیم ، کلسین بدست آمده در محفظه های مخصوص برای آزمونهای بعدی نگه داری شد. آزمونهای لیچینگ با آب داغ برای کلسین های بدست آمده از آزمونهای حرارتی همدمای با یک دستگاه آزمایشگاهی لیچینگ انجام شد. آزمون لیچینگ برای تمام نمونه ها با آب یونیزه شده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، زمان یک ساعت، دانسیته پالپ ۴۰ گرم در لیتر توسط یک همزن مغناطیسی با سرعت تقریبی ۵۵۰ rpm انجام شد. پس از پایان هر آزمون لیچینگ و فیلتر کردن مخلوط، با استفاده از دستگاه سانتریفوژ ذرات ریز جامد از محلول جدا شدند. جامد باقی مانده در یک آون آزمایشگاهی در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت خشک شد. مقدار لیتیم محتوی محلول لیچ توسط دستگاه MP-AES مدل (Agilent Technologies 4200) با استفاده از محلول های استاندارد لیتیم اندازه گیری شد. تغییرات فازها برای نمونه های پس از آسیاکاری، نمونه های پس از تشویه همچنین باقی مانده های جامد پس از لیچینگ با استفاده از روش پراش اشعه ایکس (XRD) با تابش کبالت مطالعه شد.

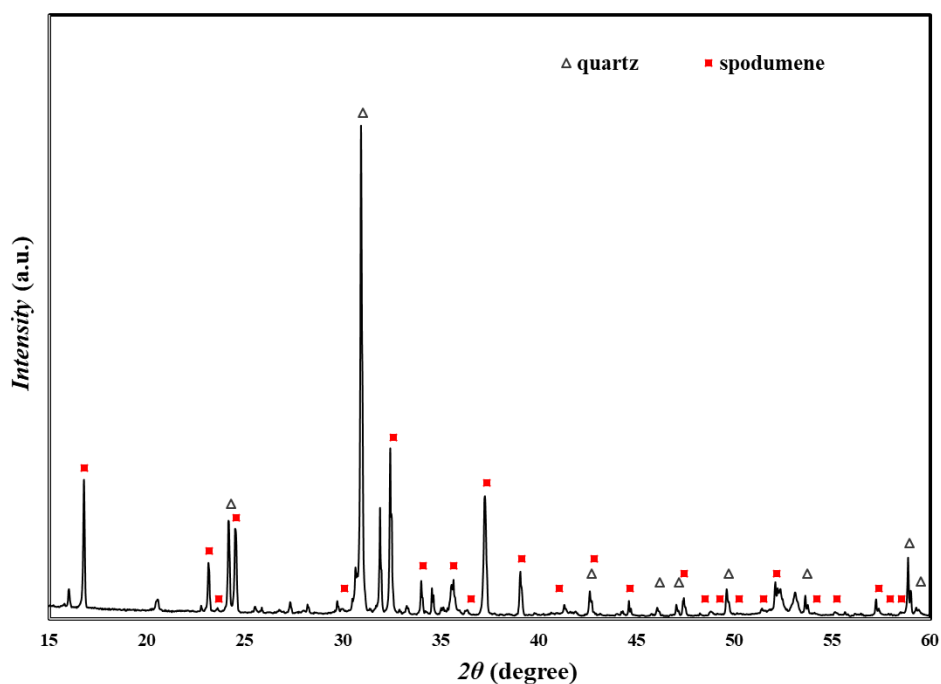
نتایج

بر اساس آزمون ها و نتایج مقدماتی، زمان پنج ساعت آسیاکاری برای نمونه های کنسانتره اسپودیومن و مخلوط اسپودیومن-سولفات سدیم انتخاب شد. شکل (۲) نتایج الگوی اشعه ایکس برای کنسانتره اسپودیومن پس از آسیاکاری و نمونه های کنسانتره اسپودیومن ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش همدمای در اتمسفر هوا را نشان می دهد.

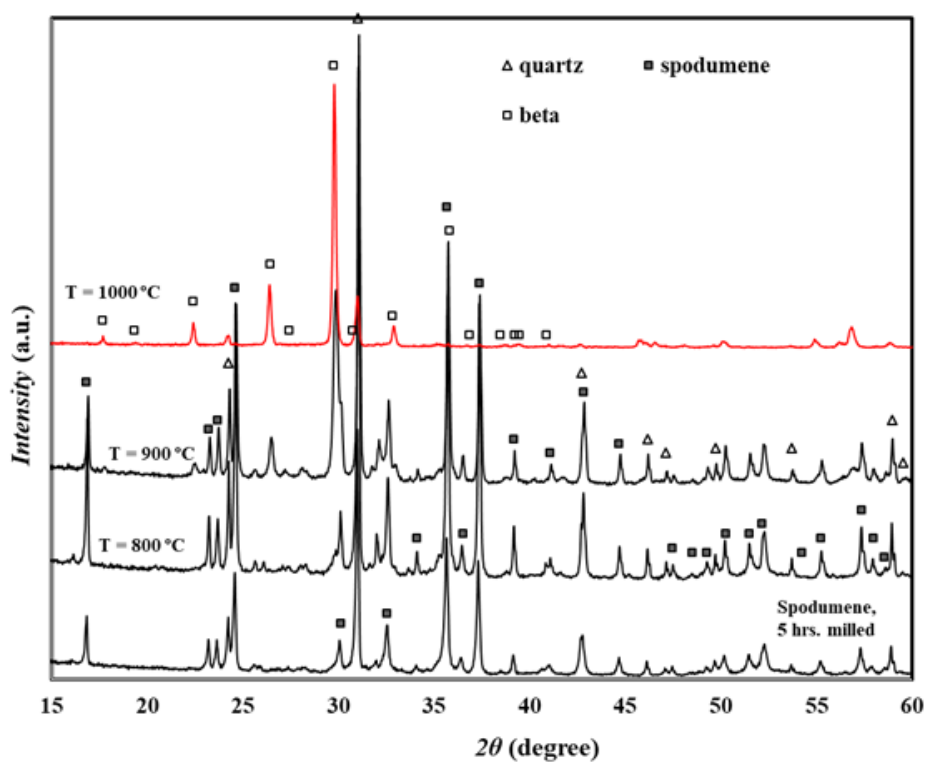
اسپودیومن مورد مصرف را نشان می دهد. نمونه کنسانتره اسپودیومن مصرفی حاوی ۲/۶۳ درصد لیتیم (۵/۶۶ درصد اکسیدلیتیم Li_2O) بود. با توجه به فرمول شیمیایی اسپودیومن خالص و مقدار درصد اکسیدلیتیم موجود در آنالیز شیمیایی کنسانتره (جدول ۱)، کنسانتره مصرفی حدود ۷۱٪ فاز اسپودیومن داشت. آنالیز XRD (شکل ۱) نشان می دهد کنسانتره اسپودیومن ساختار مونوکلینیک، به فرم آلفا دارد (JCPDS 33-0786) و فاز کوارتز (JCPDS 87-2096) مهمترین مینرال گانگ همراه کنسانتره است. البته برخی از پیکههایی که در شکل (۱) علامتگذاری نشده، عمدتاً مرتبط به ناخالصی های جزئی همراه کنسانتره اسپودیومن (از جمله آپاتیت) هستند. نتایج آنالیز (TGA) در اتمسفر هوا نشان داد مقدار کاهش جرم کنسانتره اسپودیومن تا دمای ۹۵۰ درجه سانتیگراد در حدود ۰/۴٪ است که این میزان کاهش جرم تطابق خوبی با مقدار L.O.I بدست آمده در آنالیز شیمیایی کنسانتره اسپودیومن (جدول ۱) دارد. مخلوط هایی از کنسانتره اسپودیومن-سولفات سدیم با نسبت های جرمی یک به نیم بر اساس آزمایشهای مقدماتی تهیه و فرآیند آسیاکاری مکانیکی به مدت پنج ساعت توسط آسیای سیاره ای (PMQW series Planetary Ball Mill) در آزمایشگاه مهندسی شیمی دانشگاه ادیت کاون انجام شد. بر اساس آزمونهای مقدماتی، زمان پنج ساعت آسیاکاری برای کلیه مخلوط های مورد نظر انتخاب شد. فرآیند آسیاکاری با سرعت ۶۰۰ دور ، نسبت گلوله به پودر ۲۰ به یک با گلوله های زیرکونیایی با قطر تقریبی ۲۰mm در اتمسفر هوا در محفظه های زیرکونیایی انجام شد. آزمونهای آسیاکاری نیز با همین شرایط برای نمونه های کنسانتره اسپودیومن انجام شد. آزمونهای گرمایش همدمای برای مخلوط های آسیاکاری در بازه دمایی ۸۰۰-۱۰۰۰ درجه سانتیگراد به مدت یک ساعت در اتمسفر هوا در یک کوره مافلی انجام شد.

جدول ۱- آنالیز شیمیایی (%wt) ترکیبات موجود در کنسانتره اسپودیومن

Al_2O_3	BaO	CaO	Cr_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Li_2O	MgO
23.06	<0.01	0.47	0.01	1.06	0.75	5.66	0.28
MnO	Na_2O	P_2O_5	SO_3	SiO_2	SrO	TiO_2	L.O.I
0.07	0.73	0.28	0.01	66.94	<0.01	0.07	0.61



شکل ۱- آنالیز XRD کنسانتره اسپودیومن به همراه مشخصات فازهای اصلی موجود در کنسانتره



شکل ۲- نتایج الگوی پراش اشعه ایکس کنسانتره اسپودیومن پس از پنج ساعت آسیاکاری و کنسانتره ۵ ساعت آسیاکاری پس از گرمایش در دماهای گوناگون در اتمسفر هوا

سولفات سدیم استخراج کرد، یک مرحله اضافی واکنش گرماگیر در فرآیند استخراج لیتیم از این مینرال حذف خواهد شد.

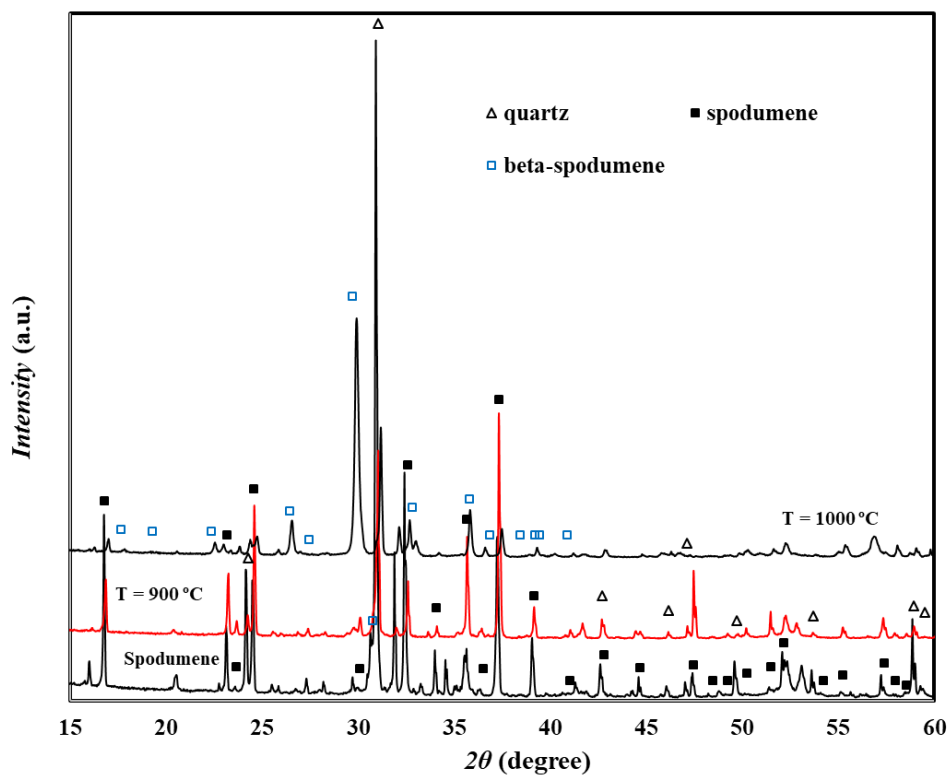
با توجه به نکات بالا، مخلوط های اسپودیومن-سولفات سدیم انتخاب و فرآیندهای آسیاکاری برای آنها انجام شد. بر اساس نتایج آزمایشهای مقدماتی، مقدار لیتیم در محلولهای لیچ بدست آمده از کلسین مخلوط های بدون آسیاکاری حتی در دماهای گرمایش 1000°C ، بسیار ناچیز بود [۲۵]. البته در اثر تشویه در دماهای بالاتر از 800°C ، مخلوط مواد به جداره داخلی بوته سرامیکی چسبیده و جدا کردن آنها عملاً غیر ممکن بود. با توجه به دمای ذوب سولفات سدیم (885°C)، احتمال ذوب آن و چسبیدن به جداره بوته های سرامیکی وجود دارد. این پدیده در مخلوط های بدون آسیاکاری در هنگام تشویه در دماهای بالاتر از 800°C به دفعات دیده شد. انجام فرآیند تشویه در مخلوط های بدون آسیاکاری در بوته های آلومینایی با خلوص بالا نیز موثر واقع نشد. ذوب شدن سولفات سدیم واکنش نداده در مخلوط های بدون آسیاکاری و یا واکنش سولفات سدیم با برخی از ناخالصی های موجود در کنسانتره و تشکیل ترکیباتی با دمای ذوب کم یکی از مشکلات اساسی در مخلوط های بدون آسیاکاری بود. این مشکل در مخلوط های ۵ ساعت آسیاکاری اسپودیومن-سولفات سدیم دیده نشد اما تغییر رنگ کلسین تولیدی با افزایش دمای تشویه در مخلوط های آسیاکاری مشاهده شد [۲۵]. کلسین بدست آمده از تشویه در دماهای بالاتر از 800°C در مخلوط های ۵ ساعت آسیاکاری بصورت توده های آگلومره بودند که پیش از آزمونهای لیچینگ، فرآیند خرد کردن برای آنها انجام شد.

نتایج آزمونهای مقدماتی نشان داد در مخلوط آسیاکاری نیز واکنش شیمیایی خاصی در دماهای کمتر از 800°C درجه سانتیگراد انجام نمی شود. شکل (۴) الگوی XRD کلسین بدست آمده از فرآیند گرمایش همدم در بازه دمایی 800°C - 1000°C برای مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری اسپودیومن-سولفات سدیم (نسبت جرمی یک به نیم) را نشان می دهد.

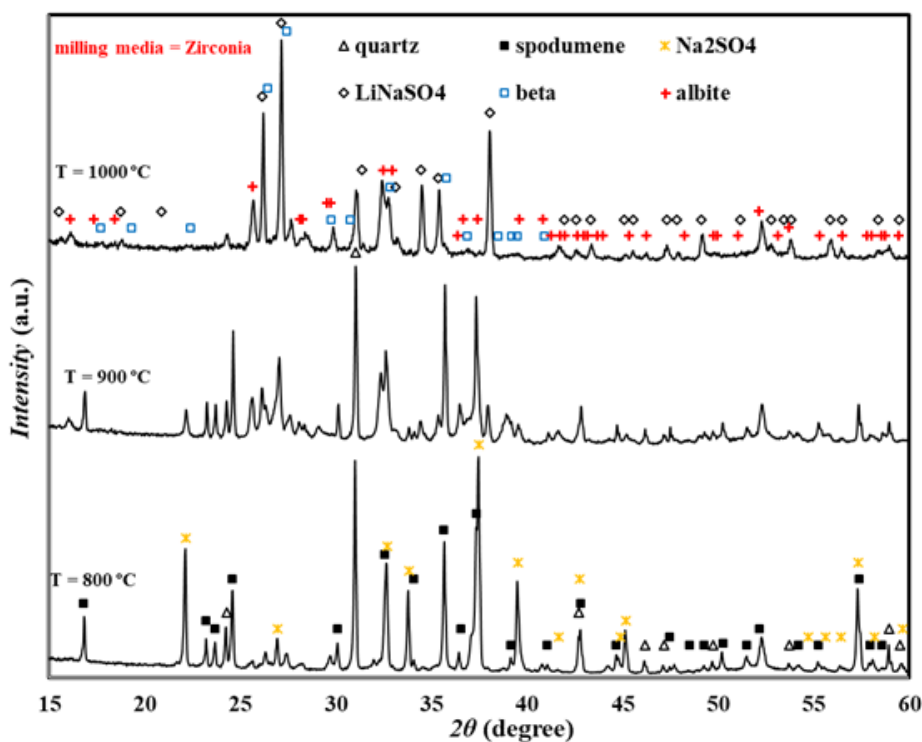
با توجه به شکل ۲، نشانه های فاز آلفا اسپودیومن (JCPDS 33-0786) و فاز کوارتز (JCPDS 87-2096) به خوبی در نمونه پس از ۵ ساعت آسیاکاری مشاهده می شوند. در اثر گرمایش نمونه های ۵ ساعت آسیاکاری اسپودیومن در محدوده دمایی 800°C - 1000°C ، تغییرات چشمگیری در شکل (۲) مشاهده می شود. نشانه فاز جدیدی در اثر افزایش دمای گرمایش در زاویه حدود $29/7^{\circ}$ آشکار می شود بطوریکه با افزایش دما به 900°C ، شدت این پیک جدید افزایش چشمگیری دارد. در نهایت در دمای 1000°C ، ساختار اسپودیومن بتا (JCPDS 74-1106) پایدار می شود. تغییر فاز آلفا به بتا اسپودیومن به بتا در دماهای بالاتر از 1000°C (1050°C - 1100°C) در مراجع اثبات شده است [۷، ۸، ۱۰، ۱۱] اما با توجه به نتایج شکل (۲)، نشانه های این تغییر فاز در نمونه پنج ساعت آسیاکاری در دمای به مراتب کمتری (800°C) آشکار می شود. شکل (۳) تغییرات فاز در کنسانتره اسپودیومن بدون آسیاکاری و پس از گرمایش را نشان می دهد. در نمونه های بدون آسیاکاری نشانه ای از تغییرات فاز آلفا به بتا تا دمای گرمایش 900°C دیده نمی شود اما نشانه بسیار ضعیفی در زاویه حدود $29/7^{\circ}$ در دمای گرمایش 900°C در شکل (۳) مشاهده می شود. با مقایسه شدت نسبی پیک زاویه $29/7^{\circ}$ در شکل های (۲) و (۳) در دمای 900°C ، نقش فرآیند آسیاکاری در کاهش دمای تبدیل فاز آلفا به بتا اسپودیومن آشکار می شود. یکی از اهداف اساسی این پروژه در زمان فرصت مطالعاتی فراهم کردن روشی ساده تر و یا مناسب تر (در مقایسه با روشهای مرسوم) برای استخراج لیتیم از مینرال های لیتیم (از جمله اسپودیومن) بود. بر این اساس و با توجه به مطالعات و بررسی های انجام شده در انجام این پروژه، روش تشویه با سولفات سدیم با توجه به دلایل زیر انتخاب شد:

۱- ارزان بودن و در دسترس بودن سولفات سدیم.
 ۲- امکان لیچینگ کلسین حاصل از تشویه در آب. ارزیابی و بررسی های ترمودینامیکی نشان داد در صورت انجام واکنش های جامد-جامد در هنگام تشویه اسپودیومن با سولفات سدیم، لیتیم موجود در مینرال بصورت نمک قابل حل در آب در می آید [۲۵].

۳- امکان حذف گرماگیر تبدیل فاز آلفا به بتا در کانی اسپودیومن. در صورتیکه بتوان در مرحله تشویه، لیتیم محتوی کنسانتره را با واکنش شیمیایی بین اسپودیومن با



شکل ۳- تغییرات فاز در کنسانتره اسپودیومن بدون آسیاکاری پس از انجام گرمایش در دماهای گوناگون در اتمسفر هوا



شکل ۴- نتایج آنالیز XRD کلسین بدست آمده از فرآیند گرمایش همدمای مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری اسپودیومن - سولفات سدیم (زمان گرمایش یک ساعت، اتمسفر هوا)

نتایج آنالیز XRD مرتبط با باقی مانده جامد خشک پس از لیچینگ را نشان می دهد. با توجه به شکل (۵-الف)، نشانه های فاز کوارتز و فاز اسپودیومن در باقی مانده های جامد لیچینگ مرتبط با کلسین دمای 800°C به خوبی دیده می شوند. البته شدت نسبی برخی از نشانه های فاز اسپودیومن در باقی مانده جامد مرتبط با کلسین دمای 900°C کاهش یافته است اما نشانه های فاز اسپودیومن نشان می دهد واکنش شیمیایی بین اسپودیومن-سولفات سدیم تا دمای 900°C بطور کامل انجام نمی شود (شکل ۵). داده های مرتبط با درصدا نحلل لیتیم در محلول لیچ (جدول ۲) نشان می دهد میزان انحلال لیتیم از حدود ۳٪ در کلسین بدست آمده از دمای 800°C به حدود ۲۴٪ در کلسین مرتبط به دمای 900°C می رسد. افزایش درصدا نحلل لیتیم در جدول (۲) نشان می دهد واکنش بین سولفات سدیم و اسپودیومن شدت تحت تاثیر دما است. وجود نشانه های باقی مانده از اسپودیومن واکنش نداده در شکل (۵-الف) تایید کننده کامل نشدن واکنش در دماهای کمتر از 1000°C است.

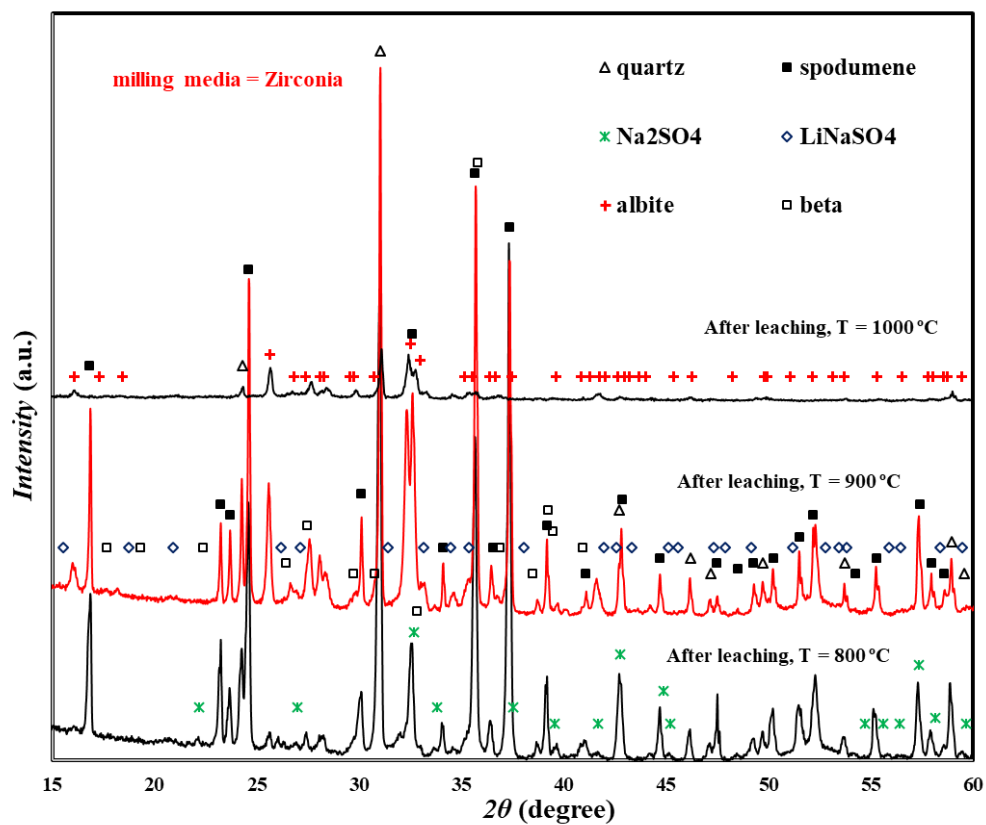
درصد انحلال لیتیم در محلول لیچینگ مرتبط به کلسین تولید شده در دمای 1000°C در جدول (۲) نشان می دهد که میزان بازیابی لیتیم در این دما به حدود ۹۳٪ می رسد. آنالیز XRD باقی مانده جامد پس از لیچینگ برای کلسین مرتبط به دمای 1000°C (شکل ۵-الف) نشانه فازهایی مانند کوارتز و آلپیت را نشان می دهد. برای بررسی دقیق تر، آنالیز XRD این باقی مانده به همراه کلسین مرتبط به دمای 1000°C در شکل (۵-ب) بطور مجزا آمده است.

با توجه به شکل (۵-ب)، مشخص است که نشانه های فاز (LiNaSO_4) به خصوص در محدوده زاویه $26-27^{\circ}$ درجه در کلسین دمای 1000°C ، در اثر لیچینگ در آب داغ از بین می روند. اما نشانه ای از فاز اسپودیومن در زاویه حدود 33° درجه در باقی مانده لیچینگ مرتبط با کلسین دمای 1000°C در شکل (۵-ب) مشاهده می شود. البته در این زاویه، فاز آلپیت با فاز اسپودیومن همپوشانی دارد. با توجه به نتایج آنالیز لیتیم در محلول لیچینگ (جدول ۲) و نتایج شکل (۵) به نظر می رسد واکنش شیمیایی بین فاز اسپودیومن و سولفات سدیم در دمای 1000°C تقریباً کامل شده است.

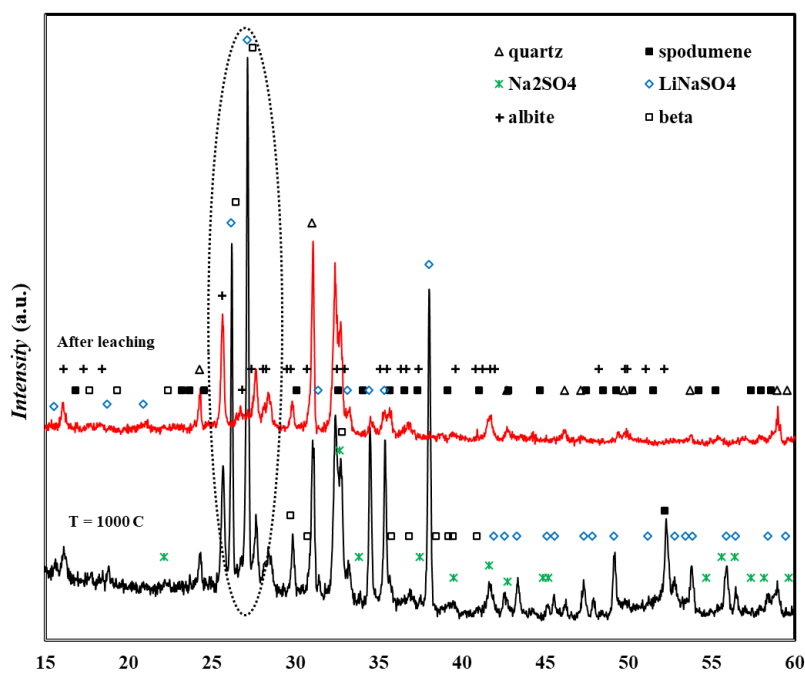
با توجه به شکل (۴)، در کلسین بدست آمده از دمای 800°C درجه سانتیگراد نشانه های مواد اولیه (اسپودیومن و سولفات سدیم) به همراه فاز کوارتز مشاهده می شود. با افزایش دما به 900°C ، نشانه های جدیدی در محدوده زاویه $25-27^{\circ}$ درجه آشکار می شود که این نشانه مرتبط به فاز سولفات سدیم لیتیم (LiNaSO_4) است (JCPDS 20-638).

با توجه به شکل (۴) مشخص است تشکیل و متبلور شدن این فاز در کلسین بدست آمده از دمای 1000°C درجه سانتیگراد به خوبی انجام شده است. البته برخی از نشانه های فاز سولفات سدیم لیتیم با اسپودیومن بتا تا حدودی همپوشانی دارند که این مورد تشخیص دقیق وجود فاز بتا را در این نمونه با مشکل همراه می کند. با این حال نشانه ضعیفی از فاز بتا در زاویه حدود $29/7^{\circ}$ درجه در کلسین مرتبط با گرمایش دمای 1000°C درجه سانتیگراد دیده می شود که این نشانه نیز با فاز آلپیت $(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$ همپوشانی دارد. با توجه به ترکیب شیمیایی فاز آلپیت، این فاز در اثر واکنش شیمیایی بین اسپودیومن و سولفات سدیم ایجاد شده است. نتایج شکل (۲) نشان می دهد هنگام گرمایش کنسانتره آسیاکاری اسپودیومن در دمای 800°C ، نشانه های فاز بتا آشکار می شود. اما برای نتایج مرتبط با کلسین بدست آمده از مخلوط پنج ساعت آسیاکاری اسپودیومن-سولفات سدیم، نشانه های فاز اسپودیومن بتا در این دما در شکل (۴) دیده نمی شود. چنانچه نشانه مشاهده شده در زاویه حدود $29/7^{\circ}$ درجه در کلسین دمای 1000°C در شکل ۴ مرتبط به اسپودیومن بتا باشد، مقایسه الگوی اشعه ایکس این نمونه با دمای گرمایش 1000°C در شکل (۲) نشان دهنده اختلاف قابل توجه در شدت نسبی فاز اسپودیومن بتا است. با وجود همپوشانی برخی از نشانه های فاز سولفات سدیم لیتیم و یا فاز آلپیت با اسپودیومن بتا، مقایسه شکل‌های (۲) و (۴) نشان می دهد دگرگونی فاز آلفا به بتا همراه با واکنش شیمیایی بین اسپودیومن-سولفات سدیم در مرحله تشویه رخ داده است. بعبارت دیگر با استفاده از سولفات سدیم و در شرایط آسیاکاری، مشکل دگرگونی فاز آلفا به بتا در نمونه اسپودیومن دیده نمی شود و سرعت واکنش شیمیایی بین اسپودیومن و سولفات سدیم با افزایش دما تسریع می گردد.

آزمون لیچینگ با آب داغ برای کلیه کلسین های بدست آمده از فرآیند گرمایش انجام شد. شکل (۵-الف)



شکل ۵-الف-



شکل ۵-ب-

شکل ۵-الف- آنالیز XRD باقی مانده های جامد پس از لیچینگ در آب داغ مربوط به کلسین های تولیدی در دماهای گوناگون گرمایش. (ب) آنالیز XRD کلسین جامد و باقی مانده جامد لیچینگ مرتبط به دمای 1000°C .

جدول ۲- درصد انحلال لیتیم پس از لیچینگ در آب داغ (80°C ، یک ساعت) برای کلسین بدست آمده از تشویه در دماهای

متفاوت

دما	درصد وزنی انحلال لیتیم
دما/ $^{\circ}\text{C}$	محیط آسیاکاری زیرکونیا (مخلوط اسپودیومن-سولفات سدیم)
۸۰۰	۳
۹۰۰	۲۴
۱۰۰۰	۹۳

در این پژوهش و بر اساس داده های جدول (۲)، درصد انحلال لیتیم در مرحله لیچینگ در آب داغ برای کلسین بدست آمده از دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد در مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری به حدود ۹۳٪ رسید. با توجه به نتایج جدول (۳)، این مقدار در محدوده درصد انحلال لیتیم در روشهای متداول اسیدی است. مهمترین ویژگی استفاده از سولفات سدیم در این پژوهش، تبدیل لیتیم محتوی کنسانتره به ترکیب قابل حل در آب بدون نیاز به استفاده از یک مرحله مجزا برای تبدیل فاز آلفا اسپودیومن به بتا است. استفاده از آب داغ به عنوان حلال در مرحله لیچینگ، در عدم انحلال سایر ناخالصی های موجود در کنسانتره اسپودیومن در مرحله لیچینگ نیز موثر است. در نتیجه فرآیند خالص سازی محلول لیچ و جداسازی لیتیم از محلول لیچ نسبت به روشهای انحلال اسیدی ساده تر می شود.

نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان داد، روش تشویه با سولفات سدیم می تواند به عنوان جایگزینی برای روشهای مرسوم انحلال در محیط اسیدی در نظر گرفته شود. لیتیم محتوی کنسانتره اسپودیومن با افزایش دمای تشویه تبدیل به ترکیب قابل حل در آب (LiNaSO_4) شده و از سایر ناخالصی های درون کنسانتره جدا می شود. نتایج نشان داد تغییر فاز آلفا به بتا در کنسانتره اسپودیومن در شرایط آسیاکاری در دمای به مراتب کمتری نسبت به نمونه بدون آسیاکاری انجام می شود. همچنین در اثر آسیاکاری مخلوط اسپودیومن-سولفات سدیم، فرآیند گرماگیر تبدیل فاز آلفا به بتا همزمان با واکنشهای شیمیایی مرحله تشویه

بنابراین با توجه به شکل (۵-ب) به نظر می رسد محصولات اصلی واکنش شیمیایی مخلوط ۵ ساعت آسیاکاری اسپودیومن-سولفات سدیم در دمای 1000°C ، فازهای آل بیت و (LiNaSO_4) هستند. وجود فاز کوارتز در باقی مانده لیچینگ (شکل ۵-الف و ب) نشان می دهد واکنش شیمیایی خاصی بین کوارتز و سولفات سدیم تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتیگراد انجام نمی شود. افزایش مقدار سولفات سدیم در مخلوط اولیه شاید بتواند باقی مانده فاز اسپودیومن واکنش نداده را مصرف کرده و منجر به افزایش میزان بازیابی لیتیم شود اما با توجه به دمای ذوب سولفات سدیم (حدود 884°C)، همواره بایستی مقدار سولفات سدیم را در مخلوط کنترل کرد.

در جدول (۳) مقایسه ای بین درصد استخراج لیتیم در کارهای سایر پژوهشگران ارائه شده است. با توجه به نتایج این جدول، درصد استخراج لیتیم در مرحله انحلال برای روشهای متداول اسیدی در محدوده ۹۶-۹۰٪ است. نکته مهم در روش اسیدسولفوریک، انجام یک فرآیند کلسینه کردن مجزا برای تبدیل ساختار آلفا اسپودیومن به بتا است. در این پژوهش عملاً این فرآیند گرماگیر در مرحله تشویه با سولفات سدیم و همراه با واکنشهای شیمیایی مرحله تشویه سولفاتی رخ می دهد. در روش کلریدی (جدول ۳) به میزان استخراج ۱۰٪ لیتیم اشاره شده است. در رابطه با استفاده از اسید HF به میزان بازیابی ۹۰٪ در دمای ۷۵ درجه سانتیگراد و غلظت اسید ۷٪ (درصدحجمی) در زمان ۲۰ دقیقه لیچینگ اشاره شده است [۲۲]. البته بایستی به مشکلات استفاده از اسید HF و یا روش کلریناسیون در مقیاس صنعتی نیز اشاره کرد.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از نتایج یک پژوهش گسترده تحت عنوان **فراوری کانه‌های لیتیم** است که در قالب برنامه فرصت مطالعاتی نویسنده مسئول مقاله در کشور استرالیا (دانشگاه ادیت کاون) انجام شده است. نویسندگان مقاله از دانشگاه یاسوج بدلیل فراهم کردن هزینه های مالی برنامه فرصت مطالعاتی به استرالیا، مسئولین دانشگاه ادیت کاون برای فراهم کردن امکانات آزمایشگاهی و پژوهشی همچنین همکاری دکتر ولهام برای تامین بخشی از امکانات و هزینه های این پژوهش تشکر و قدردانی می کنند. همچنین از همکاری دکتر گوان لیانگ ژو در آزمایشگاه مهندسی شیمی دانشگاه ادیت کاون و شرکت های تامین کننده کنسانتره اسپودیومن برای انجام این کار پژوهشی تشکر و قدردانی می شود.

سولفاتی انجام می شود. به نظر می رسد انجام تغییر فاز آلفا به بتا در مخلوط های آسیاکاری همزمان با مرحله تشویه، در تشکیل فاز LiNaSO_4 موثر است. در اثر تشکیل این فاز محلول در آب داغ در مرحله تشویه در مخلوط های آسیاکاری، جداسازی لیتیم محتوی کنسانتره از واکنش مستقیم بین اسپودیومن با سولفات سدیم امکان پذیری می شود. بنابراین با توجه به نتایج این پژوهش، به نظر می رسد روش تشویه با سولفات سدیم می تواند جایگزین مناسبی برای روشهای متداول اسیدی برای استخراج لیتیم از مینرال پگماتیته اسپودیومن باشد.

جدول ۳- مقایسه‌ای بین درصد استخراج لیتیم برای مینرال اسپودیومن در کارهای سایر پژوهشگران [۲، ۱۵، ۲۵، ۳۳]

درصد استخراج لیتیم	دما/زمان مرحله لیچینگ	شرایط آزمایش - دما/زمان	درصد لیتیم (اکسید لیتیم) محتوی اسپودیومن
۹۰٪	لیچینگ با آب	کلسینه کردن در دمای 1100°C یک ساعت، واکنش با اسیدسولفوریک (دمای 250°C) سپس لیچینگ در آب	% Li = 4.21
۹۶٪	دمای 225 درجه سانتیگراد، زمان یک ساعت	تشویه در دمای $1050-1090$ درجه سانتیگراد (نیم ساعت) واکنش با اسیدسولفوریک سپس لیچینگ با آب	% Li = 2.81
بیشتر از ۹۰٪	لیچینگ با آب داغ (دمای 90 درجه سانتیگراد)	فرآیند تکلیس مقدماتی در $1050-1090$ درجه سانتیگراد، سپس واکنش با اسیدسولفوریک غلیظ دمای $250-200$ درجه سانتیگراد)	~ 6% Li ₂ O
۱۰۰٪	-	فرآیند کلریناسیون (دمای 1100 درجه سانتیگراد، زمان $2/5$ ساعت)	% Li ₂ O = 7.2

References:

- [1] L. Talens Peiro, G. Villalba Mendez and R. U. Ayres, "Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook", *Journal of Metals*, Vol. 65, No. 8, pp.986-996, 2013.
- [2] P. Meshram, B.D. Pandey and T.R.Mankhand, "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review", *Hydrometallurgy*, Vol.150, pp.192-208, 2014.
- [3] F. Margarido, N. Vieceli, F. Durao, C. Guimaraes and C.A. Nogueira, "Minerometallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores", *Comunicações Geológicas*, Vol.101, Especial II, 795-798, 2014.
- [۴]- مسعود نعمتی، پیام سراج و امیرحسین صراف پور، "بررسی پتانسیل های کشور جهت اکتشاف، استحصال و بازیافت فلز لیتیم به عنوان مهمترین ذخیره ساز انرژی در دنیا"، مطالعات انرژی، صنعت و معدن (گروه معدن و صنایع معدنی)، مدیران مطالعه: بابک بهادری، سعید خانی، مرکز پژوهش ها مجلس شورای اسلامی، شماره مسلسل ۱۶۱۴۵، ۱۳۹۷/۸/۲۳.
- [5] N.J. Welham, A. Nosrati, N. Setoudeh, "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, 2017.
- [6]<https://en.wikipedia.org/wiki/Spodumene>
- [7]N. Kh. Salakjani, Pr. Singh and A. N. Nikoloski, "Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: Conventional heating", *Minerals Engineering*, Vol.98, pp. 71-79, 2016.
- [8]O. Peltosaari, P. Tanskanen, E-P. Heikkinen and T. Fabritius, " $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces", *Minerals Engineering*, Vol. 82, pp.54-60, 2015.
- [9]N. P. Kotsupalo, L. T. Menzheres, A. D. Ryabtsev and V. V. Boldyrev, "Mechanical Activation of α -Spodumene for Further Processing into Lithium Compounds, Theoretical Foundations of Chemical Engineering" *Inorganic Technology*, , Vol. 44, No. 4, pp. 503–507, 2010.
- [10] R. L. Moore, J.P. Mann, A. Montoya and B. S. Haynes, "In situ synchrotron XRD analysis of the kinetics of spodumene phase transition", *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 20, pp.10735, 2018.
- [11] 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.* Vol. 17, pp.379-389, 1987.
- [12] A. A. Abdullah, Hans C. Oskierski, M. Altarawneh, G. Senanayake, G. Lumpkin and B. Z. Dlugogorski, "Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination", *Minerals Engineering*, Vol. 140, 105883, 2019.
- [13] W.A. Averill and D.L. Olsen, "A Review of extractive processes for lithium from ores and brines", *Energy*, Vol.3, pp.305-313, 1978.
- [14] Q. Yan, X. Li, Zh. Wang, J. Wang, H. Guo, Q. Hu, W. Peng and Xi. Wu, "Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 22, 1753-1759, 2012.
- [15] L.I. Barbosa, G. Valente, R.P. Orosco and J.A. Gonzalez, "Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas", *Minerals Engineering*, Vol.56, pp.29-34, 2014.
- [16] Q. Yan, X. Li, Zh. Wang, Xi. Wu, J. Wang, H. Guo, Q. Hu and W. Peng,

- “Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching”, *International Journal of Mineral Processing*, Vol.110-111, pp.1-5, 2012.
- [17] J. Lee, “Extraction of Lithium from Lepidolite Using Mixed Grinding with Sodium Sulfide Followed by Water Leaching”, *Minerals*, Vol.5, pp.737-743, 2015.
- [18] N. Vieceli, C. A. Nogueira, M. F. C. Pereira, F. O. Duraõ, C. Guimaraes and F. Margarido, “Optimization of Lithium Extraction from Lepidolite by Roasting Using Sodium and Calcium Sulfates”, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, Vol. 38, No. 1, pp. 62–72, 2017.
- [19] V. T. Luong, D. J. Kang, J. W. An, M. J. Kim and T. Tran, “Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite”, *Hydrometallurgy*, Vol.134-135, pp. 54-61, 2013.
- [20] V.T. Luong, D.J. Kang, J.W. An, D.A. Dao, M.J. Kim and T. Tran, “Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite”, *Hydrometallurgy*, Vol. 141, pp.8-16, 2014.
- [21] T.T. Hien-Dinh, V.T. Luong, R. Gieré and T. Tran, “Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching”, *Hydrometallurgy*, Vol. 153, pp.154-159, 2015.
- [22] G. D. Rosales, M. del Carmen Ruiz and M. H. Rodriguez, “Novel process for extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF”, *Hydrometallurgy*, Vol. 147-148, pp.1-6, 2014.
- [23] G. D. Rosales, M. C. Ruiz and M. H. Rodriguez, “Study of the extraction kinetics of lithium by leaching β -spodumene with hydrofluoric acid”, *Minerals*, Vol. 6(98), pp.1-12, 2016.
- [24] Y. Chen, Qi. Tian, B. Chen, Xi. Shi and T. Liao, “Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process”, *Hydrometallurgy*, Vol. 109 (1-2), pp. 43-46, 2011.
- [۲۵]- نادرستوده، "فرآوری کانه های لیتیم"، گزارش فرصت مطالعاتی- دانشگاه ادیت کاون- استرالیای غربی- پرت، با همکاری عطالله نصرتی و نیکلاس ج. ولهام، (۱۳۹۸-۱۳۹۷).
- [۲۶]- نادر ستوده، محمد علی عسکری زمانی و عباس محصل، "احیای کربوترمیک کنسانتره سلسیت معدن لیکک"، مجله مواد نوین، جلد ۱، شماره ۳، ص. ۳۳-۴۴، بهار ۱۳۹۰.
- [۲۷]- نادر ستوده، محمد علی عسکری زمانی و عباس محصل، "تاثیر فرآیند آسیاکاری مکانیکی بر احیا کربوترمیک زیرکن"، مجله مواد نوین، جلد ۳، شماره ۳، ص. ۸۹-۹۹، بهار ۱۳۹۲.
- [28] N. Setoudeh and N.J. Welham, Metallothermic reduction of zinc sulfide induced by ball milling, *Journal of Materials Science*, Vol.52, pp.6388-6400, 2017.
- [29] N. Setoudeh, C. Zamani and M. Sajjadnejad, Formation of ZnO/Ni0.6Zn0.4O Mixture Using Mechanical Milling of Zn-NiO, *Materials Transactions*, Vol. 57(9), pp.1597-1601, 2016.
- [۳۰]- نادر ستوده، "تاثیر فرآیند فعالسازی مکانیکی در مخلوط آلومینا-زیرکن بر واکنش تشکیل مولیت-زیرکونیا"، مجله مواد نوین، جلد ۲، شماره ۳، بهار ۱۳۹۱، ص ۳۸-۲۷.
- [31] N. Vieceli, C. A. Nogueira, M. F.C. Pereira, A. P. Soares Dias, F. O. Duraõ, C. Guimaraes, and F. Margarido, “Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate”, *Minerals Engineering*, Vol.102, pp.1-14, 2017.
- [32] N. Vieceli, C. A. Nogueira, M.F.C. Pereira, F. O. Duraõ, C. Guimaraes and F. Margarido, “Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated

lepidolite”, Hydrometallurgy, Vol. 175, pp.1-10, 2018.

and Recycling, Ch.3. Lithium Production Processes, p.81-124, Elsevier, 2015.

[33] T. Tran, V. T. Luong, Lithium Process Chemistry, Resources, Extraction, Batteries

