



## Research Paper

### Petroleum Research

Petroleum Research, 2026 (February-March), Vol. 35, No. 145, 25-32

DOI: 10.22078/pr.2025.5679.3519

# A Review of Methods for the Recovery of Strategic Elements Lithium and Strontium from Oilfield Produced Water

Mahda Talebi, Arezoo Rezaei\*, and Yousef Rafiei

Department of Petroleum and Geoenery Engineering, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

a\_rezaei@aut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5679.3519

Received: April 21, 2025

Modify Date: August 20, 2025

Accepted: September 06, 2025

## Introduction

One of the primary byproducts of the oil and gas production industry is oilfield produced water (OPW) [1]. It is anticipated that the global output rate of wastewater from oil and gas operations will increase to more than 600 million barrels per day from the current rate of 250 million barrels per day [2, 3]. The source of produced water (PW) may be any combination of aquifer water, injected water for enhanced oil recovery, and connate water [4]. OPW consists of high concentrations of total dissolved solids (TDS), dissolved organic matter (DOM), and organic compounds that may be harmful to the environment [5, 6]. Some metals present in OPW are toxic and have detrimental environmental effects, making their removal essential [7, 8]. Resource recovery from OPW is increasingly common due to advancements in wastewater treatment technologies and rising demand for freshwater [9]. Strategic metals are rare and hold significant economic and industrial value. Some of the strategic metals are present in considerable concentrations in OPW [8, 10]. Brines are expected to remain the predominant production Lithium (Li) source (67% of total production) through 2100 [11]. OPW is considered a more cost-effective source of strontium (Sr) compared to other natural Sr-containing brines [12]. The objective of this study is to emphasize the importance of treating and reusing OPW, not only to reduce reliance on limited freshwater

resources but also to recover strategic elements such as lithium and Sr, thereby meeting the country's demand for these metals. The investigated methods include chemical treatments (solvent extraction, precipitation, and electrocoagulation) and physical approaches (adsorption and membrane technologies). By comparing the advantages, disadvantages, and performance of each method, the most suitable approach for separation can be recommended based on cost, efficiency, and environmental considerations.

## Li and Sr recovery methods

### Adsorption

#### Lithium

Adsorption is the process in which attractive forces link a solute (adsorbate) to a solid surface (adsorbent) through physicochemical interactions at the molecular level (Fig.1) [13-15]. During the adsorption process,  $\text{Li}^+$  shows high selectivity over interfering divalent cations, which cannot access the adsorbent's exchange sites [16]. Li-ion sieve (LIS) is a Li-ion adsorbent with low toxicity, low cost, high chemical stability, and high  $\text{Li}^+$  selectivity. Lithium Manganese Oxides (LMO) and Lithium Titanium Oxides (LTO) are the two main types of LIS. LMO-type LIS is a superior adsorbent for Li due to its exceptional regeneration performance and higher  $\text{Li}^+$  selectivity (13.27 mg/g). In the pH range of 4 to 11, the adsorption capacity of LMO-type LIS gradually increases with rising pH [17].

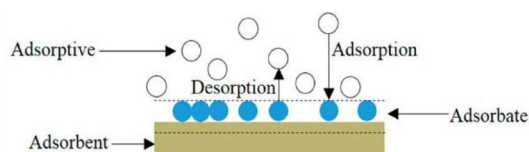


Fig. 1 Mechanism of the adsorption process [15].

The big Ti-O bond energy of the LTO-type LIS contributes to its significantly more stable molecular structure but slower rate of adsorption compared to the LMO-type LIS (3.61 mmol/g) [16, 18].

**Strontium**

Liu et al. [19] developed an adsorbent via the ion-imprinting method using highly hydrophilic sodium alginate (SA). The SA exhibited remarkable adsorption performance (153.5 mg/g) with only a 0.42% decrease in capacity after five adsorption-desorption cycles. Patil et al. [20] investigated the effectiveness of chelating acidic resins for Sr adsorption. A strongly acidic sulphonic acid-based resin recovered 60% of Sr after 5 bed volumes.

**Membrane Filtration**

The membrane processes are categorized into microfiltration (MF), ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), and reverse osmosis (RO) membranes [6, 21]. A membrane is a microporous semipermeable material (ceramic [22, 23], metal [24], and polymer [25]), which, when a driving force (mechanical) is applied via the membrane, separates substances of various diameters as shown in Fig.2 [6]. Ceramic membranes exhibit greater thermal and chemical stability compared to polymeric membranes. As a result, they generally demonstrate superior performance in recovery processes [26]. The membrane technique can be applied to low-concentration cations in OPW [27]. Owing to OPW’s complicated nature, McEachern et al. [28] used Chemical treatment and an ultrafiltration membrane to achieve a Li<sup>+</sup> concentration of 2000 mg/L. Despite the membranes’ high efficiency, a few parameters may impact their performance. The membrane processes are limited in flux reduction with filtering time due to concentration polarization (CP) of solute on the membrane’s surface and subsequent fouling; membrane fouling increases the cell’s ohmic resistance and irreversibly reduces efficiency [6, 29, 30].

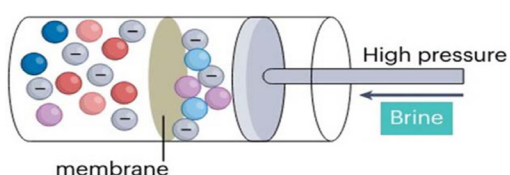


Fig. 2 NF driven by mechanical force [31].

**Electrodialysis**

The electrodialysis process is a membrane-based technique that uses an electrochemical driving force to separate dissolved ions from OPW. In this process,

dissolved ions migrate under the influence of an electric field toward electrodes of opposite charge. Ion-selective membranes allow specific ions (cations or anions) to pass while retaining others (Fig.3) [32]. The performance and efficiency of electrodialysis depend on factors such as applied voltage, residence time, feed concentration, and fouling or scaling of both the feed and membranes [33]. This method has been reported to remove up to 89% of salts from OPW [34].

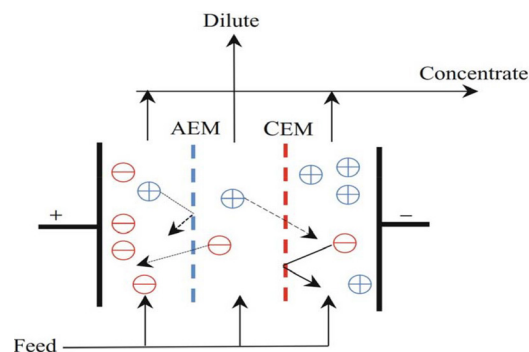


Fig. 3 Electrodialysis mechanism [35].

**Electrocoagulation**

Electrocoagulation (EC) is utilized as a treatment or pretreatment method for OPW, particularly for the flowback water from hydraulic fracturing operations [36, 37]. The mechanism, illustrated in Fig. 4, involves four main stages:

1. Electrolysis: In this stage, electricity is applied to metal electrodes (such as aluminum) immersed in water. The electric current causes metal ions to be released from the electrodes into the solution.
2. Coagulation: The released cations react with suspended anions in the water to form metal hydroxides. These hydroxides adsorb suspended particles and dissolved metal ions, forming flocs or precipitates.
3. Flotation: Hydrogen bubbles generated during electrolysis rise to the surface of water, carrying the formed precipitates with them. These floated precipitates can be easily removed from the surface.
4. Filtration: Finally, the precipitates are separated from the water, yielding treated water. The recovered metals can be reused or safely disposed of the sludge.

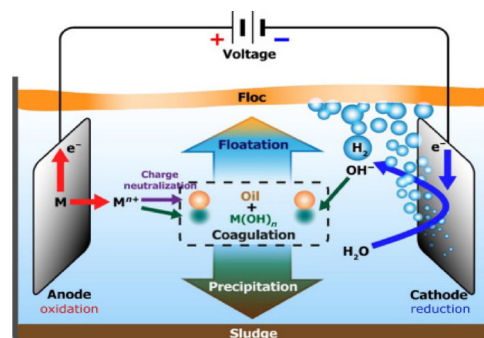


Fig. 4 Electrocoagulation mechanism [38].

### Solvent Extraction

Solvent extraction is a technique that employs an organic solvent containing an extractant to selectively recover Li ions from OPW [39]. Moreover, Most Li or Sr cations in the brine are transferred into the organic or ionic liquid phase upon contact with these solvents. Subsequently, an aqueous phase (usually acidic) is combined with the metal-loaded phase to release the targeted cations [31]. Furthermore, the solvent extraction procedure is illustrated in Fig. 5. In addition, DEHPA is considered one of the most effective solvents for recovering Li and strontium [40].

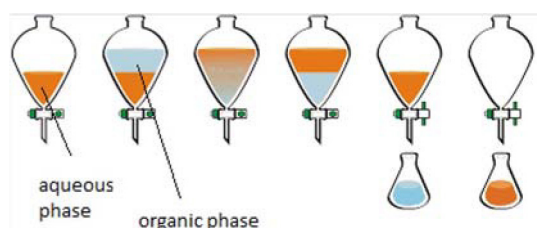


Fig. 5 Solvent extraction procedure [41].

### Evaporation

An artificial pond called an evaporation pond is placed in dry regions to effectively evaporate water using solar energy [42]. The concentrated brines are sent to a refining facility where they undergo removal of impurities (calcium, boron, and magnesium) by solvent extraction, filtration, or precipitation [31, 43]. The process of evaporation is demonstrated in Fig. 6.

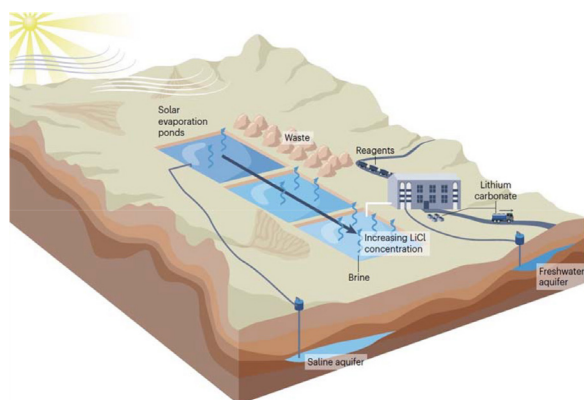


Fig. 6 Schematic representation of evaporitic technology [31].

### Chemical Precipitation

Precipitation occurs when the solubility of dissolved solids is reduced by adding a precipitating agent, causing them to form solid precipitates (Fig. 7) [44]. The process is influenced by factors such as ionic content, degree of supersaturation, solubility rules, and pH [45]. Polyelectrolyte polymers [46], Acid mine drainage [47], and mineral salts have been used as precipitating agents. The salts include  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ , and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  [48, 49].

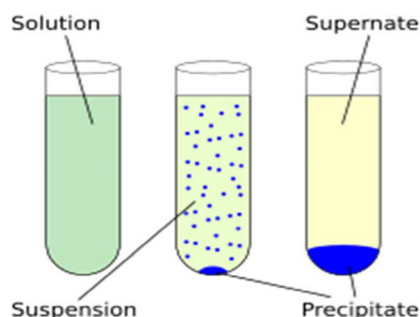


Fig. 7 Precipitation process (Wikipedia).

### Discussion

The selection of an appropriate extraction method depends on the budget and the treatment objective, whether for reuse or disposal. Table 1 summarizes various Li and strontium separation methods, highlighting their advantages, disadvantages, and the best results obtained from recent studies. The most commonly used industrial technique for metal recovery relies on differences in solubility. While solubility-based separation methods, such as chemical precipitation and solvent extraction, are effective for recovering metals from OPW, they often require large amounts of chemicals, leading to significant waste generation [50]. Adsorption and membrane filtration separate ions based on size and charge. However, adsorption requires periodic regeneration, which involves high chemical and energy consumption [51]. In contrast, membranes can operate continuously without the need for regeneration, provided that regular backwashing is performed to minimize fouling [52, 53]. Despite the excellent results achieved with electrochemical techniques, their large-scale application is often challenging or impractical due to surface reactions. Metals with highly negative reduction potentials require high voltages, and co-deposition on electrodes can reduce product purity [54]. Electrocoagulation, however, is recognized as an advanced and cost-effective method for treating OPW, capable of removing contaminants typically resistant to chemical treatments [55]. The most economical method for metal extraction is solar evaporation of OPW in large artificial ponds. However, this approach requires significant time, extensive land area, and multiple precipitation steps [42]. Since nearly all stored water is evaporated, solar evaporation ponds are primarily suitable when water purification is not the main objective [3].

### Conclusion

This study reviews the methods for recovering Li and Sr from OPW as a potential solution to the growing demand for these metals. The advantages and disadvantages of each approach are discussed. Overall, efficiency, cost, and environmental impact are the three main factors to consider when evaluating a strategic metal recovery method.

**Table 1** The comparison of Li and strontium extraction methods and the reputed best results.

| Method                 | Authors and year                  | Maximum recovery                                | Advantages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Disadvantages                                                                                                                                                                                                                                                                               | Refs             |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| Adsorption             | Seip et al. (2021)[56]            | 80% Li                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Compact modules</li> <li>2. Efficient</li> <li>3. Low capital cost</li> <li>4. Minimal required pretreatment</li> </ol>                                                                                                                                                                            | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Affected by temperature, pH, and salinity</li> <li>2. High retention time</li> <li>3. Less efficient at high feed concentration</li> <li>4. Waste disposal system required for spent media or waste produced during media regeneration</li> </ol> | [3, 5, 17, 21]   |
|                        | Patil et al. (2015)[20]           | 60% strontium                                   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                  |
|                        | Tiane et al. (2022)[17]           | Li adsorption capacity: 29 mg/g                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                  |
|                        | Liu et al. (2021)[19]             | Li adsorption capacity: 153.5 mg/g              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                  |
| Solvent extraction     | Zante et al. (2020)[40]           | 83% Li                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Simple process</li> <li>2. Short operation time</li> <li>3. Energy-saving process</li> <li>4. Low operational costs</li> <li>5. Efficient at low concentration</li> </ol>                                                                                                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Environmental pollution due to organic solvents</li> <li>2. Equipment corrosion</li> <li>3. Increased chloride ion levels</li> <li>4. Complicated operating setups</li> <li>5. Solution's acidity limitation</li> </ol>                           | [39, 40, 43, 57] |
|                        | Jang et al. (2017)[58]            | 100% Sr                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                  |
| Evaporation ponds      | Schaller et al. (2014)[59]        | 470% Li enrichment                              | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. No need to use chemicals and energy</li> <li>2. Very cheap(\$2.98/1000gal)</li> <li>3. Applicable for PW at full scale</li> <li>4. Long lifespan</li> <li>5. Typically, no pre- or post-treatment is required.</li> </ol>                                                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. All water is lost to the environment</li> <li>2. Waste disposal is required for materials that settle out of the feed water</li> </ol>                                                                                                            | [3, 45, 60]      |
|                        |                                   | 365% Sr enrichment                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                  |
| Membrane filtration    | Mansour et al. (2022) [61]        | 99% Li                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. High pH Toleration</li> <li>2. Automatic operation system</li> <li>3. Easy scale-up process</li> <li>4. Lightweight system</li> </ol>                                                                                                                                                              | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Secondary waste</li> <li>2. Membrane fouling</li> <li>3. Backwashing is necessary.</li> <li>4. Not applicable for temperatures higher than 45 °C</li> <li>5. High energy consumption</li> </ol>                                                   | [3, 61, 62]      |
|                        |                                   | 75% Sr                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                  |
| Electrodialysis        | Finkela et al. (2022)[63]         | 73% Sr                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. No use of chemicals</li> <li>2. Efficient at low concentration</li> </ol>                                                                                                                                                                                                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Dependent on pH</li> <li>2. High cost of energy and electrodes</li> <li>3. High energy consumption</li> </ol>                                                                                                                                     | [64, 65]         |
| Chemical precipitation | Shafer-Peltier et al. (2020) [46] | 90% Sr (using Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Simple process</li> <li>2. High efficiency</li> </ol>                                                                                                                                                                                                                                              | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Time consuming</li> <li>2. A high amount of chemicals is required</li> </ol>                                                                                                                                                                      | [6, 7, 66]       |
| Electrocoagulation     | Esmacilrad et al. (2015)[67]      | 72% Sr                                          | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. No use of chemicals</li> <li>2. No secondary waste</li> <li>3. Negligible impact on the environment</li> <li>4. Low-cost technology(\$2.00/1000gal)</li> <li>5. The possibility of complete automation</li> <li>6. Minimal sludge formation</li> <li>7. Feasibility of solar energy use</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Use of skilled labourers</li> <li>2. Emerging technology</li> <li>3. Problems during scale-up</li> </ol>                                                                                                                                          | [6, 29, 68]      |

Combining treatment methods can enhance metal recovery. It is worth noting that no method has yet achieved complete Li recovery. Solar evaporation is the most cost-effective method, but it is limited by its large land requirements and lack of selectivity for specific ions. Adsorption, while environmentally friendly, is limited in industrial applications due to pH dependence and cation competition. Membrane filtration has shown promising results in ion separation based on size or charge differences, but its high-pressure requirements and membrane costs must be considered for large-scale applications. Electrochemical methods, such as electrodialysis and electrocoagulation, separate ions without generating secondary waste or requiring chemical additives; however, their industrial implementation remains challenging. With rapid technological advances, these methods are expected to play an increasingly important role in the water industry. Solubility-based methods, including solvent extraction and chemical precipitation, are currently the most widely used industrial approaches. Given the global emphasis on environmental preservation, it is anticipated that green technologies will be promoted for treating OPW, allowing both the recovery of valuable metals and economic benefits while ensuring environmentally safe disposal of treated water.

#### Nomenclatures

DOM: Dissolved organic matter  
 MF: Microfiltration  
 NF: Nanofiltration  
 OPW: Oilfield produced water  
 PW: Produced water  
 TDS: Total dissolved solids  
 UF: Ultrafiltration

#### References

1. Khorram, Atousa Ghaffarian, Narges Fallah, Bahram Nasernejad, Neda Afsham, Mahdi Esmaelzadeh, and Vahid Vatanpour, Electrochemical-based processes for produced water and oily wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 2023: p. 139565.
2. Kusworo, Tutuk Djoko, Nita Aryanti, and Dani Puji Utomo, Oilfield produced water treatment to clean water using integrated activated carbon-bentonite adsorbent and double stages membrane process. *Chemical Engineering Journal*, 2018. 347: p. 462-471.
3. Igunnu, Ebenezer T and George Z Chen, Produced water treatment technologies. *International journal of low-carbon technologies*, 2014. 9(3): p. 157-177.
4. Wang, Xiaojing, Lamia Goual, and Patricia JS Colberg, Characterization and treatment of dissolved organic matter from oilfield produced waters. *Journal of hazardous materials*, 2012. 217: p. 164-170.
5. Fakhru'l-Razi, Ahmadun, Alireza Pendashteh, Luqman Chuah Abdullah, Dayang Radiah Awang Biak, Sayed Siavash Madaeni, and Zurina Zainal Abidin, Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of hazardous materials*, 2009. 170(2-3): p. 530-551.
6. Samuel, Ojo, Mohd Hafiz Dzarfan Othman, Roziana Kamaludin, Oulavanh Sinsamphanh, Huda Abdullah, Mohd Hafiz Puteh, Tonni Agustiono Kurniawan, Tao Li, Ahmad Fauzi Ismail, and Mukhlis A Rahman, Oilfield-produced water treatment using conventional and membrane-based technologies for beneficial reuse: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 2022. 308: p. 114556.
7. Olajire, Abass A, Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry-mechanistic aspects and process chemistry perspectives. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020. 4: p. 100049.
8. Miranda, Michael Angelo, Anirban Ghosh, Ghader Mahmodi, Songpei Xie, Madelyn Shaw, Seokjhin Kim, Mark J Krzmarzick, David J Lampert, and Clint P Aichele, Treatment and recovery of high-value elements from produced water. *Water*, 2022. 14(6): p. 880.
9. Siagian, Utjok WR, L Lustiyani, K Khoiruddin, S Ismadji, IG Wenten, and S Adisasmito, From waste to resource: Membrane technology for effective treatment and recovery of valuable elements from oilfield produced water. *Environmental Pollution*, 2023: p. 122717.
10. Rebary, Babulal, Meera Raichura, Sonal R Mangukia, and Rajesh Patidar, Mapping of iodine, lithium and strontium in oilfield water of Cambay basin, Gujarat. *Journal of the Geological Society of India*, 2014. 83: p. 669-675.
11. Ambrose, Hanjiro and Alissa Kendall, Understanding the future of lithium: Part 1, resource model. *Journal of Industrial Ecology*, 2020. 24(1): p. 80-89.
12. Dong, Ya Ping, Qing Fen Meng, Hai Tao Feng, Xiang Mei Cui, Bin Xu, Wei Wu, Dan Dan Gao, and Wu Li, Separation and economic recovery of strontium from Nanyishan oil-field water, China. *Natural Resources and Environmental Issues*, 2009. 15(1): p. 42.
13. Yousef, Roghayeh, Hazim Qiblawey, and Muftah H El-Naas, Adsorption as a process for produced water treatment: A review. *Processes*, 2020. 8(12): p. 1657.
14. Rashid, Ruhma, Iqrash Shafiq, Parveen Akhter, Muhammad Javid Iqbal, and Murid Hussain, A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption

- method. *Environmental Science and Pollution Research*, 2021. 28: p. 9050-9066.
15. Ameri, Abolhasan, Sajad Tamjidi, Faeghe Dehghankhalili, Arezoo Farhadi, and Mohammad Amin Saati, Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Environmental Technology Reviews*, 2020. 9(1): p. 85-110.
  16. Jang, Yunjai and Eunhyea Chung, Adsorption of lithium from shale gas produced water using titanium based adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018. 57(25): p. 8381-8387.
  17. Tian, Lun, Yuanhui Liu, Peng Tang, Yushun Yang, Xingrui Wang, Tianxin Chen, Yuhua Bai, Alberto Tiraferri, and Baicang Liu, Lithium extraction from shale gas flowback and produced water using H1. 33Mn1. 67O4 adsorbent. *Resources, Conservation and Recycling*, 2022. 185: p. 106476.
  18. Weng, Ding, Haoyue Duan, Yacong Hou, Jing Huo, Lei Chen, Fang Zhang, and Jiadao Wang, Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2020. 30(2): p. 139-152.
  19. Liu, Can, Xiaoping Yu, Chi Ma, Yafei Guo, and Tianlong Deng, Selective recovery of strontium from oilfield water by ion-imprinted alginate microspheres modified with thioglycollic acid. *Chemical Engineering Journal*, 2021. 410: p. 128267.
  20. Patil, Anil, Jajati Nanda, and Jyoti Waikar. Treatment of Produced Water Using Chelating Resins: Laboratory Case Study. in *SPE International Conference on Oilfield Chemistry?* 2015. SPE.
  21. Ghafoori, Samira, Mohamed Omar, Negin Koutahzadeh, Sohrab Zendejboudi, Rana N Malhas, Mariam Mohamed, Shouq Al-Zubaidi, Khadija Redha, Fatimah Baraki, and Mehrab Mehrvar, New advancements, challenges, and future needs on treatment of oilfield produced water: A state-of-the-art review. *Separation and Purification Technology*, 2022. 289: p. 120652.
  22. Ebrahimi, M, K Shams Ashaghi, L Engel, D Willershausen, P Mund, P Bolduan, and P Czermak, Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. *Desalination*, 2009. 245(1-3): p. 533-540.
  23. Weschenfelder, SE, CP Borges, and JC Campos, Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Bench and pilot scale evaluation. *Journal of Membrane Science*, 2015. 495: p. 242-251.
  24. Li, Weiying, Wanqi Qi, Jiping Chen, Wei Zhou, Yue Li, Yiran Sun, and Kai Ding, Effective removal of fluorescent microparticles as *Cryptosporidium parvum* surrogates in drinking water treatment by metallic membrane. *Journal of Membrane Science*, 2020. 594: p. 117434.
  25. Seyedpour, S Fatemeh, Mostafa Dadashi Firouzjaei, Ahmad Rahimpour, Ehsan Zolghadr, Ahmad Arabi Shamsabadi, Parnab Das, Farhad Akbari Afkhami, Mohtada Sadrzadeh, Alberto Tiraferri, and Mark Elliott, Toward sustainable tackling of biofouling implications and improved performance of TFC FO membranes modified by Ag-MOF nanorods. *ACS applied materials & interfaces*, 2020. 12(34): p. 38285-38298.
  26. Duraisamy, Rangarajan T, A Heydari Beni, and Amr Henni, State of the art treatment of produced water. *Water Treatment*, 2013. 199.
  27. Kumar, Amit, Hiroki Fukuda, T Alan Hatton, and John H Lienhard, Lithium recovery from oil and gas produced water: a need for a growing energy industry. *ACS Energy Letters*, 2019. 4(6): p. 1471-1474.
  28. McEachern, Preston, Lithium recovery from oilfield produced water brine & wastewater Treatment. Report Prepared for MGX Minerals, 2017: p. 9-21.
  29. Jain, Pratiksha, Mohita Sharma, Prem Dureja, Priyangshu M Sarma, and Banwari Lal, Bioelectrochemical approaches for removal of sulfate, hydrocarbon and salinity from produced water. *Chemosphere*, 2017. 166: p. 96-108.
  30. Al-Salmi, Moza, Mourad Laqbaqbi, Sulaiman Al-Obaidani, Rashid S Al-Maamari, Mohamed Khayet, and Mohammed Al-Abri, Application of membrane distillation for the treatment of oil field produced water. *Desalination*, 2020. 494: p. 114678.
  31. Vera, María L, Walter R Torres, Claudia I Galli, Alexandre Chagnes, and Victoria Flexer, Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2023. 4(3): p. 149-165.
  32. Rype, Jens-Ulrik, Modelling of Electrically Driven Membrane Processes. 2003: Technical University of Denmark.
  33. Sirivedhin, T, J McCue, and L Dallbauman, Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electrodialysis. *Journal of membrane science*, 2004. 243(1-2): p. 335-343.
  34. Hayes, Tom and Dan Arthur. Overview of emerging produced water treatment technologies. in *11th Annual International Petroleum Environmental Conference*, Albuquerque, NM. 2004.
  35. Mahmoudi, H, Water desalination in electrodialysis applications. *Encyclopedia of membranes*. Berlin: Springer, 2015: p. 1-2.
  36. Cao, Yuhe, Mahdi Malmali, Xianghong Qian,

- and S Ranil Wickramasinghe, Continuous electrocoagulation-membrane distillation unit for treating hydraulic fracturing produced water. *Journal of Water Process Engineering*, 2022. 50: p. 103219.
37. Millar, Graeme J, Jack Lin, Aasma Arshad, and Sara J Couperthwaite, Evaluation of electrocoagulation for the pre-treatment of coal seam water. *Journal of Water Process Engineering*, 2014. 4: p. 166-178.
  38. An, Chunjiang, Gordon Huang, Yao Yao, and Shan Zhao, Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: a review. *Science of the Total Environment*, 2017. 579: p. 537-556.
  39. 39. Khatoon, Rabia, Ratchaprapa Raksasat, Yeek Chia Ho, Jun Wei Lim, Khairulazhar Jumbri, Chii-Dong Ho, Yi Jing Chan, Eman Alaaeldin Abdelfattah, and Kuan Shiong Khoo, Reviewing Advanced Treatment of Hydrocarbon-Contaminated Oilfield-Produced Water with Recovery of Lithium. *Sustainability*, 2023. 15(22): p. 16016.
  40. 40. Zante, Guillaume, Dominique Trébouet, and Maria Boltsoeva, Solvent extraction of lithium from simulated shale gas produced water with a bifunctional ionic liquid. *Applied geochemistry*, 2020. 123: p. 104783.
  41. 41. Soleimani. Liquid-Liquid extraction. [cited 1398; Available from: <https://fatershimi.com/%D8%A7%D8%B3%D8%AA%D8%AE%D8%B1%D8%A7%D8%AC-%D9%85%D8%A7%DB%8C%D8%B9-%D9%85%D8%A7%DB%8C%D8%B9/>.
  42. 42. Velmurugan, V and K Srithar, Prospects and scopes of solar pond: a detailed review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 2008. 12(8): p. 2253-2263.
  43. 43. Cohen, Laurent, Tyler McCallum, Owen Tinkler, and William Szolga. Technological Advances, Challenges and Opportunities in Solvent Extraction from Energy Storage Applications. in *Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy*. 2018. Springer.
  44. 44. Gupta, Vinod Kumar, Imran Ali, Tawfik A Saleh, Arunima Nayak, and Shilpi Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *Rsc Advances*, 2012. 2(16): p. 6380-6388.
  45. 45. Cogan, Jess D, The Removal of Barium, Strontium, Calcium and Magnesium from Hydraulic Fracturing Produced Water Using Precipitation with Traditional and Alternative Reactant Feedstocks. 2016, Ohio University.
  46. 46. Shafer-Peltier, Karen, Colton Kenner, Eric Albertson, Ming Chen, Stephen Randtke, and Edward Peltier, Removing scale-forming cations from produced waters. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020. 6(1): p. 132-143.
  47. Kondash, Andrew J, Nathaniel R Warner, Ori Lahav, and Avner Vengosh, Radium and barium removal through blending hydraulic fracturing fluids with acid mine drainage. *Environmental science & technology*, 2014. 48(2): p. 1334-1342.
  48. Yang, Xiaochen, Precipitation and removal of ionic compounds from produced water: Observed and modeling results. 2014, Colorado State University.
  49. He, Can, Meng Li, Wenshi Liu, Elise Barbot, and Radisav D Vidic, Kinetics and equilibrium of barium and strontium sulfate formation in Marcellus Shale flowback water. *Journal of Environmental Engineering*, 2014. 140(5): p. B4014001.
  50. DuChanois, Ryan M, Nathaniel J Cooper, Boreum Lee, Sohun K Patel, Lauren Mazurowski, Thomas E Graedel, and Menachem Elimelech, Prospects of metal recovery from wastewater and brine. *Nature Water*, 2023. 1(1): p. 37-46.
  51. SenGupta, Arup K, Ion exchange in environmental processes: Fundamentals, applications and sustainable technology. 2017: John Wiley & Sons.
  52. Kim, Daejin, Lawrence E Powell, Lætitia H Delmau, Eric S Peterson, Jim Herchenroeder, and Ramesh R Bhawe, Selective extraction of rare earth elements from permanent magnet scraps with membrane solvent extraction. *Environmental science & technology*, 2015. 49(16): p. 9452-9459.
  53. Ahmad, Nor Akalili, Pei Sean Goh, Lukka Thuyavan Yogarathinam, Abdul Karim Zulhairun, and Ahmad Fauzi Ismail, Current advances in membrane technologies for produced water desalination. *Desalination*, 2020. 493: p. 114643.
  54. Su, Xiao, Electrochemical separations for metal recycling. *The Electrochemical Society Interface*, 2020. 29(3): p. 55.
  55. Khataee, AR, V Vatanpour, and AR Amani Ghadim, Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, 2009. 161(2-3): p. 1225-1233.
  56. Seip, Adam, Salman Safari, David M Pickup, Alan V Chadwick, Silvia Ramos, Carmen A Velasco, José M Cerrato, and Daniel S Alessi, Lithium recovery from hydraulic fracturing flowback and produced water using a selective ion exchange sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 2021. 426: p. 130713.
  57. Kobayashi, Takashi, Makoto Yoshimoto, and Katsumi Nakao, Preparation and characterization

- of immobilized chelate extractant in PVA gel beads for an efficient recovery of copper (II) in aqueous solution. *Industrial & engineering chemistry research*, 2010. 49(22): p. 11652-11660.
58. Jang, Eunyoung, Yunjai Jang, and Eunhyea Chung, Lithium recovery from shale gas produced water using solvent extraction. *Applied geochemistry*, 2017. 78: p. 343-350.
  59. Schaller, Jörg, Tom Headley, Stephane Prigent, and Roman Breuer, Potential mining of lithium, beryllium and strontium from oilfield wastewater after enrichment in constructed wetlands and ponds. *Science of the total environment*, 2014. 493: p. 910-913.
  60. Dores, Raul, Altaf Hussain, Mary Katebah, and Samer Adham. Advanced water treatment technologies for produced water. in *Proceedings of the 3rd international gas processing symposium*. 2012.
  61. Mansour, Mona SM, Hussein I Abdel-Shafy, Mohamed M El Tony, and Waleed IM El Azab, Hybrid resin composite membrane for oil & gas produced water treatment. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2022. 31(3): p. 83-88.
  62. Al-Ghouti, Mohammad A, Maryam A Al-Kaabi, Mohammad Y Ashfaq, and Dana Adel Da'na, Produced water characteristics, treatment and reuse: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 2019. 28: p. 222-239.
  63. Finklea, Harry, Lian-Shin Lin, and Golnoosh Khajouei, Electrodialysis of softened produced water from shale gas development. *Journal of Water Process Engineering*, 2022. 45: p. 102486.
  64. Tian, Liyan, Wei Ma, and Mei Han, Adsorption behavior of Li<sup>+</sup> onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide. *Chemical Engineering Journal*, 2010. 156(1): p. 134-140.
  65. Robinson, David M, Yong Bok Go, Martha Greenblatt, and G Charles Dismukes, Water oxidation by  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>: catalysis by the cubical Mn<sub>4</sub>O<sub>4</sub> subcluster obtained by delithiation of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Journal of the American Chemical Society*, 2010. 132(33): p. 11467-11469.
  66. Loganathan, Paripurnanda, Gayathri Naidu, and Saravanamuthu Vigneswaran, Mining valuable minerals from seawater: a critical review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2017. 3(1): p. 37-53.
  67. Esmacilirad, Nasim, Clay Terry, Herron Kennedy, Gen Li, and Kenneth Carlson, Optimizing metal-removal processes for produced water with electrocoagulation. *Oil and Gas Facilities*, 2015. 4(02): p. 087-096.
  68. Nigri, Elbert M, Andre LA Santos, and Sonia DF Rocha, Removal of organic compounds, calcium and strontium from petroleum industry effluent by simultaneous electrocoagulation and adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 2020. 37: p. 101442.

# مروری بر روش‌های استحصال عناصر استراتژیک لیتیوم و استرانسیوم از آب تولیدی میادین نفت و گاز

مه‌دا طالبی، آرزو رضائی\* و یوسف رفیعی

دانشکده مهندسی نفت و زمین انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۰۱ تاریخ تغییر: ۱۴۰۴/۰۵/۲۹ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۶/۱۵

## چکیده

یکی از پسماندهای فرآیند استخراج نفت و گاز، آب تولیدی است که برخی ترکیبات آلی و معدنی موجود در آن می‌توانند باعث آسیب به محیط‌زیست شوند و اثرات مخربی برجای گذارند. اگرچه بعضی کشورها به دفع آن اکتفا می‌کنند، برخی شروع به انتفاع از آن به عنوان یک منبع غنی از فلزات کمیاب و استراتژیک کرده‌اند. با توجه به نیاز روزافزون به لیتیوم در ذخیره‌سازی انرژی و استرانسیوم در پزشکی، این پژوهش به شرح روش‌های استحصال این دو فلز استراتژیک از آب تولیدی و مقایسه آن‌ها می‌پردازد. کیفیت آب ورودی، پیش‌تصفیه، هزینه، پیچیدگی فرآیند و پسماند جانبی عوامل کلیدی در انتخاب مناسب‌ترین روش جداسازی هستند. در مواردی که بودجه محدود است، تبخیر در حوضچه می‌تواند روشی مؤثر و مقرون به صرفه باشد. در سال‌های اخیر، استخراج با حلال و رسوب‌گذاری شیمیایی پرکاربردترین روش‌ها برای استحصال فلزات از آب تولیدی بوده‌اند. این دو روش علی‌رغم عملکرد عالی، نیاز به مواد شیمیایی دارند. در مقابل، استفاده از جاذب و روش‌های الکتروشیمیایی مثل الکترودیالیز و انعقاد الکتریکی پسماند ایجاد نمی‌کند و روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست محسوب می‌شوند. فیلتراسیون غشائی روشی گران قیمت است که بر حسب اندازه کاتیون‌ها، معمولاً درصد بالایی از آن‌ها را جداسازی می‌کند. اگرچه هرکدام از روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند، اما ترکیب آن‌ها و اعمال پیش‌تصفیه، عملکرد آن‌ها را بهبود می‌بخشد. این پژوهش، راهنمایی جامع برای انتخاب و بهبود روش‌های جداسازی لیتیوم و استرانسیوم از آب تولیدی به عنوان منبع ثانویه این فلزات و همچنین کاهش آلاینده‌های زیست محیطی ناشی از تولید این عناصر می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** تصفیه آب تولیدی، تصفیه شیمیایی، استحصال لیتیوم، استحصال استرانسیوم، فلزات استراتژیک.

\*مسئول مکاتبات

a\_rezaei@aut.ac.ir

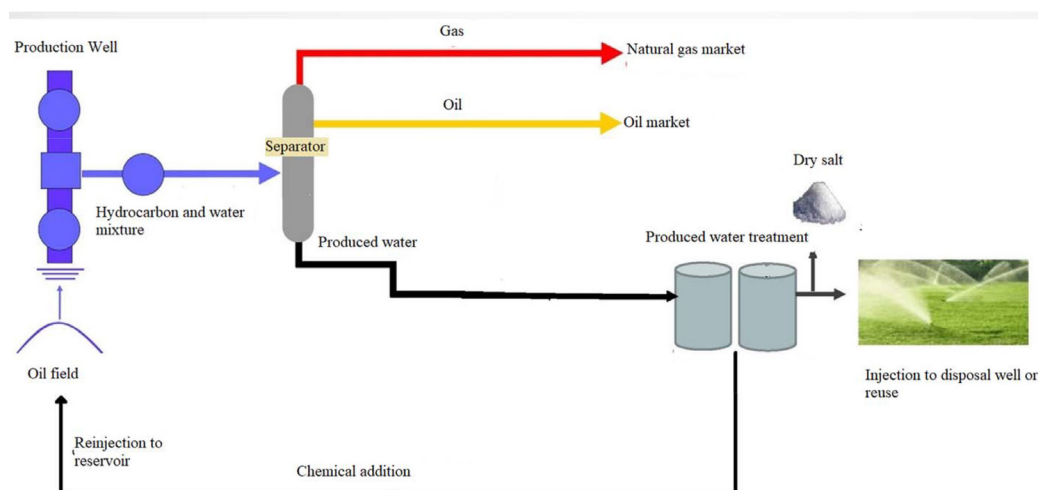
آدرس الکترونیکی

شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5679.3519)

## مقدمه

قرار گرفته است [۶]. بازیابی عناصر ارزشمند از آب تولیدی به دلیل پیشرفت در تکنولوژی تصفیه پساب و افزایش تقاضای آب در حال ترویج است [۹]. سطوح مختلف تصفیه با توجه به روش دفع یا استفاده از آب تولیدی اعمال می‌شود. تصفیه پیشرفته برای مصارف شرب، کشاورزی و پرورش ماهی مورد نیاز است، در حالی که معمولاً تصفیه اولیه برای تزریق به چاه دفعی کافی است [۱۰]. انواع روش تصفیه مانند تصفیه فیزیکی، شیمیایی و غشایی را می‌توان بر اساس اجزا و خصوصیات آب استفاده کرد [۵]. از حدود سال ۲۰۰۰ میلادی با ظهور تکنولوژی‌های نوین و استفاده گسترده از فلزات استراتژیک در صنایع مختلف، توجه به آب‌های شور به‌ویژه آب تولیدی میادین نفت و گاز به‌عنوان منبع ثانویه فلزات افزایش یافت. در این دوره، مطالعات بیشتری در زمینه شناسایی، تعیین غلظت و استخراج فلزات استراتژیک موجود در آب تولیدی آغاز گردید [۹]. فلزات استراتژیک فراوانی کمی دارند و از نظر اقتصادی و صنعتی ارزشمند هستند. برخی از آنها با غلظت قابل توجهی در آب تولیدی وجود دارند [۱۱ و ۱۲]. لیتیوم موجود در آب تولیدی می‌تواند تقاضای رو به رشد برای سیستم‌های ذخیره انرژی و وسایل نقلیه الکتریکی را برآورده کند [۱۱ و ۱۳]. استرانسیوم در بسیاری از صنایع از جمله داروسازی کاربرد دارد [۱۴ و ۱۵].

اصلی‌ترین پسماند صنعت نفت و گاز، آب تولید شده در طی فرآیند استخراج هیدروکربن است [۱]. به ازای هر بشکه نفت خام استخراج شده از میادین نفت و گاز، به طور همزمان دو تا سه بشکه آب تولید می‌شود که در چندین مرحله از نفت و گاز جدا می‌شود [۲]. با این حال، تنها ۱٪ از حجم کل آن برای استفاده مجدد تصفیه می‌شود [۳ و ۴]. تولید آب به دلیل بالا رفتن سن میادین قدیمی و افزایش جهانی تولید نفت، در حال افزایش است [۵ و ۶]. پیش‌بینی می‌شود که نرخ تولید جهانی آب از عملیات استخراج نفت و گاز از نرخ فعلی که ۲۵۰ bbl/d است، به بیش از ۶۰۰ bbl/d برسد [۴ و ۷]. گزینه‌های متعددی برای دفع آب تولیدی وجود دارد که شامل تزریق به چاه دفع آب، تخلیه سطحی، تصفیه توسط تاسیسات تصفیه طراحی شده برای استفاده مفید از آب و نمک‌های جداشده و همچنین تزریق مجدد برای عملیات شکست یا ازدیاد برداشت می‌باشد (شکل ۱). تزریق به چاه‌های دفعی متداول‌ترین روش دفع آب تولیدی با هزینه‌ای در حدود ۰/۴ تا ۱/۷۵ دلار به ازای هر بشکه است [۸]. در سال‌های اخیر، تصفیه آب تولیدی به عنوان گامی حیاتی در جهت استفاده مجدد، بازیابی عناصر ارزشمند و تخلیه ایمن آن با توجه به افزایش نرخ تولید این آب مورد توجه



شکل ۱ روش‌های دفع آب تولیدی.

Fig. 1 Methods of produced water disposal.

شود [۱۶]. قبل از مهاجرت سیالات هیدروکربنی و به دام افتادن آن‌ها در سنگ مخزن، حفرات سنگ مخزن با آب شور اشباع هستند. سپس، این آب، که آب همزاد<sup>۴</sup> نامیده می‌شود، توسط هیدروکربن جایگزین می‌شود و مقدار آب شور کاهش می‌یابد. در نتیجه در حفرات نفت، گاز و آب شور وجود دارد. علاوه بر آب همزاد، آب (سیلاب‌زنی) یا ترکیب آن با مواد شیمیایی (از دید برداشت) ممکن است به مخزن تزریق شده باشد تا بهبود بازیابی نفت ایجاد شود. بنابراین، منبع آب تولیدی مجموع آب همزاد، آب تزریق شده و آب آبخوان در صورت مخروطی شدن می‌باشد [۱۷]. آب تولیدی علاوه بر ترکیبات آلی، حاوی فلزات سنگین و غلظت‌های بالا از جامدات و مواد شیمیایی محلول است [۱۸ و ۱۹].

**جدول ۱** اجزای آب تولیدی را دسته‌بندی کرده و انواع و غلظت میانگین فلزات در **جدول ۲** نشان داده شده است. این اجزا به ساختار زمین‌شناسی، عمر مخزن، استراتژی‌های تکمیل چاه (حفره باز یا جداری گذاری شده)، نرخ تولید، موقعیت میدان نفتی، ترکیب هیدروکربن و آب استفاده شده برای بازیافت ثانویه یا ثالثیه نفت و غیره بستگی دارد [۱۸، ۲۰ و ۲۱].

هدف این پژوهش تأکید بر اهمیت تصفیه و استفاده مجدد از آب تولیدی است تا نه تنها وابستگی به منابع محدود آب شیرین کاهش یابد؛ بلکه عناصر ارزشمند موجود در این آب استحصال و بخش قابل توجهی از نیاز کشور به این عناصر تامین گردد. در ابتدا کلیاتی از ماهیت آب تولیدی به عنوان محلولی غنی از فلزات ارزشمند و همچنین اثرات آن بر محیط‌زیست ارائه گردیده است. سپس مروری بر روش‌های استحصال فلزات استراتژیک لیتیوم و استرانسیوم از آب تولیدی میادین نفت و گاز خواهد شد. روش‌های جداسازی شامل تصفیه شیمیایی (استخراج با حلال، رسوب‌گذاری و انعقاد الکتریکی) و فیزیکی (جذب سطحی و فناوری غشائی) می‌باشند. با مقایسه مزایا و معایب هر کدام، می‌توان مناسب‌ترین روش جداسازی با توجه به هزینه، عملکرد و آسیب‌های زیست محیطی آن پیشنهاد کرد.

### منشاء و ماهیت آب تولیدی

آب تولیدی همراه با هیدروکربن می‌تواند از مخازن متعارف نفتی یا غیر متعارف مانند ماسه‌های کم‌تراوا<sup>۱</sup>، متان لایه‌های زغالی<sup>۲</sup> و گاز شیل<sup>۳</sup> استخراج

**جدول ۱** دسته بندی اجزای آب تولیدی [۲۱].

Table 1 Classification of produced water components.

| Group                                     | Main components                                                                                                                                                                                                       | Group           | Main components                                                                                                                                                                                           |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Dissoved and suspended organic components | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Waxes</li> <li>• Carbonates</li> <li>• Clay and Sand</li> <li>• Deposits</li> <li>• Corrosions</li> </ul>                                                                    | Produced solids | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Benzene, toluene, ethylbenzene, xylene</li> <li>• Naphthalene, phenanthrene, dibenzothiophene</li> <li>• Polyaromatic hydrocarbons</li> <li>• Phenols</li> </ul> |
| Dissolved solids                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Inhibitors</li> <li>• Biocides</li> <li>• Asphaltene Suspenders</li> <li>• Paraffin Inhibitors</li> <li>• Antifoams</li> <li>• Demulsifiers</li> <li>• Clarifiers</li> </ul> | Chemicals       | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Anions</li> <li>• Cations</li> <li>• Heavy metals</li> <li>• Radioactive materials</li> </ul>                                                                    |
| Dissolved gasses                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• CO<sub>2</sub></li> <li>• H<sub>2</sub>S</li> <li>• O<sub>2</sub></li> </ul>                                                                                                 |                 |                                                                                                                                                                                                           |

1. Tight Sand

2. Coal Bed Methane

3. Shale Gas

4. Water with Oil or Integreated Water

جدول ۲ نوع و غلظت فلزات موجود در آب تولیدی [۲۱].  
Table 2 Types and concentrations of metals in produced water.

| Metal    | Mean concentration (mg / L) | Metal  | Mean concentration (mg / L) | Metal     | Mean concentration (mg / L) | Metal     | Mean concentration (mg / L) |
|----------|-----------------------------|--------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| Aluminum | 282.6                       | Copper | 29.94                       | Manganese | 58.35                       | Barium    | 633                         |
| Lithium  | 29.36                       | Lead   | 71.57                       | Arsenic   | 3.63                        | Strantium | 2619.75                     |
| Titanium | 0.355                       | Nickel | 81.05                       | Boron     | 33.96                       | Cadmium   | 8.77                        |
| Mercury  | 0.0015                      | Zinc   | 29.76                       | Iron      | 172.28                      | Chromium  | 24.62                       |

واکنش فلزات با یون‌های دیگر را نیز نباید نادیده گرفت. به عنوان مثال، رسوب ناشی از واکنش آهن با اکسیژن می‌تواند مسیر حرکت سیال در سازند را مسدود کند [۲۷].

### استحصال فلزات استراتژیک از آب تولیدی

فلزات استراتژیک به فلزاتی گفته می‌شود که در صنایع نوین و پیشرفته کشورها به کار می‌روند. اما مواد اولیه، فناوری یا تجهیزات لازم برای تولید آنها در کشورها محدود یا به کشورهای خارجی وابسته است. عناصر خاکی نادر، لیتیم، باریوم، استرانسیوم مشمول این دسته از عناصر ارزشمند برای کشور می‌شوند. برخی از فلزات رایج مانند مس و سرب در حال حاضر با نرخ بیش از ۵۰٪ بازیافت می‌شوند، اما با این وجود پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۵۰ دچار کمبود عرضه شوند. اکثر فلزات استراتژیک (مانند عناصر نادر خاکی) به‌طور گسترده قابل بازیافت نیستند، زیرا آنها در مقادیر کم در محصولات با ترکیبات پیچیده عنصری مانند تراشه‌های کامپیوتری، دستگاه‌های اپتوالکترونیک و آهنربا با استحکام بالا استفاده می‌شوند [۲۸]. بازیابی فلزات ارزشمند از آب‌های شور طبیعی، مانند آب دریا، دریاچه‌های نمکی، آبخوان‌های زمین‌گرمایی و آب تولیدی به دلیل پیشرفت تکنولوژی تصفیه آب و افزایش تقاضای آب، در حال ترویج است [۹]. در بین اجزای موجود آب تولیدی، استحصال عناصر معدنی اکثر مواقع ارزش هزینه تصفیه را دارد؛ حتی میزان برخی از آنها بیشتر از موجودی آنها در خشکی است [۱۳ و ۲۹].

کاتیون‌هایی مثل سدیم، پتاسیم، کلسیم، منیزیم، باریوم، استرانسیوم، آهن، لیتیم و فلزات سنگین مانند کادمیوم، کروم، مس، سرب، نیکل و نقره می‌توانند با غلظت‌هایی از چند میلی‌گرم بر لیتر تا چندین هزار میلی‌گرم بر لیتر بسته به pH و شرایط دیگر یافت شوند. از آنجایی که برخی فلزات اثرات زیانباری بر محیط‌زیست دارند، مواد سمی محسوب می‌شوند و حذف آنها ضروری است [۱۲ و ۲۱].

### اثرات زیست محیطی

آب تولیدی محلولی شور و سمی است که از طریق تزریق به چاه دفعی، تزریق مجدد به مخزن و یا تخلیه در آب‌های سطحی دفع می‌شود. این آب محیط‌زیست را آلوده و در نتیجه سلامت موجودات زنده را تهدید می‌کند [۹ و ۲۲]. اصلی‌ترین نگرانی زیست محیطی برای میادین دریایی، تخلیه غیر استاندارد آب تولیدی در دریا است. اما نمک موجود در آب تولیدی میادین خشکی تهدیدی برای سفره‌های آب زیرزمینی و آب‌های سطحی هستند [۱۸ و ۲۳]. غلظت فلزات در آب تولید شده بر اساس طول عمر مخزن و خصوصیات زمین شناسی متفاوت است، اما غلظت آنها با میزان آب تولید شده از مخزن ارتباطی ندارد [۲۴]. اما معمولاً دارای غلظت بالاتری از فلزات نسبت به آب دریا است. برخی از فلزات مانند استرانسیوم غلظت بسیار بالایی در آب‌های شور دارند و بر خلاف سایر مواد تمایل دارند برای مدت طولانی‌تری در اکوسیستم باقی بمانند [۲۵ و ۲۶]. علاوه بر سمیت،

تنها حدود ۷ mg/L است [۴۴].

### روش‌های بازیابی لیتیوم و استرانسیوم جذب سطحی

جذب سطحی یک روش اقتصادی و دوستدار محیط زیست است که در غلظت‌های کم ماده جذب‌شونده بهتر کار می‌کند و نیاز به زمان عملیات کمتری نسبت به روش‌های دیگر دارد [۴۵ و ۴۶]. در صنعت آب فرآیند جذب سطحی به انتقال جرم از یک فاز مایع به یک فاز جامد اطلاق می‌شود. در این فرآیند ماده جذب‌شونده ذره‌ای منفرد و معلق است که تحت تاثیر برهم‌کنش نیروهای الکتروستاتیکی-واندروالسی به ماده جاذب می‌چسبند. ماده جاذب فاز جامدی است که ماده جذب‌شونده را روی بستر خود تجمع می‌دهد (شکل ۲) [۴۶-۴۸]. این فرآیند می‌تواند با چسبیدن ذره معلق دیگری به ذره معلق اولیه چسبیده به بستر جاذب ادامه پیدا کند. جاذب ماده ای جامد با محیط متخلخل و سطح تماس داخلی زیاد است که برای جذب سطحی استفاده می‌شود [۴۶]. در مطالعات اخیر، از انواع مختلف جاذب مانند کربن فعال، رس‌های آلی، آلومینای فعال و به ویژه فلزات واسطه غیرآلی استفاده شده است که قابلیت استفاده مجدد دارند [۷، ۴۵ و ۴۹]. مزیت اصلی فناوری جذب، کارایی بالا و قابلیت استفاده مجدد از جاذب‌ها پس از چندین چرخه جذب-دفع است. با این حال، یکی از چالش‌های این روش، یافتن جاذب‌های با عملکرد بالا و هزینه مناسب برای کاربردهای صنعتی با مقیاس بزرگ است.

### جاذب‌های لیتیوم

شعاع یونی لیتیوم کوچکتر از کاتیون‌های دو ظرفیتی موجود در آب تولیدی است. این باعث می‌شود که در طی فرآیند جذب سطحی، لیتیوم نسبت به سایر کاتیون‌های دو ظرفیتی که نمی‌توانند از طریق سایت‌های تبادل جاذب عبور کنند، انتخاب‌پذیری بهتری داشته باشد [۵۰].

فلز استراتژیک لیتیوم به دلیل چگالی انرژی و توان بالا، رسانایی الکتریکی و گرمایی در صنایع مختلف از جمله ذخیره‌سازی انرژی در دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل و وسایل نقلیه الکتریکی مورد توجه قرار گرفته است [۱۱، ۱۳ و ۳۰]. افزایش تقاضا برای لیتیوم به طور عمده به استفاده از باتری‌های لیتیومی نسبت داده می‌شود که ۸۰٪ از بازار لیتیوم در سال ۲۰۲۳ را تشکیل می‌دهند؛ انتظار می‌رود که با توجه به حرکت جهانی به سمت منابع انرژی نو و دوری از سوخت‌های فسیلی، لیتیوم ماده اصلی گذار انرژی باشد [۳۱ و ۳۲]. طبق آمار سال ۲۰۲۲، میزان ذخایر جهانی لیتیوم ۲۶ میلیون تن بوده است [۳۳]. لیتیوم به دو روش استخراج می‌شود. روش اول استخراج از سنگ معادن است که حداکثر حاوی ۵٪ لیتیوم هستند. روش دوم که بیشتر تجاری است، بازیابی لیتیوم از آب شور می‌باشد [۳۴]. پیش‌بینی می‌شود که آب‌های شور همچنان منبع اصلی تولید باقی‌مانند و ۶۷٪ از کل تولید تا سال ۲۱۰۰ را به دلیل هزینه‌های استخراج پایین‌تر و منابع فراوان تشکیل دهند. ۳۳٪ باقی‌مانده از معادن استخراج خواهد شد [۳۵]. در نتیجه، لیتیوم موجود در آب تولیدی تا حدودی می‌تواند نیاز روزافزون به لیتیوم در دنیا را برآورده کند [۱۱ و ۱۳]. از بین تمام فلزات قلیایی خاکی، استرانسیوم کمترین فراوانی را در پوسته زمین دارد و غلظتی بین ۰/۰۲٪ و ۰/۰۴٪ دارد [۱۱]. طیف وسیعی از صنایع، از جمله سرامیک، رنگ، مواد آتش‌بازی، الکترونیک و داروسازی از استرانسیوم استفاده می‌کنند [۱۵، ۳۶-۴۱]. بخش عمده تولید این فلز در جهان از آب‌های شور حاوی استرانسیوم به دست می‌آید [۴۲]. با این حال، تولید کافی استرانسیوم برای برآورده کردن نیازهای فعلی و آینده باید تضمین شود [۴۳].

آب تولیدی به عنوان منبعی مقرون به صرفه‌تر برای تولید استرانسیوم نسبت به سایر آب‌های شور طبیعی در نظر گرفته می‌شوند [۴۲]. در منطقه چای‌دام<sup>۱</sup> چین، آب تولیدی دارای غلظت استرانسیوم بالای ۱۰۰ mg/L است [۴۳]، در حالی که در آب دریا

1. Qaidam Basin, China

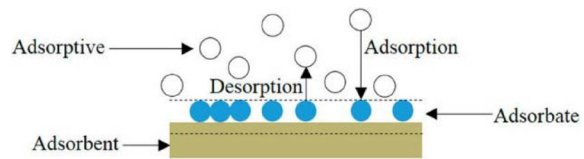
نتیجه آزاد شدن پروتون‌ها از جاذب در محلول می‌باشد [۵۶]. در طول مکانیسم جذب، پیوندهای O-H در  $H_2TiO_3$  شکسته شده و پیوند O-Li تشکیل می‌شود [۵۷]. جابجایی یون هیدروژن با یون لیتیوم اگرچه منجر به کاهش pH آب می‌شود، اما در ساختار کریستالی ماده جاذب تغییر نمی‌کند [۵۶]. نرخ هدر رفت تیتانیوم و استخراج لیتیوم برای نسبت‌های مولی مختلف لیتیوم به تیتانیوم در شکل ۳ مقایسه شده است. با افزایش این نسبت، نرخ هدر رفت تیتانیوم به تدریج افزایش می‌یابد [۵۸]. نرخ کم آب ورودی، می‌تواند باعث بهبود کارایی هیدروژن تیتانیوم اکسید شود. این عمل مانع از تجمع یون هیدروژن می‌شود تا pH پایین بر جذب یون لیتیوم تأثیر منفی نگذارد [۵۹].

$KHCO_3$  به عنوان بافر برای ثابت نگه داشتن pH محلول در حدود ۷ پیشنهاد شده است [۵۰].

جاذب هیدروژن تیتانیوم اکسید حتی در حضور آلکان‌ها انتخاب‌پذیری بالایی نشان داد، بنابراین می‌توان از آن برای استحصال لیتیوم از آب تولیدی که دارای مقدار زیادی آلکان است استفاده کرد. با این حال، حذف ترکیبات آلی، به‌ویژه آن‌هایی که وزن مولکولی کم دارند، قبل از فرایند بازیابی لیتیوم و انجام فرایند پیش‌تصفیه برای رسوب‌گذاری شیمیایی کاتیون‌های دو ظرفیتی رقیب مانند باریم، کلسیم و استرانسیوم نیز تأثیرگذار است [۵۰، ۶۰ و ۶۱].

#### لیتیوم منگنز اکسید

هیدروکسید فلزات چهار و پنج ظرفیتی دارای خاصیت تبادل یونی به‌عنوان جاذب هستند [۶۲]. ظرفیت تبادل یونی جاذب وابسته به ترکیب پیش‌ساز آن، یعنی لیتیوم منگنز اکسید می‌باشد [۶۳]. این پیش‌سازها با فرمول شیمیایی  $LixMn_{3-x}O_4$  که از  $Mn_3O_4$  تا  $Li_4Mn_5O_{12}$  را شامل می‌شود، به دلیل خواص شیمیایی و الکتریکی‌شان مشهور هستند [۶۴].



شکل ۲ مکانیسم جذب سطحی [۴۸].  
Fig. 2 Mechanism of the adsorption process.

جاذب غربال یون لیتیوم<sup>۱</sup> یک نوع جاذب معدنی با سمیت کم، هزینه پایین، پایداری شیمیایی بالا برای جذب انتخابی یون لیتیوم از آب‌های شور با نسبت منیزیم به لیتیوم بالا می‌باشد. جاذب‌های بر مبنای لیتیوم منگنز اکسید<sup>۲</sup> و لیتیوم تیتانیوم اکسید<sup>۳</sup> دو دسته اصلی جاذب‌های غربال یون لیتیوم هستند. در حالی که انرژی قوی پیوند Ti-O جاذب بر مبنای لیتیوم تیتانیوم اکسید به ایجاد ساختار مولکولی بسیار پایدارتر آن کمک می‌کند؛ اما نرخ جذب کندتری نسبت به نوع لیتیوم منگنز اکسید دارد [۵۱ و ۵۲]. ظرفیت جاذب‌های مختلف برای جذب یون لیتیوم در آب تولیدی گاز شیل در جدول ۳ خلاصه شده است.

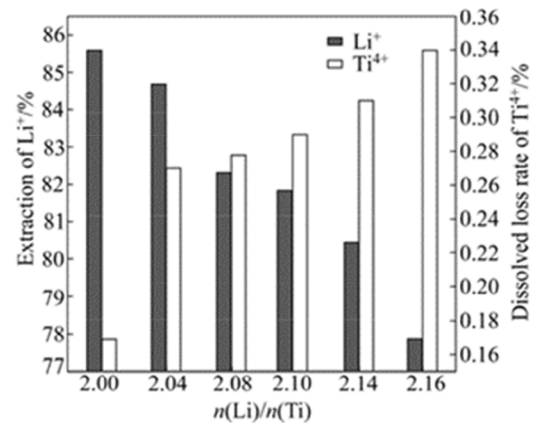
#### لیتیوم تیتانیوم اکسید

جاذب‌های بر مبنای لیتیوم تیتانیوم اکسید دارای برخی مزایای قابل توجه از جمله میزان هدررفت کم تیتانیوم، تفاوت در محلول‌های اسیدی و پایداری ساختار در مقایسه با نوع لیتیوم منگنز اکسید هستند [۵۰ و ۵۳]. ظرفیت جذب تئوری این نوع جاذب برای جذب لیتیوم برابر با  $142/9 \text{ mg/g}$  است. اگرچه این مقدار خیلی بیشتر از جاذب بر مبنای لیتیوم منگنز اکسید می‌باشد، اما ظرفیت جذب واقعی آن کمتر است [۵۴]. لیتیوم تیتانیوم اکسید با روش هیدرولیز، فرآیند سل-ژل، مایکروویز نمک مذاب و یا از واکنش حالت جامد بین تیتانیوم دی‌اکسید ( $TiO_2$ ) و لیتیوم کربنات ( $Li_2CO_3$ ) به‌دست آید. جاذب هیدروژن تیتانیوم اکسید ( $H_2TiO_3$ ) از لیتیوم تیتانیوم اکسید<sup>۴</sup> و هیدروکلریک اسید (۰/۲۵ مولار) تهیه می‌شود [۵۵].

جذب یون لیتیوم توسط هیدروژن تیتانیوم اکسید،

1. Lithium Ion Sieve
2. lithium Manganese Oxide
3. lithium Titanium Oxide
4. Hydrogen Titanium Oxide

۱۱، ظرفیت جذب هیدروژن منگنز اکسید افزایش می‌یابد [۶۹ و ۷۰]. برای تهیه جاذب‌های (HMO- (Fe, Ni, Al) یک گرم لیتیوم منگنز اکسید را با یک لیتر محلول هیدروکلریک اسید (۰/۵ مولار) ترکیب کردند و آن را با کاتیون‌های فلزی آهن، نیکل و آلومینیوم از طریق واکنش فاز جامد ارتقا دادند. به‌طور کلی بازیابی لیتیوم از آب تولیدی گاز شیل با HMO-R نسبت به هیدروژن منگنز اکسید بهتر انجام شد، جاذب HMO-Al به درصد بالای استحصال لیتیوم رسید و مقدار هدر رفت منگنز کمتر شد [۷۰].



شکل ۳ تاثیر نسبت لیتیوم به تیتانیوم بر درصد استحصال لیتیوم و هدر رفت محلول [۵۸].  
 Fig. 3 Effect of Li/Ti Molar Ratio on Lithium Recovery Efficiency and Titanium Dissolution Loss.

### جاذب‌های استرانسیوم

جذب سطحی یکی از روش‌های مؤثر برای جداسازی استرانسیوم است که در طراحی انعطاف‌پذیری بالایی را فراهم می‌کند. جاذب‌های مختلفی، مانند پلی آنتی مونیک اسید، تیتانات سدیم و زئولیت، مواد نانو کربن، سلولز و سولفیدهای فلزی برای بازیابی استرانسیوم از محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. جاذب‌های معدنی پودری هستند و بخشی از آن‌ها در طی فرآیند جداسازی در محلول از بین می‌رود. جاذب‌های آلی معمولاً پایداری خوبی دارند و می‌توانند به‌طور مستقیم پس از شکل‌دهی استفاده شوند [۴۳]. بازیابی استرانسیوم از آب تولیدی توسط دو نوع جاذب پلیمری انجام شده است که در ادامه معرفی شده‌اند.

هیدروژن منگنز اکسید<sup>۱</sup> (HMO) با فرمول شیمیایی  $H_{1.33}Mn_{1.67}O_4$  به عنوان یکی از بهترین جاذب‌ها برای بازیابی لیتیوم از آب تولیدی به دلیل پایداری شیمیایی بالا، ظرفیت جذب بالا، انتخاب‌پذیری بالا، سمیت کم، هزینه پایین، قابلیت استفاده مجدد و آرایش شیمیایی جدید شناخته می‌شود. اما از معایب آن می‌توان به هدر رفت زیاد محلول و انحلال جاذب در طول اسیدشویی است [۶۵]. این جاذب‌ها با روش‌های سل ژل، واکنش حالت جامد و فرآیند هیدروترمال تهیه می‌شوند [۶۶-۶۸]. جاذب  $H_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  بالاترین ظرفیت جذب را دارد اما فرآیند سنتز آن مشکل است و با واکنش حالت جامد معمولی قابل ساخت نیست [۵۴ و ۶۸]. با افزایش دما، پیش‌تصفیه مناسب و افزایش در محدوده ۴ تا

جدول ۳ بازیابی لیتیوم از آب تولیدی گاز شیل با روش جذب سطحی.  
 Table 3 Lithium Recovery from Shale Gas Produced Water Using Adsorption Process.

| Source of produced water                            | Adsorbant                                                                     | Adsorbant capacity        | .Ref |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|------|
| Gas shale in Sichuan Basin, China                   | $H_{1.33}Mn_{1.67}O_4$                                                        | (mg/g) 13.27              | [70] |
| Gas shale in Sichuan Basin, China                   | Sodium alginate (5% wg) and $H_{1.33}Mn_{1.67}O$                              | (mg/g) 12.48              | [71] |
| Gas shale in Tongliang District of Chongqing, China | $\uparrow H_{1.33-x}R_xMn_{1.67-x}O_4, H_{1.33}Mn_{1.67}O$<br>(Al, Ni, Fe :R) | (mg/g) 29, 20.7, 20.7, 13 | [69] |
| Marcellus shale                                     | $H_2TiO_3$                                                                    | (mmol/g) 2.58             | [50] |
| (Marcellus shale(pretreated                         | $H_2TiO_3$                                                                    | (mmol/g) 3.61             | [50] |

1. Hydrogen Manganese Oxide

## پلیمرهای قالب یونی

پلیمر قالب یونی نوعی پلیمر هوشمند است که به طور خاص برای تشخیص و جداسازی یون‌های خاص طراحی شده است که به‌عنوان جاذب‌هایی با عملکرد خوب، هزینه پایین و پایداری حرارتی و مکانیکی بسیار بالا مورد استفاده قرار گرفته‌است. در این روش حرکات مولکول‌ها در ساختار پلیمر فریز شده و یک شبکه پلیمری حول مولکول هدف ایجاد می‌شود. حذف الگو، حفره‌های در بستر پلیمر باقی می‌گذارد که از نظر شکل و اندازه مکمل مولکول هدف هستند. در نتیجه، جذب انتخابی مولکول هدف توسط پلیمر اتفاق خواهد افتاد [۷۲]. یک نوع جاذب پلیمر قالب یونی با استفاده از آلزینات سدیم<sup>۱</sup> و شستشو با تیوگلیکولیک اسید و هیدروکلریک اسید، برای جذب یون استرانسیوم سنتز شد. آلزینات سدیم عملکرد جذب چشمگیری (۱۵۳/۵ mg/g) برای یون استرانسیوم داشت و پس از پنج چرخه جذب-دفع تنها ۰/۴۲٪ کاهش در ظرفیت جذب نشان داد [۴۳].

## رزین کیلیت

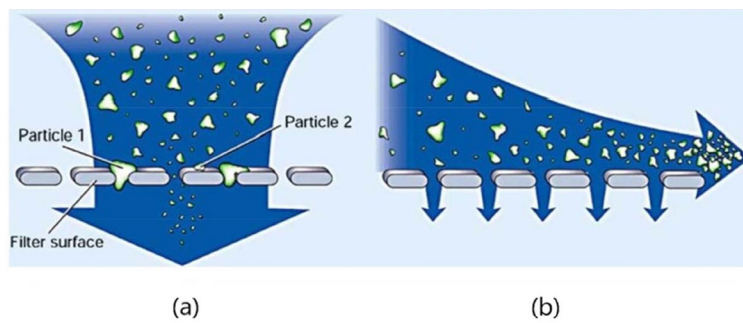
کیلیت ترکیبی ناجورحلقه و دارای حداقل یک کاتیون فلزی یا یون هیدروژن است. رزین‌های کیلیت‌کننده<sup>۲</sup> حاوی گروه‌های عاملی مانند آمین‌ها، کربوکسیلات‌ها، فسفونات‌ها یا تیول‌ها هستند که به یون‌های فلزی متصل می‌شوند و کمپلکس‌های پایداری را تشکیل می‌دهند. تشکیل کمپلکس باعث ایجاد یک حلقه متقارن حول یون فلزی می‌شود که به آن کمپلکس کلاته می‌گویند. در نتیجه این یون‌ها دیگر قادر به تشکیل پیوند با سایر یون‌ها برای ایجاد رسوب نمی‌باشند. یک نوع رزین کیلیت‌کننده که مبتنی بر اسید سولفونیک بود، ۶۰٪ از استرانسیوم موجود در آب تولیدی را بازیابی کرد [۷۳].

## فیلتراسیون غشائی

تکنولوژی فیلتراسیون غشائی در سال‌های اخیر برای

جداسازی‌های متنوع در تصفیه آب تولیدی استفاده شده است، زیرا می‌تواند معایب تکنیک‌های تصفیه موجود را که شامل استفاده از مواد شیمیایی سمی، نیاز به تنظیمات ویژه ابزارآلات و تولید محصولات جانبی است، برطرف کند [۵ و ۱۸]. چهار نوع فرآیند اصلی غشائی مبتنی بر فشار شامل میکروفیلتراسیون (MF) با بزرگ‌ترین منافذ و پس از آن غشاهای اولترافیلتراسیون (UF)، نانوفیلتراسیون (NF) و اسمز معکوس (RO) هستند [۵ و ۱۹]. غشا میکروفیلتر یک ماده میکروحفره نیمه‌تراوا ساخته شده از سرامیک، فلز و پلیمر است که با اعمال نیروی محرکه غشا، ذرات ۰/۱ تا ۱۰ میکرون را جدا می‌کند [۱۹، ۷۴-۷۷]. جداسازی ذرات معلق با روش میکروفیلتراسیون، درشت‌مولکول‌ها با اولترافیلتراسیون و اجزای محلول و یونی با اسمز معکوس انجام می‌شود. غشاهای نانوفیلتر اغلب برای گزینش انتخابی یون‌های چند ظرفیتی در رقابت با یون‌های تک ظرفیتی ساخته می‌شوند [۱۸]. اسمز معکوس می‌تواند آلاینده‌های کوچکتری نسبت به سایر انواع غشا را حذف کند (۰/۰۰۰۱ تا ۰/۰۰۱ μm) [۱۶ و ۷۸] و به عنوان روشی برای جداسازی در سطح ماکرو و میکرو برای حذف آلاینده‌ها از آب تولیدی استفاده شده است [۷۵ و ۷۹]. تکنولوژی غشا در دو نوع فرآیند فیلتراسیون استفاده می‌شود فیلتراسیون با جریان مماسی و فیلتراسیون ته بسته (شکل ۴). در فیلتراسیون جریان مماسی، جریان سیال بر سطح غشا مماس است، بخش فیلتر شده به طور عمود بر جریان سیال ورودی از غشا خارج می‌شود و سیال حفظ شده نیز همراه با جریان سیال ورودی از غشا خارج می‌شود [۸۰]. در فیلتراسیون ته بسته، جریان سیال عمود بر سطح غشا است که باعث گرفتگی<sup>۳</sup> شدید می‌شود [۸۱].

1. Hydrogen Manganese Oxide  
2. Chelating Resin  
3. Fouling



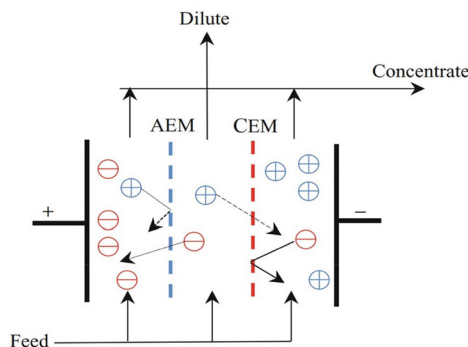
شکل ۴ مقایسه دو نوع غشا: (a) جریان متقاطع، (b) ته بسته [۸۲].  
**Fig. 4** Comparison of Membrane Filtration Modes: (a) Cross-Flow, (b) Dead-End Filtration.

به  $2000 \text{ mg/L}$  رسید [۸۶]. نانوفیلتراسیون یک روش جداسازی فشار محور، با اندازه منافذ  $0.1$  تا  $1 \mu\text{m}$  است که در فشار آب ۸ بار عمل می‌کند [۱۹] و [۸۷]. آب تولیدی با استفاده از نیروی مکانیکی از غشای نانوفیلتر می‌تواند رد شود تا کاتیون‌های دوظرفیتی پشت غشا باقی بمانند (شکل ۵) [۸۸] و [۸۹]. فرآیند اسمز معکوس نیاز به فشار تراغشایی<sup>۱</sup> تا  $60 \text{ bar}$  دارد [۶]. هنگامی که فشار اعمال شده بیشتر از فشار اسمزی می‌شود، آب تغذیه از غشا عبور می‌کند و نمک و سایر مواد معدنی را پشت غشا جا می‌گذارد و به صورت آب تصفیه شده خارج می‌شود [۹۰]. سیستم اسمز معکوس طول عمر ۳ تا ۷ (year) سال دارد [۹۱]. برای کاهش رسوب‌گذاری و حفظ یکپارچگی غشا، پیش‌تصفیه مناسب قبل از عملیات اسمز معکوس ضروری است [۹۲]. علی‌رغم عملکرد عالی غشاها، پارامترهای خاصی می‌توانند بر آن‌ها تأثیر بگذارند. با گذشت زمان فیلتراسیون، به دلیل پلاریزاسیون غلظت<sup>۲</sup> ماده حل‌شده روی سطح غشاء و سپس رسوب‌گذاری باعث کاهش جریان می‌شوند. رسوب‌گذاری غشا مقاومت اهمی سلول را افزایش داده و به طور غیرقابل بازگشتی کارایی را کاهش می‌دهد [۱۹، ۹۳ و ۹۴]. علاوه بر این، شوری زیاد و pH پایین ممکن است بر انتخاب‌پذیری یون هدف تأثیر بگذارد. تکنیک‌های پیش‌تصفیه نشان داده‌اند که عملکرد غشا را بهبود بخشیده و هزینه‌ها را کاهش می‌دهند [۴].

میکروفیلتراسیون به فشار کم تراغشایی (۱ تا  $\text{psi}$ ) نیاز دارد و می‌تواند در هر دو حالت جریان مماسی یا جریان ته‌بسته عمل کند [۷]. غشاهای میکروفیلتراسیون بر اساس موادی که از آنها ساخته شده‌اند به دو دسته غیرآلی (سرامیکی) و پلیمری تقسیم می‌شوند [۱۹]. غشاهای غیرآلی معمولاً بر پایه مواد سرامیکی هستند و پایداری شیمیایی و حرارتی بیشتری نسبت به غشاهای پلیمری دارند و در نتیجه، معمولاً عملکرد بهتری در بازیابی دارند [۸۳]. غشاهای سرامیکی که دارای عمر مفید ۱۰ سال هستند، از خاک‌های حاوی نیتریدها، کاربیدها و اکسیدهای فلزاتی مانند آلومینیوم، تیتانیوم، سیلیکون و زیرکونیوم ساخته می‌شوند [۷ و ۸۳]. با استفاده از شستشوی معکوس بین سیکل‌های فیلتراسیون، نشان داده شده که غشاهای میکروفیلتر سرامیکی می‌توانند نفوذپذیری  $1400 \text{ L/m}^2\text{.h.bar}$  را در زمانی که از آب تولیدی در حال تصفیه است، حفظ کنند [۸۴]. غشاهای پلیمری از یک پلیمر یا ترکیبی از پلیمرها مانند PES، PSF، PVDF و غیره ساخته می‌شوند که ساخت آنها آسان‌تر و ارزان‌تر از غشاهای غیرآلی است [۱۹]. عمر مفید این غشاها تقریباً ۷ سال است [۱۶]. از آنجایی که این غشاها نمی‌توانند مولکول‌های فرار یا با وزن مولکولی کم را جدا کنند و با توجه به ماهیت پیچیده آب تولیدی، میکروفیلتراسیون با روش‌های پیش یا پس‌تصفیه ترکیب شده‌اند تا از رسوب‌گیری غشا جلوگیری کنند [۸۵]. به عنوان مثال، در یک پژوهش از تصفیه شیمیایی و غشا استفاده شد و غلظت یون لیتیوم

1. Transmembrane Pressure  
 2. Concentration Polarization

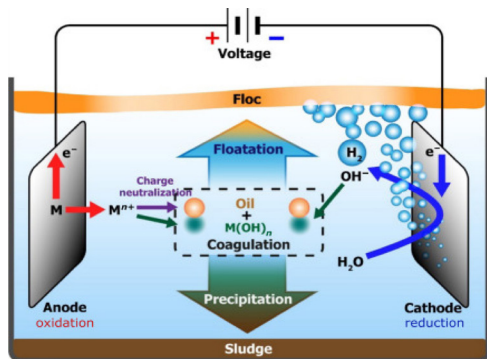
شور، نیاز به اعمال ولتاژهای بالا و صرف زمان زیاد است. در نتیجه ترکیب الکترودیالیز با دیگر روش‌های جداسازی مانند اسمز معکوس می‌تواند بازدهی خوبی داشته باشد.



شکل ۶ ساختار و عملکرد یک سل الکترودیالیز [۱۰۰].  
Fig. 6 Electrodialysis mechanism.

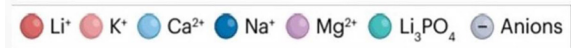
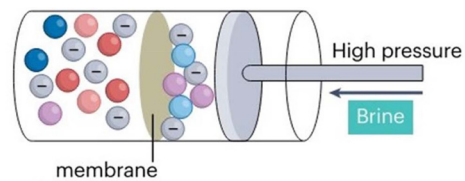
### انعقاد الکتریکی

انعقاد الکتریکی برای حذف جامدات محلول از آب تولیدی به ویژه جریان برگشتی از عملیات شکاف هیدرولیکی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۰۱ و ۱۰۲]. مکانیسم آن در شکل ۷ نشان داده شده و دارای چهار مرحله است:



شکل ۷ مکانیسم انعقاد شیمیایی [۱۰۵].  
Fig. 7 Electrocoagulation mechanism.

۱- الکترولیز: در این مرحله، یک منبع جریان الکتریکی به الکترودهای فلزی (برای مثال آلومینیومی) که در آب غوطه‌ور هستند، متصل می‌شود. جریان الکتریکی باعث می‌شود که یون فلزی از الکتروود آزاد شوند. همچنین طی الکترولیز آب، یون هیدروکسید و گاز هیدروژن به‌طور متوالی تولید شود.



شکل ۵ روش نانو فیلتراسیون برای استخراج یون لیتیوم با استفاده از نیروی مکانیکی [۸۸].  
Fig. 5 NF driven by mechanical force.

### الکترودیالیز

فرآیند الکترودیالیز از روش‌های مبتنی بر غشا می‌باشد که از نیروی محرکه الکتروشیمیایی برای جداسازی یون‌های موجود در آب تولیدی استفاده می‌کند. در الکترودیالیز، غشاها برای عبور یون‌های خاص بر اساس بار الکتریکی طراحی شده‌اند، در حالی که در فیلتراسیون غشائی، غشاها ذرات را بر اساس اندازه و ویژگی‌های فیزیکی آن‌ها جدا می‌کنند. فضای بین هر دو غشای مجاور یک سل نامیده می‌شود. جریان الکتریکی به محلول اعمال می‌شود که باعث حرکت یون‌های مثبت و منفی به سمت الکترودهای مخالف می‌شود. غشاهای انتخابی یون، یون‌های خاص (کاتیون یا آنیون) را اجازه عبور می‌دهند و بقیه یون‌ها را نگه می‌دارند (شکل ۶) [۹۵]. عملکرد و بازدهی الکترودیالیز به عواملی مانند انرژی، زمان ماند، غلظت یون هدف و شدت رسوب‌گیری غشا و غیره بستگی دارد [۹۶]. ولتاژ اعمال شده هرچه بالاتر باشد، انتخاب‌پذیری و بازیابی لیتیوم در سطح بالاتری حفظ می‌شود. غلظت یون‌های رقیب مانند سدیم، پتاسیم و سولفات در انواع مختلف آب شور متفاوت است. این موضوع ممکن است بر کاربرد الکترودیالیز برای بازیابی لیتیوم تأثیر بگذارد [۹۷]. این روش توانسته است تا ۸۹٪ از نمک موجود در آب تولیدی را حذف و نمک‌زدایی کند [۹۸]. الکترودیالیز روشی مناسب برای نمک‌زدایی آب‌های نسبتاً کم شور باشد [۹۹]. برای نمک‌زدایی از آب‌های بسیار

و مقدار جزئی از سایر کاتیون‌ها مثل کلسیم به دلیل تمایل به پیوند با استخراج کننده، به فاز آلی منتقل می‌شوند. با این حال، بیشتر فلزات ناخالصی در محلول آبی (رفینیت) باقی می‌مانند. فاز آلی حاوی کمپلکس‌های لیتیوم (مستخرجه) شسته می‌شود تا ناخالصی‌ها حذف شوند. سپس فاز آلی با استفاده از یک فاز غیر آلی (معمولاً اسید) جدا می‌شود تا کاتیون‌ها وارد اسید شده و در نهایت با روش تبخیر یا رسوب گذاری با کربنات یا کلرید، جداسازی انجام شود [۱۰۶-۱۰۸]. استخراج لیتیوم از آب تولیدی نیازمند اسیدیته کم و مقدار کافی از حلال یونی استخراج کننده است. برای استخراج کامل، معمولاً یک بار استخراج کافی نیست و باید چندین بار تکرار شود. در پژوهش‌های گذشته بار اول جهت جداسازی بیش از ۹۰٪ از کاتیون‌های دو ظرفیتی (مانند کلسیم، منیزیم، باریوم و استرانسیوم) و کاهش غلظت جامدات محلول<sup>۱</sup> در آب صورت گرفته و سپس جداسازی لیتیوم انجام شده است [۱۰۹ و ۱۱۰]. از حلال‌های یونی پرکاربرد می‌توان به DEHPA اشاره کرد که با یون لیتیوم هماهنگ می‌شود تا استخراج انجام شود. همچنین از نظر شیمیایی پایدار و حلالیت کمی در فاز آبی دارد [۴۵ و ۱۰۹]. از مشکلات رایجی که درصد استحصال لیتیوم با استفاده از حلال را کاهش می‌دهند، حضور ترکیبات آلی و تداخل کاتیون‌های چند ظرفیتی هستند [۱۰۸]. برای بهبود بازیابی، حذف ترکیبات آلی به ویژه آلکان‌های بلند زنجیر، قبل از فرآیند استخراج لیتیوم توصیه می‌شود [۱۱۱]. استخراج با حلال در حال حاضر فناوری غالب برای جداسازی و خالص سازی عناصر خاکی کمیاب است. هر چند حجم زیادی پسماند شیمیایی تولید می‌کند و ماهیت خورنده حلال‌ها به تجهیزات و محیط زیست آسیب می‌رساند. با توجه به هزینه بالای حلال در مقایسه با رسوب‌دهنده‌ها، این روش برای محلول‌هایی با غلظت پایین لیتیوم کارایی ندارد [۱۱۲] (جدول ۴).

۲- انعقاد: یون‌های فلزی آزاد شده از الکتروود با یون‌های هیدروکسید معلق در آب واکنش داده و هیدروکسیدهای فلزی تشکیل می‌شود. این نمک‌های هیدروکسید می‌توانند ذرات معلق و یون‌های دیگر فلزات مثل لیتیوم و استرانسیوم را جذب کرده و به صورت رسوب درآورند.

۳- شناورسازی: در این مرحله، حباب‌های هیدروژن تولید شده در طول فرایند الکترولیز به سطح آب می‌آیند و رسوبات ایجاد شده را به همراه خود به سطح می‌آورند، جایی که به راحتی می‌توان آنها را جدا کرد.

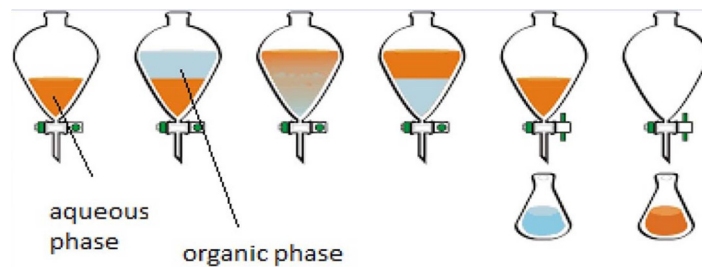
۴- جداسازی: در نهایت، رسوبات از سطح آب جدا شده و آب تصفیه شده به دست می‌آید. فلزات بازیابی شده می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند یا به عنوان پسماند دفع شوند.

ترکیب روش انعقاد الکتریکی با سایر روش‌های تصفیه به طور گسترده‌ای به کار گرفته شده است. از آنجایی که حضور ترکیبات آلی و سایر کاتیون‌های رقیب می‌تواند بر فرآیند بازیابی فلز مورد نظر اثر بگذارد، براساس تحقیقی توسط اسماعیلی‌راد و همکاران نرم‌سازی آب قبل از انعقاد الکتریکی، حدود ۳۰٪ میزان استحصال استرانسیوم را بهبود می‌بخشد [۱۰۳]. همچنین استفاده از روش جذب سطحی با کربن فعال برای از بین بردن ترکیبات آلی قبل از روش انعقاد الکتریکی فلزات را با انتخاب پذیری بهتری حذف کرد [۱۰۴].

### استخراج با حلال

استخراج با حلال که به آن استخراج مایع-مایع نیز گفته می‌شود، روشی است برای جداسازی ترکیبات بر اساس انحلال پذیری نسبی آنها در دو فاز مایع غیرقابل امتزاج، یعنی فاز آلی (غیر قطبی) و فاز آبی (قطبی). یک ماده حلال که برخی ترکیبات موجود در آب را بیشتر در خود حل می‌کند، به فاز آلی اضافه می‌شود و سپس در تماس با فاز آبی قرار می‌گیرد (شکل ۸). کمپلکس‌های آلی فلز مورد نظر

1. Total Dissolved Solids



شکل ۸ مکانیسم استخراج با حلال [۱۱۳].  
Fig. 8 Solvent extraction procedure.

جدول ۴ استخراج لیتیوم و استرانسیوم از آب تولیدی گاز شیل با حلال.  
Table 4 Solvent Extraction of Lithium and Strontium from Shale Gas Produced Water.

| Produced water source      | Extractant    | No of cycles         | Efficiency          | Ref.  |
|----------------------------|---------------|----------------------|---------------------|-------|
| Marcellus shale            | D2EHPA        | 10                   | 30.8% Li<br>100% Sr | [109] |
| (Marcellus shale(synthetic | D2EHPA        | 8                    | 20% Li<br>95% Sr    | [111] |
| Marcellus shale            | Aliquat-DEHPA | 5 for Sr<br>1 for Li | 83% Li<br>100% Sr   | [110] |

ترکیبات لیتیوم را از آب تولیدی استحصال می‌کنند (شکل ۹). پیش‌بینی می‌شود که تا سال ۲۰۳۰ تعداد کارخانه‌های فعال افزایش یابد [۱۱۱]. در آب تولیدی اولیه، بیش از ۹۰٪ نمک‌ها (به جز لیتیوم کلرید) به صورت خودبه‌خود در حوضچه کریستال شده و به عنوان پسماند محسوب می‌شوند. مقدار کل پسماند به‌طور متوسط ۱۱۵ تن به ازای هر تن لیتیوم کربنات است [۸۸]. آب تولیدی موجود در حوضچه تبخیر واقع در یکی از بیابان‌های عربستان به‌طور متوسط حاوی ۱۹۱ میکروگرم در لیتر لیتیوم بود، اما در حوضچه تبخیری نهایی، این غلظت به  $896 \mu\text{g/L}$  (۴۷۰٪ غنی‌سازی) تغییر کرد. برآورد شد که ۱۳۱ تن لیتیوم می‌تواند از این روش، در طول ۲۰ year جمع‌آوری شود [۱۱۵].

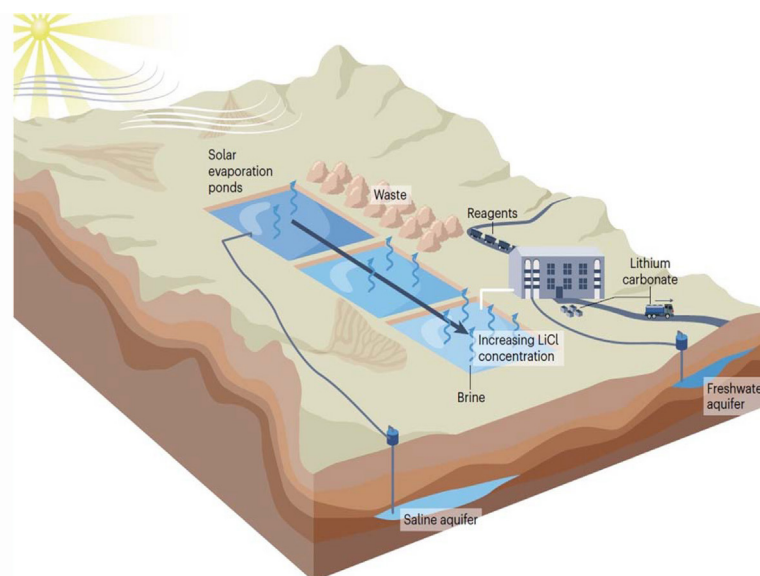
#### استرانسیوم

با استفاده از انرژی خورشیدی، فاز مایع در طی تبخیر غلیظ می‌شود که نهایتاً منجر به هم‌رسوبی نمک‌های کلسیم و استرانسیوم می‌شود. بنابراین، ابتدا باید کلسیم از آب شور حذف شود تا بتوان استرانسیوم را به خوبی بازیابی کرد. حدود ۲۰٪ ترکیبات استرانسیوم از فازهای مایع و جامد آب تولیدی، که در ابتدا فقط حدود ۰/۰۳۷٪ استرانسیوم داشت، بازیابی شد [۴۲].

#### حوضچه تبخیر

##### لیتیوم

حوضچه‌های تبخیر مصنوعی در مناطق بیابانی قرار می‌گیرد تا آب را با استفاده از انرژی خورشیدی تبخیر کند [۱۱۴]. پمپاژ آب تولیدی از مخازن زیرزمینی اولین مرحله است. آب تولیدی به حوضچه‌های باز و کم‌عمق عظیم ریخته می‌شود، جایی که باد و خورشید تبخیر را تسریع کرده و بیش از ۹۰٪ از مقدار اولیه آب تبخیر می‌شود [۱۰۸]. تا زمانی که غلظت لیتیوم به سطح مطلوبی (معمولاً بین ۱۰ تا  $60 \text{ g/L}$ ) برسد تبخیر آب ادامه می‌یابد. پس از آن، آب شور غلیظ شده به تأسیسات تصفیه ارسال می‌شوند که در آنجا از طریق استخراج با حلال، فیلتراسیون یا رسوب‌دهی، ناخالصی‌ها (کلسیم، بور و منیزیم) را حذف کنند. در نهایت، با افزودن سدیم کربنات، لیتیوم کربنات شروع به رسوب گذاری می‌کند [۸۸ و ۱۰۸]. به‌طور معمول، لیتیوم کربنات اولیه به شکل حل شده در آب است و طی رسوب‌گذاری‌های مجدد به خلوص (۹۹/۵ درصد وزنی) می‌رسد. محصول نهایی پودری سفید رنگ، بی بو و پایدار از نظر شیمیایی است [۱۱۲]. در سال ۲۰۲۲، در سراسر جهان، هشت کارخانه با فناوری حوضچه تبخیر در حال بهره‌برداری بودند که



شکل ۹ مراحل استحصال لیتیم با سیستم حوضچه تبخیر [۸۸].  
Fig. 9 Schematic representation of evaporitic technology.

داده شده‌اند.

### زهاب اسیدی معدن

افزودن زهاب اسیدی معدن<sup>۱</sup> به آب تولیدی یکی از روش‌های موثر برای حذف کاتیون‌ها به ویژه استرانسیوم است. زهاب اسیدی معدن حاوی مقدار زیادی سولفات است که می‌تواند با کاتیون‌های موجود در آب تولیدی واکنش داده و رسوبات جامد تشکیل دهد. این رسوبات می‌توانند به راحتی از محلول جدا شوند (شکل ۱۰). این روش توانسته ۷۰٪ از استرانسیوم را بازیابی کند [۱۱۹]. حلالیت استرانسیوم در pH بالای ۷ کاهش می‌یابد که منجر به رسوب‌گذاری می‌شود [۱۲۰]. pH زیر ۶ به بازیابی نامطلوب استرانسیوم منجر می‌شود [۱۱۷].

### پلیمر

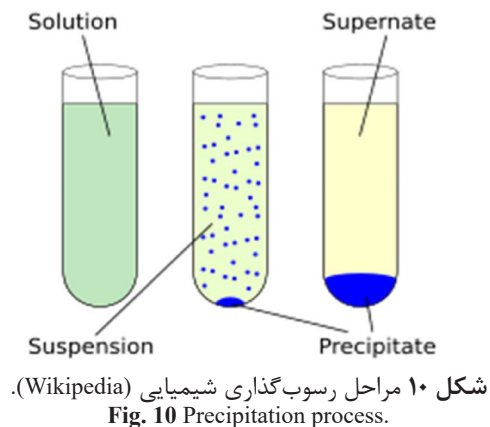
پلی‌الکترولیت‌های محلول در آب، پلیمرهایی هستند که دارای گروه‌های تکرارشونده یونیزه‌شونده هستند که به آن‌ها بار مثبت یا منفی می‌دهند. وقتی پلی‌الکترولیت‌ها با گونه‌های دیگری که بار مخالف دارند (مانند کاتیون‌های چندظرفیتی) پیوند می‌خورند، فاز جامدی ایجاد می‌کنند که می‌تواند از محلول جدا شود.

یک میدان نفتی در جنوب شرقی عربستان از این روش برای بازیابی عناصر نادر استفاده کرد. غلظت استرانسیوم در آب تولیدی این میدان نفتی در ابتدا حدود  $6355 \mu\text{g/L}$  بود و در حوضچه تبخیری نهایی به  $23200 \mu\text{g/L}$  رسید (۳۶۵٪ غنی‌سازی) [۱۱۵].

### رسوب‌گذاری شیمیایی

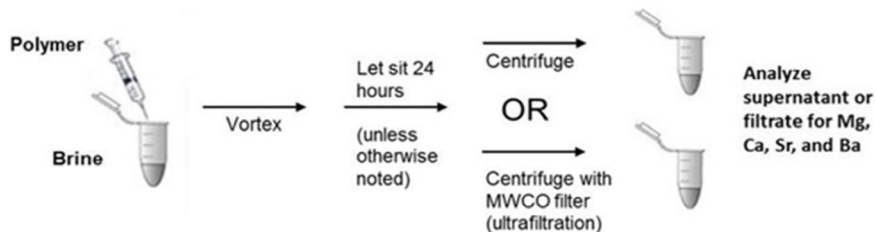
یکی از روش‌های معمول برای تصفیه آب تولیدی رسوب‌گذاری شیمیایی است [۱۱۶]. کاهش حلالیت ذرات محلول باعث می‌شود یون‌ها در طول فرآیند رسوب‌گذاری به رسوبات جامد تبدیل شوند تا به راحتی از آب جدا شوند [۷۹]. این واکنش حاصل تبادل آنیون‌ها و کاتیون‌ها در طی فرآیند تبادل یونی می‌باشد [۱۱۷]. محتوای یونی، درجه اشباع، حلالیت و pH از جمله عواملی هستند که بر فرآیند رسوب‌گذاری تأثیر می‌گذارند [۱۱۷]. فرآیندهای رسوب‌گذاری بر روی مواد خاصی متمرکز هستند، اما ممکن است سایر اجزای موجود در محلول نیز هم‌رسوب شوند [۱۱۸]. به عنوان مثال، هم‌رسوبی مفید سولفات استرانسیوم با سولفات باریوم [۱۱۷]. مواد رسوب دهنده مختلف برای استخراج استرانسیوم و یا لیتیم از آب تولیدی در ادامه توضیح

این فرآیند، تشکیل کمپلکس پلی الکترولیت<sup>۱</sup> نام دارد. آزمایشات مختلفی برای رسوبدهی با کمک پلیمر روی آب تولیدی دو چاه در کانساس<sup>۲</sup> انجام شد که در **جدول ۵** گزارش شده‌اند. پیش تصفیه با اولترافیلتراسیون، باعث شد تمامی پلیمرهای مورد بررسی به جز PVS عملکرد بهتری در فرآیند حذف کاتیون‌ها داشته باشند [۱۲۱]. فرآیند حذف کاتیون‌ها با استفاده از این پلیمرها در **شکل ۱۱** نشان داده شده است.



**جدول ۵** تاثیر انجام پیش تصفیه قبل از رسوب گذاری استرانسیوم با پلیمر [۱۲۱].  
**Table 5** Effect of Pretreatment on Strontium Precipitation Using Polymer-Based Methods

| Polymer | pH            | Maximum Sr removal | (after ultrafiltration pretreatment) pH | Maximum Sr removal (after ultrafiltration pretreatment) |
|---------|---------------|--------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| PAA     | 3             | 18%                | 9                                       | 98%                                                     |
| PSS     | 7             | 42%                | 9                                       | 75%                                                     |
| PSSM    | 2             | 60%                | 4                                       | 75%                                                     |
| pvs     | Not available | 10%                | No change                               | No change                                               |



**شکل ۱۱** فرآیند رسوب گذاری شیمیایی به کمک پلیمر [۱۲۱].  
**Fig. 11** Polymer-Assisted Chemical Precipitation Process.

عملکرد عالی، این نمک دارای محدودیت‌هایی است. برخی از هیدروکسیدهای فلزی آمفوتریک هستند و وجود رسوب آن‌ها همراه با فلزات موجود در آب تولیدی مشکل ایجاد می‌کنند زیرا pH ایده آل برای یک فلز ممکن است فلز دیگری را به محلول بازگرداند. به علاوه، هنگامی که عوامل کمپلکس کننده در آب تولیدی هستند، از رسوب هیدروکسید فلز جلوگیری می‌کنند [۱۲۵]. سدیم سولفات (Na<sup>-</sup>) نیز توانسته ۳۷٪ از استرانسیوم موجود در آب تولیدی را بازیابی کند [۱۲۶]. در پژوهشی دیگر نرخ بازیابی در دمای ۹۰ °C به ۸۶٪ رسید [۱۲۷].

## نمک‌های معدنی

با توجه به pH آب تولیدی، فلزات رفتارهای مختلفی در برابر ماده رسوب دهنده نشان می‌دهند؛ زیرا pH اثر مستقیم روی حلالیت فلزات دارد [۱۲۲]. رسوب‌دهنده‌های معدنی که برای رسوب فلزات استفاده می‌شوند عبارتند از: سود سوزآور (NaOH)، آهک (Ca(OH)<sub>2</sub>) و سودا اش (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). بر اساس کیفیت آب می‌توان از هر یک استفاده کرد. از NaOH برای غلظت کم سختی موقت، (Ca(OH)<sub>2</sub>) برای غلظت کم سختی دائم و سدیم کربنات برای از بین بردن غلظت بالای سختی دائم استفاده می‌شود [۱۲۳]. استفاده از هیدروکسید تا ۹۵٪ از استرانسیوم آب تولیدی را بازیابی کرده است [۱۲۴]. علی‌رغم

1. Polyelectrolyte Complex Formation  
2. Reno County, Kansas

هدف از تصفیه (استفاده مجدد یا تخلیه) است. با بررسی انواع روش جداسازی لیتیوم و استرانسیوم، مزایا و معایب هر روش همراه با بهترین نتایج به دست آمده از پژوهش‌های اخیر در **جدول ۶** جمع‌آوری شده است. پرکاربردترین مکانیزم‌های جداسازی برای بازیابی صنعتی فلزات، از تفاوت انحلال‌پذیری استفاده می‌کنند. اگرچه روش‌های جداسازی مبتنی بر انحلال‌پذیری اعم از رسوب‌گذاری شیمیایی و استخراج با حلال روش‌های موثری برای بازیابی فلزات از آب تولیدی هستند. اما نیاز به حجم زیادی مواد شیمیایی دارند که ایجاد پسماند می‌کنند [۲۸]. جداسازی فلزات بر اساس اندازه و بار آنها مکانیزم دیگری برای بازیابی فلزات است. روش‌های جذب سطحی و فیلتراسیون غشائی بر همین اساس یون‌ها را انتخاب و جدا می‌کنند. جذب سطحی نیاز به بازسازی دوره‌ای دارد که این امر نیازمند مواد شیمیایی و انرژی زیاد است [۱۳۳]. در مقابل، غشاها می‌توانند به صورت پیوسته بدون نیاز به بازسازی عمل کنند [۱۳۴]. لازم به ذکر است که برای به حداقل رساندن رسوب‌گیری غشا و تولید پسماند ثانویه، شستشوی معکوس لازم است [۱۳۵]. علی‌رغم نتایج عالی به دست آمده از تکنیک‌های الکتروشیمیایی، اغلب به دلیل واکنش‌های سطحی در مقیاس وسیع چالش برانگیز یا غیرممکن هستند. فلزات با پتانسیل احیاء بسیار منفی به ولتاژ بالا (یعنی مصرف انرژی بالا) نیاز دارند و هم‌رسوب‌دهی فلزات با پتانسیل احیاء بیشتر روی الکتروود، خلوص محصول را کاهش می‌دهد [۱۳۶]. انعقاد الکتریکی به عنوان یک روش پیشرفته و مقرون به صرفه برای تصفیه آب تولیدی است. این سیستم به طور فزاینده‌ای در آینده به کار گرفته می‌شود، زیرا توانایی حذف آلاینده‌هایی را دارد که معمولاً در برابر حذف از طریق فرآیندهای تصفیه شیمیایی مقاوم هستند [۱۳۷]. ارزان‌ترین روش استخراج فلزات، تبخیر آب تولیدی با استفاده از انرژی خورشیدی در حوضچه‌های مصنوعی وسیع است که نیاز به زمان و مساحت زیاد و همچنین مراحل متعدد برای رسوب‌گذاری دارد [۱۱۴].

وجود نفت و گریس و همچنین اسیدهای آلی به ویژه اسیدهای کربوکسیلیک در آب به طور قابل توجهی نرخ رسوب‌گذاری استرانسیوم سولفات را کاهش می‌دهد [۷۹ و ۱۲۸]. در ابعاد صنعتی، لیتیوم حاصل از روش‌های جداسازی به صورت لیتیوم کربنات می‌باشد که با اضافه کردن سودا اش به دست می‌آید [۱۲۹ و ۱۳۰]. حدود ۹۰٪ از استرانسیوم نیز با این نمک بازیابی می‌شود [۱۲۱]. این نمک توانست حدود ۱۰٪ از لیتیوم موجود در پساب نفتی را جداسازی کند، که این میزان برای استرانسیوم به ۴۴٪ رسید [۱۲۷]. هم‌رسوبی منیزیم چالش اصلی در فرآیند رسوب‌دهی لیتیوم است. نسبت غلظت منیزیم به لیتیوم در اغلب آب‌های تولیدی بیش از ۲۰ است. افزایش شوری آب، انتخاب‌پذیری رسوب‌دهنده برای یون‌های لیتیوم را کاهش می‌دهد [۱۳۱]. بنابراین، قبل از استفاده از روش رسوب‌دهی برای بازیابی لیتیوم از آب تولیدی، ضروری است که با کاهش نسبت منیزیم به لیتیوم و شوری، این روش بهبود یابد. رسوب‌دهی منیزیم راه‌حلی برای کاهش نسبت منیزیم به لیتیوم و تسهیل بازیابی لیتیوم است. اگزالات آمونیوم و ۲٪ سدیم کربنات نشان داده‌اند که با راندمان ۹۸٪ منیزیم را رسوب می‌دهند [۱۳۲]. در آب تولیدی با نسبت پایین منیزیم به لیتیوم (کمتر از شش) لیتیوم پس از رسوب‌دهی منیزیم با استفاده از کلسیم اکسید، به صورت لیتیوم کربنات از طریق تزریق سدیم کربنات رسوب می‌کند [۴۹]. رسوب‌دهی فسفات جایگزینی برای کربنات است که به دلیل انحلال‌پذیری کمتر نسبت به کربنات موفق به کوتاه کردن زمان لازم برای تبخیر در حوضچه شده است. اما این روش به مراحل اضافی برای تبدیل لیتیم فسفات به کربنات یا هیدروکسید دارد. علاوه بر این، در شوری بالای ۵۰۰ ppm عملکرد خوبی ندارد و باید پیش تصفیه انجام شود [۱۳۱].

### بحث و مقایسه روش‌های جداسازی

انتخاب روش مناسب جداسازی، وابسته به بودجه و

جدول ۶ مقایسه انواع روش‌های استحصال لیتیوم و استرانسیوم از آب تولیدی.  
Table 6 The comparison of Li and strontium extraction methods.

| Method                 | Authors and year                  | Maximum recovery                                | Advantages                                                                                                                                                                                                                                               | Disadvantages                                                                                                                                                                                                           | Refs                |
|------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Adsorption             | Seip et al. (2021)[139]           | 80% Li                                          | 1. Compact modules<br>2. Efficient<br>3. Low capital cost<br>4. Minimal required pre-treatment                                                                                                                                                           | 1. Affected by temperature, pH, and salinity<br>2. High retention time<br>3. Less efficient at high feed concentration<br>4. Waste disposal system required for spent media or waste produced during media regeneration | [5, 7, 18, 70]      |
|                        | Patil et al. (2015)[73]           | 60% strontium                                   |                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                         |                     |
|                        | Tiane et al. (2022)[70]           | Li adsorption capacity: 29 mg/g                 |                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                         |                     |
|                        | Liu et al. (2021)[43]             | Li adsorption capacity: 153.5 mg/g              |                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                         |                     |
| Solvent extraction     | Zante et al. (2020)[110]          | 83% Li                                          | 1. Simple process<br>2. Short operation time<br>3. Energy-saving process<br>4. Low operational costs<br>5. Efficient at low concentration                                                                                                                | 1. Environmental pollution due to organic solvents<br>2. Equipment corrosion<br>3. Increased chloride ion levels<br>4. Complicated operating setups<br>5. Solution's acidity limitation                                 | [49, 108, 110, 140] |
|                        | Jang et al. (2017)[109]           | 100% Sr                                         |                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                         |                     |
| Evaporation ponds      | Schaller et al. (2014) [115]      | Li enrich- 470% ment                            | 1. No need to use chemicals and energy<br>2. Very cheap (\$2.98/1000 gal)<br>3. Applicable for PW at full scale<br>4. Long lifespan<br>5. Typically, no pre- or post-treatment is required.                                                              | 1. All water is lost to the environment<br>2. Waste disposal is required for materials that settle out of the feed water                                                                                                | [7, 117, 141]       |
|                        |                                   | Sr enrich- 365% ment                            |                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                         |                     |
| Membrane filtration    | Mansour et al. (2022) [85]        | Li 99%                                          | 1. High pH Toleration<br>2. Automatic operation system<br>3. Easy scale-up process<br>4. Lightweight system                                                                                                                                              | 1. Secondary waste<br>2. Membrane fouling<br>3. Backwashing is necessary.<br>4. Not applicable for temperatures higher than 45 °C<br>5. High energy consumption                                                         | [7, 85, 116]        |
|                        |                                   | Sr 75%                                          |                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                         |                     |
| Electrodialysis        | Finkela et al. (2022)[142]        | Sr 73%                                          | 1. No use of chemicals<br>2. Efficient at low concentration                                                                                                                                                                                              | 1. Dependent on pH<br>2. High cost of energy and electrodes<br>3. High energy consumption                                                                                                                               | [65, 64]            |
| Chemical precipitation | Shafer-Peltier et al. (2020)[121] | Sr 90% (using Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ) | 1. Simple process<br>2. High efficiency                                                                                                                                                                                                                  | 1. Time consuming<br>2. A high amount of chemicals is required                                                                                                                                                          | [19, 21, 29]        |
| Electrocoagulation     | Esmailirad et al. (2015) [103]    | Sr 72%                                          | 1. No use of chemicals<br>2. No secondary waste<br>3. Negligible impact on the environment<br>4. Low-cost technology (\$2.00/1000 gal)<br>5. The possibility of complete automation<br>6. Minimal sludge formation<br>7. Feasibility of solar energy use | 1. Use of skilled labourers<br>2. Emerging technology<br>3. Problems during scale-up                                                                                                                                    | [19, 93, 104]       |

وابستگی به pH و رقابت کاتیون‌ها باعث شده در ابعاد صنعتی کاربرد زیادی نداشته باشد. فیلتراسیون غشائی نتایج خوبی در جداسازی یون‌ها با استفاده از تفاوت اندازه و یا بار ذرات داشته اما نیاز به فشار بالا و هزینه بالای غشا باید برای استفاده در ابعاد صنعتی مورد توجه قرار گیرد. روش‌های الکتروشیمیایی مثل الکترودیالیز و انعقاد شیمیایی بدون ایجاد پسماند ثانویه یا نیاز به مواد شیمیایی فرآیند جداسازی را انجام می‌دهند. تاکنون، کاربرد این روش در مقیاس صنعتی غیرممکن بوده اما با پیشرفت سریع این تکنولوژی پیش‌بینی می‌شود جایگاه ویژه در صنعت آب داشته باشد. روش‌های مبتنی بر تفاوت انحلال‌پذیری مثل استخراج با حلال و رسوب‌گذاری شیمیایی پرکاربردترین روش‌های صنعتی محسوب می‌شوند. با توجه به تمرکز رو به افزایش دنیا بر حفظ محیط زیست، امید است استفاده از تکنولوژی‌های سبز در تصفیه آب تولیدی ترویج یابد تا بعد از جدا کردن فلزات ارزشمند و سود اقتصادی، بدون آسیب به محیط‌زیست دفع شود.

باتوجه به اینکه تقریباً کل آب ذخیره شده تبخیر می‌شود، تبخیر در حوضچه زمانی کاربرد دارد که تصفیه آب هدف اصلی نباشد [۱۳۸].

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش روش‌های بازیابی لیتیوم و استرانسیوم از آب تولیدی میدین نفتی را به عنوان یک راه‌حل بالقوه برای تقاضای رو به رشد این فلزات بررسی و مزایا و معایب هرکدام بحث شده است. به‌طور کلی، عملکرد، هزینه و اثرات زیست‌محیطی سه عامل اصلی هستند که باید در هنگام ارزیابی یک روش استحصال فلزات استراتژیک در نظر گرفته شوند. ترکیب روش‌های مختلف تصفیه می‌تواند بازیابی فلزات را بهبود بخشد. قابل ذکر است که هیچ روشی تا کنون در بازیابی کامل لیتیوم موفق نبوده است. روش تبخیر ارزان‌ترین روش استحصال فلزات است، اما نیاز به مساحت زیاد زمین و عدم انتخاب‌پذیری برای یون‌های خاص آن را محدود می‌کنند. جذب سطحی روشی دوست‌دار محیط زیست است اما

### مراجع

- [1]. Khorram, A. G., Fallah, N., Nasernejad, B., Afsham, N., Esmaelzadeh, M., & Vatanpour, V. (2023). Electrochemical-based processes for produced water and oily wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 338, 139565. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.139565.
- [2]. Shahrudin, M. Z., Othman, N. H., Alias, N. H., & Ghani, S. N. A. (2015). Desalination of produced water using bentonite as pre-treatment and membrane separation as main treatment. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 195, 2094-2100. doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.237.
- [3]. Dickhout, J. M., Moreno, J., Biesheuvel, P. M., Boels, L., Lammertink, R. G. H., & De Vos, W. M. (2017). Produced water treatment by membranes: A review from a colloidal perspective. *Journal of Colloid and Interface Science*, 487, 523-534. doi: 10.1016/j.jcis.2016.10.013.
- [4]. Kusworo, T. D., Aryanti, N., & Utomo, D. P. (2018). Oilfield produced water treatment to clean water using integrated activated carbon-bentonite adsorbent and double stages membrane process. *Chemical Engineering Journal*, 347, 462-471. doi: 10.1016/j.cej.2018.04.136.
- [5]. Ghafoori, S., Omar, M., Koutahzadeh, N., Zendehboudi, S., Malhas, R.N., Mohamed, M., Al-Zubaidi, S., Redha, K., Baraki, F. and Mehrvar, M., (2022). New advancements, challenges, and future needs on treatment of oilfield produced water: A state-of-the-art review. *Separation and Purification Technology*, 289, p.120652. doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120652.
- [6]. Amakiri, K. T., Canon, A. R., Molinari, M., & Angelis-Dimakis, A. (2022). Review of oilfield produced water treatment technologies. *Chemosphere*, 298, 134064. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134064.
- [7]. Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157-177. Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), 157-177.
- [8]. Mondal, S., & Wickramasinghe, S. R. (2008). Produced water treatment by nanofiltration and reverse osmo-

- sis membranes. *Journal of membrane science*, 322(1), 162-170. doi.org/10.1016/j.memsci.2008.05.039.
- [9]. Siagian, U. W. R., Lustiyani, L., Khoiruddin, K., Ismadji, S., Wenten, I. G., & Adisasmito, S. (2024). From waste to resource: Membrane technology for effective treatment and recovery of valuable elements from oilfield produced water. *Environmental Pollution*, 340, 122717. doi.org/10.1016/j.envpol.2023.122717.
- [10]. Patni, H., & Ragunathan, B. (2023). Recycling and re-usage of oilfield produced water—A review. *Materials Today: Proceedings*, 77, 307-313. doi: 10.1016/j.matpr.2022.11.372.
- [11]. Rebarry, B., Raichura, M., Mangukia, S. R., & Patidar, R. (2014). Mapping of iodine, lithium and strontium in oilfield water of Cambay basin, Gujarat. *Journal of the Geological Society of India*, 83(6), 669-675. doi.org/10.1007/s12594-014-0098-y.
- [12]. Miranda, M.A., Ghosh, A., Mahmodi, G., Xie, S., Shaw, M., Kim, S., Krzmarzick, M.J., Lampert, D.J. and Aichele, C.P., 2022. Treatment and recovery of high-value elements from produced water. *Water*, 14(6), p.880. doi.org/10.3390/w14060880.
- [13]. Martin, G., Rentsch, L., Höck, M., & Bertau, M. (2017). Lithium market research—global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 6, 171-179. doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004.
- [14]. Nielsen, S. P. (2004). The Biological Role of Strontium. *Bone*, 35(3), 583-588. doi: 10.1016/j.bone.2004.04.026.
- [15]. Mukherjee, S., & Mishra, M. (2021). Application of strontium-based nanoparticles in medicine and environmental sciences. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(2), 25.
- [16]. Jiménez, S. M., Micó, M. M., Arnaldos, M., Medina, F., & Contreras, S. (2018). State of the art of produced water treatment. *Chemosphere*, 192, 186-208. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.10.139.
- [17]. Wang, X., Goual, L., & Colberg, P. J. (2012). Characterization and treatment of dissolved organic matter from oilfield produced waters. *Journal of Hazardous Materials*, 217, 164-170. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.006.
- [18]. Fakhru'l-Razi, A. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment. *Journal of Hazardous Materials* 170 (2009) 530–551.
- [19]. Samuel, O., Othman, M.H.D., Kamaludin, R., Sinsamphanh, O., Abdullah, H., Puteh, M.H., Kurniawan, T.A., Li, T., Ismail, A.F., Rahman, M.A. and Jaafar, J., 2022. Oilfield-produced water treatment using conventional and membrane-based technologies for beneficial reuse: A critical review. *Journal of Environmental Management*, 308, 114556. doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114556.
- [20]. Liu, Y., Lu, H., Li, Y., Xu, H., Pan, Z., Dai, P., Wang, H. and Yang, Q., 2021. A review of treatment technologies for produced water in offshore oil and gas fields. *Science of the Total Environment*, 775, 145485. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145485.
- [21]. Olajire, A. A. (2020). Recent advances on the treatment technology of oil and gas produced water for sustainable energy industry—mechanistic aspects and process chemistry perspectives. *Chemical Engineering Journal Advances*, 4, 100049. doi.org/10.1016/j.cej.2020.100049.
- [22]. Ekins, P., Vanner, R., & Firebrace, J. (2007). Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. *Journal of cleaner production*, 15(13-14), 1302-1315. doi: 10.1016/j.jclepro.2006.07.014.
- [23]. Veil, J. A., Puder, M. G., & Elcock, D. (2004). A white paper describing produced water from production of crude oil, natural gas, and coal bed methane (No. ANL/EA/RP-112631). Argonne National Lab., IL (US). doi.org/10.2172/821666 .
- [24]. Utvik, T. I. R. (2003, March). Composition, characteristics of produced water in the North Sea. In produced water workshop, Aberdeen, Scotland. 26327.
- [25]. Stephenson, M. T. (1992). A survey of produced water studies. In *Produced water: technological/environmental issues and solutions* (pp. 1-11). Boston, MA: Springer US.
- [26]. Cozzarelli, I.M., Skalak, K.J., Kent, D.B., Engle, M.A., Benthem, A., Mumford, A.C., Haase, K., Farag, A., Harper, D., Nagel, S.C. and Iwanowicz, L.R., (2017). Environmental signatures and effects of an oil and gas wastewater spill in the Williston Basin, North Dakota. *Science of the Total Environment*, 579, pp.1781-1793. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.157.
- [27]. Bansal, K. M., & Caudle, D. D. (1999, January). Interferences with processing production water for disposal. In 9th Produced Water Seminar, Houston, TX 2p.
- [28]. DuChanois, R. M., Cooper, N. J., Lee, B., Patel, S. K., Mazurowski, L., Graedel, T. E., & Elimelech, M. (2023). Prospects of metal recovery from wastewater and brine. *Nature Water*, 1(1), 37-46.
- [29]. Loganathan, P., Naidu, G., & Vigneswaran, S. (2017). Mining valuable minerals from seawater: a critical review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(1), 37-53. doi: 10.1039/C6EW00268D.
- [30]. Benson, T. R., Coble, M. A., Rytuba, J. J., & Mahood, G. A. (2017). Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins. *Nature Communications*, 8(1), 270.
- [31]. Jaskula, B., Lithium data sheet-mineral commodity summaries 2020. Available:, USGS, 2020.

- [32]. Helbig, C., Bradshaw, A. M., Wietschel, L., Thorenz, A., & Tuma, A. (2018). Supply risks associated with lithium-ion battery materials. *Journal of Cleaner Production*, 172, 274-286. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.122.
- [33]. Lithium facts. (2022). Available from: <https://natural-resources.canada.ca/our-natural-resources/minerals-mining/mining-data-statistics-and-analysis/minerals-metals-facts/lithium-facts/24009>.
- [34]. Dorn, F. M., & Peyré, F. R. (2020). Lithium as a strategic resource. *Journal of Latin American Geography*, 19(4), 68-90.
- [35]. Ambrose, H., & Kendall, A. (2020). Understanding the future of lithium: Part 1, resource model. *Journal of Industrial Ecology*, 24(1), 80-89. doi.org/10.1111/jiec.12949.
- [36]. Kathait, G. S., Rohilla, V., Thapliyal, P., Biswas, D., & Singh, S. (2017). Effect of different strontium content on dielectric properties of barium strontium titanate ceramic. *Int. J. Latest Technol. Eng. Manage. Appl. Sci*, 6, 75.
- [37]. Khattab, T. A., Rehan, M., & Hamouda, T. (2018). Smart textile framework: Photochromic and fluorescent cellulosic fabric printed by strontium aluminate pigment. *Carbohydrate polymers*, 195, 143-152. doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.084.
- [38]. Wilson, E. K. (2017). What's in fireworks, and what produces those colorful explosions?. *Chemical & Engineering News*, 95(27), 24-25.
- [39]. Wondu, E., Lule, Z. C., & Kim, J. (2023). Improvement of dielectric constant and mechanical properties of thermoplastic polyurethanes using surface modified strontium titanate. *Polymer Composites*, 44(1), 168-177. doi.org/10.1002/pc.27036.
- [40]. Liu, X., Ren, Z., Yang, T., Hao, Y., Wang, Q., & Zhou, J. (2020). Tunable dielectric metamaterial based on strontium titanate artificial atoms. *Scripta Materialia*, 184, 30-33. doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.03.041.
- [41]. Li, Y., Le, S., Wang, Z., Hong, Y., Li, K., & Pu, Q. (2020). Preparation and characterization of the Sr<sup>2+</sup>-doped  $\gamma$ -Ce<sub>2</sub>S<sub>3</sub>@c-SiO<sub>2</sub> red pigments exhibiting improved temperature and acid stability. *Applied Surface Science*, 508, 145266. doi: 10.1016/j.apsusc.2020.145266.
- [42]. Dong, Y.P., Meng, Q.F., Feng, H.T., Cui, X.M., Xu, B., Wu, W., Gao, D.D. and Li, W., (2009). Separation and economic recovery of strontium from Nanyishan oil-field water, China. *Natural Resources and Environmental Issues*, 15(1), 42.
- [43]. Liu, C., Yu, X., Ma, C., Guo, Y., & Deng, T. (2021). Selective recovery of strontium from oilfield water by ion-imprinted alginate microspheres modified with thioglycollic acid. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128267. doi: 10.1016/j.cej.2020.128267.
- [44]. Ryu, J., Kim, S., Hong, H.J., Hong, J., Kim, M., Ryu, T., Park, I.S., Chung, K.S., Jang, J.S. and Kim, B.G., (2016). Strontium ion (Sr<sup>2+</sup>) separation from seawater by hydrothermally structured titanate nanotubes: Removal vs. recovery. *Chemical Engineering Journal*, 304, pp.503-510. doi: 10.1016/j.cej.2016.06.131.
- [45]. Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *Journal of hazardous materials*, 157(2-3), 220-229. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024.
- [46]. Yousef, R., Qiblawey, H., & El-Naas, M. H. (2020). Adsorption as a process for produced water treatment: A review. *Processes*, 8(12), 1657. doi.org/10.3390/pr8121657.
- [47]. Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environmental Science and Pollution Research*, 28(8), 9050-9066.
- [48]. Ameri, A., Tamjidi, S., Dehghankhalili, F., Farhadi, A., & Saati, M. A. (2020). Application of algae as low cost and effective bio-adsorbent for removal of heavy metals from wastewater: a review study. *Environmental Technology Reviews*, 9(1), 85-110. doi.org/10.1080/21622515.2020.1831619.
- [49]. Khatoon, R., Raksasat, R., Ho, Y.C., Lim, J.W., Jumbri, K., Ho, C.D., Chan, Y.J., Abdelfattah, E.A. and Khoo, K.S., (2023). Reviewing advanced treatment of hydrocarbon-contaminated oilfield-produced water with recovery of lithium. *Sustainability*, 15(22), 16016. doi.org/10.3390/su152216016.
- [50]. Jang, Y., & Chung, E. (2018). Adsorption of lithium from shale gas produced water using titanium based adsorbent. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(25), 8381-8387. doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00805.
- [51]. Weng, D., Duan, H., Hou, Y., Huo, J., Chen, L., Zhang, F., & Wang, J. (2020). Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 30(2), 139-152. doi.org/10.1016/j.pnsc.2020.01.017.
- [52]. Marthi, R., & Smith, Y. R. (2019). Selective recovery of lithium from the Great Salt Lake using lithium manganese oxide-diatomaceous earth composite. *Hydrometallurgy*, 186, 115-125. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.03.011.
- [53]. Wang, S., Li, P., Zhang, X., Zheng, S., & Zhang, Y. (2017). Selective adsorption of lithium from high Mg-containing brines using H<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ion sieve. *Hydrometallurgy*, 174, 21-28. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.09.009.
- [54]. Wang, S., Zhang, M., Zhang, Y., Zhang, Y., Qiao, S., & Zheng, S. (2019). High adsorption performance

- of the Mo-doped titanium oxide sieve for lithium ions. *Hydrometallurgy*, 187, 30-37. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.004.
- [55]. Zhang, L., Zhou, D., He, G., Wang, F., & Zhou, J. (2014). Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of  $H_2TiO_3$ -lithium adsorbent. *Materials Letters*, 135, 206-209. doi.org/10.1016/j.matlet.2014.07.176.
- [56]. Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., & Sonoda, A. (2014). Lithium recovery from salt lake brine by  $H_2TiO_3$ . *Dalton Transactions*, 43(23), 8933-8939.
- [57]. Li, Y., Yang, Z., & Ma, P. (2023). Research progress on new types of  $H_2TiO_3$  lithium-ion sieves: a review. *Metals*, 13(5), 977. doi.org/10.3390/met13050977.
- [58]. ZHANG, Z. B., & ZHANG, L. F. (2013). Synthesis of  $Li^+$  adsorbent ( $H_2TiO_3$ ) and its adsorption properties. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(1), 253-259. doi: 10.1016/S1003-6326(13)62453-X.
- [59]. Lawagon, C.P., Nisola, G.M., Mun, J., Tron, A., Torrejos, R.E.C., Seo, J.G., Kim, H. and Chung, W.J., 2016. Adsorptive  $Li^+$  mining from liquid resources by  $H_2TiO_3$ : Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 35, 347-356. doi: 10.1016/j.jiec.2016.01.015.
- [60]. Jang, Y., & Chung, E. (2019). Lithium adsorptive properties of  $H_2TiO_3$  adsorbent from shale gas produced water containing organic compounds. *Chemosphere*, 221, 75-80. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.032.
- [61]. Jang, Y., & Chung, E. (2019). Influence of alkanes on lithium adsorption and desorption of a  $H_2TiO_3$  ion sieve adsorbent in synthetic shale gas-produced water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(48), 21897-21903. doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04472.
- [62]. Jafari, R., & Yazdani, F. (2020). A Review of Lithium Ion Adsorbents for Extracting of Lithium from Low-Concentration Soluble Sources. *Iranian Chemical Engineering Journal*, 19(109), 50-68. doi: 20.1001.1.17355400.1399.19.109.4.8.
- [63]. Ryu, T., Shin, J., Ryu, J., Park, I., Hong, H., Kim, B. G., & Chung, K. S. (2013). Preparation and characterization of a cylinder-type adsorbent for the recovery of lithium from seawater. *Materials Transactions*, 54(6), 1029-1033. doi.org/10.2320/matertrans.M2013028.
- [64]. Robinson, D. M., Go, Y. B., Greenblatt, M., & Dismukes, G. C. (2010). Water oxidation by  $\lambda$ - $MnO_2$ : catalysis by the cubical  $Mn_4O_4$  subcluster obtained by delithiation of spinel  $LiMn_2O_4$ . *Journal of the American Chemical Society*, 132(33), 11467-11469. doi.org/10.1021/ja1055615.
- [65]. Tian, L., Ma, W., & Han, M. (2010). Adsorption behavior of  $Li^+$  onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 134-140. doi:10.1016/j.cej.2009.10.008.
- [66]. Wang, L., Ma, W., Liu, R., Li, H. Y., & Meng, C. G. (2006). Correlation between  $Li^+$  adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor. *Solid State Ionics*, 177(17-18), 1421-1428. doi: 10.1016/j.ssi.2006.07.019.
- [67]. Xiao, G., Tong, K., Zhou, L., Xiao, J., Sun, S., Li, P., & Yu, J. (2012). Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC- $MnO_2$  ion sieve. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(33), 10921-10929. doi.org/10.1021/ie300087s.
- [68]. Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y., & Ooi, K. (2000). A new type of manganese oxide ( $MnO_2 \cdot 0.5 H_2O$ ) derived from  $Li_{1.6}Mn_{1.6}O_4$  and its lithium ion-sieve properties. *Chemistry of Materials*, 12(10), 3151-3157. doi.org/10.1021/cm0000191.
- [69]. Li, X., Li, X., Chen, G., Zhang, D., Tian, L., Chen, J., Liu, C., Li, B., Tiraferri, A. and Liu, B., 2024. Efficient recovery of lithium from shale gas wastewater: Fe, Ni, and Al doping of  $H_{1.33}Mn_{1.67}O_4$  for improved adsorption capacity and manganese loss reduction. *Journal of Cleaner Production*, 473, 143554. doi: 10.1016/j.jclepro.2024.143554.
- [70]. Tian, L., Liu, Y., Tang, P., Yang, Y., Wang, X., Chen, T., Bai, Y., Tiraferri, A. and Liu, B., 2022. Lithium extraction from shale gas flowback and produced water using  $H_{1.33}Mn_{1.67}O_4$  adsorbent. *Resources, Conservation and Recycling*, 185, 106476. doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106476.
- [71]. Tian, L., Yang, Y., Chen, G., Tiraferri, A., & Liu, B. (2023). Efficient lithium extraction from shale gas wastewater using sodium alginate/ $H_{1.33}Mn_{1.67}O_4$  composite granular adsorbents. *ACS ES&T Engineering*, 3(11), 1676-1685. doi.org/10.1021/acsestengg.3c00167.
- [72]. Li, C., Zhang, X., Pan, J., Xu, P., Liu, Y., Yan, Y., & Zhang, Z. (2009). Strontium (II) ion surface-imprinted polymers supported by potassium tetratitanate whiskers: synthesis, characterization and adsorption behaviours. *Adsorption Science & Technology*, 27(9), 845-859. doi.org/10.1260/0263-6174.27.9.8.
- [73]. Patil, A., Nanda, J., & Waikar, J. (2015, April). Treatment of produced water using chelating resins: laboratory case study. In *SPE International Conference on Oilfield Chemistry?* (p. D021S009R010). SPE. doi.org/10.2118/173742-MS.
- [74]. Ebrahimi, M., Ashaghi, K. S., Engel, L., Willershausen, D., Mund, P., Bolduan, P., & Czermak, P. (2009).

- Characterization and application of different ceramic membranes for the oil-field produced water treatment. *Desalination*, 245(1-3), 533-540. doi: 10.1016/j.desal.2009.02.017.
- [75]. Weschenfelder, S. E., Borges, C. P., & Campos, J. C. (2015). Oilfield produced water treatment by ceramic membranes: Bench and pilot scale evaluation. *Journal of Membrane Science*, 495, 242-251. doi.org/10.1016/j.memsci.2015.08.028.
- [76]. Li, W., Qi, W., Chen, J., Zhou, W., Li, Y., Sun, Y., & Ding, K. (2020). Effective removal of fluorescent microparticles as *Cryptosporidium parvum* surrogates in drinking water treatment by metallic membrane. *Journal of Membrane Science*, 594, 117434. doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117434.
- [77]. Seyedpour, S.F., Dadashi Firouzjaei, M., Rahimpour, A., Zolghadr, E., Arabi Shamsabadi, A., Das, P., Akbari Afkhami, F., Sadrzadeh, M., Tiraferri, A. and Elliott, M., (2020). Toward sustainable tackling of biofouling implications and improved performance of TFC FO membranes modified by Ag-MOF nanorods. *ACS applied materials & interfaces*, 12(34), pp.38285-38298. doi.org/10.1021/acsami.0c13029.
- [78]. Piemonte, V., Prisciandaro, M., Mascis, L., Di Paola, L., & Barba, D. (2015). Reverse osmosis membranes for treatment of produced water: a process analysis. *Desalination and Water Treatment*, 55(3), 565-574. doi.org/10.1080/19443994.2015.1014862.
- [79]. Gupta, V. K., Ali, I., Saleh, T. A., Nayak, A., & Agarwal, S. (2012). Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview. *RSC advances*, 2(16), 6380-6388. doi: 10.1039/C2RA20340E.
- [80]. Nagy, E. (2018). Basic equations of mass transport through a membrane layer. Elsevier.
- [81]. Zhao, Z., Muylaert, K., & Vankelecom, I. F. (2023). Applying membrane technology in microalgae industry: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 172, 113041. doi.org/10.1016/j.rser.2022.113041.
- [82]. Brainerd, E. L. (2001). Caught in the crossflow. *Nature*, 412(6845), 387-388.
- [83]. Duraisamy, R. T., Beni, A. H., & Henni, A. (2013). State of the art treatment of produced water. *Water Treatment*, 199.
- [84]. Zsirai, T., Qiblawey, H., Buzatu, P., Al-Marri, M., & Judd, S. J. (2018). Cleaning of ceramic membranes for produced water filtration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 166, 283-289. doi: 10.1016/j.petrol.2018.03.036.
- [85]. Mansour, M. S., Abdel-Shafy, H. I., El Tony, M. M., & El Azab, W. I. (2022). Hybrid resin composite membrane for oil & gas produced water treatment. *Egyptian Journal of Petroleum*, 31(3), 83-88. doi.org/10.1016/j.ejpe.2022.08.001.
- [86]. McEachern, P., (2017). Lithium recovery from oilfield produced water brine & wastewater Treatment. Report Prepared for MGX Minerals, 9-21.
- [87]. Modesti, M., Boaretti, C., & Roso, M. (2015). Electrospun Nanofiber Membrane for Biosensors. In *Encyclopedia of Membranes* (pp. 660-663). Enrico Drioli, Lidietta Giorno. <https://hdl.handle.net/11577/3236293>.
- [88]. Vera, M. L., Torres, W. R., Galli, C. I., Chagnes, A., & Flexer, V. (2023). Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nature Reviews Earth & Environment*, 4(3), 149-165.
- [89]. Xie, W., Tang, P., Wu, Q., Chen, C., Song, Z., Li, T., Bai, Y., Lin, S., Tiraferri, A. and Liu, B., (2022). Solar-driven desalination and resource recovery of shale gas wastewater by on-site interfacial evaporation. *Chemical Engineering Journal*, 428, p.132624. doi: 10.1016/j.cej.2021.132624.
- [90]. Hailemariam, R. H., Woo, Y. C., Dantie, M. M., Kim, B. C., Park, K. D., & Choi, J. S. (2020). Reverse osmosis membrane fabrication and modification technologies and future trends: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 276, 102100. doi.org/10.1016/j.cis.2019.102100.
- [91]. Xu, P., Stoll, Z., Ma, G., Geza, M., Cath, T. Y., & Drewes, J. (2009). Technical Assessment of produced water treatment technologies. *An Integrated Framework for Treatment and Management of Produced Water*, 11122-53..
- [92]. Xu, P., & Drewes, J. E. (2006). Viability of nanofiltration and ultra-low pressure reverse osmosis membranes for multi-beneficial use of methane produced water. *Separation and Purification Technology*, 52(1), 67-76. doi.org/10.1016/j.seppur.2006.03.019.
- [93]. Jain, P., Sharma, M., Dureja, P., Sarma, P. M., & Lal, B. (2017). Bioelectrochemical approaches for removal of sulfate, hydrocarbon and salinity from produced water. *Chemosphere*, 166, 96-108. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.09.081.
- [94]. Al-Salmi, M., Laqbaqbi, M., Al-Obaidani, S., Al-Maamari, R. S., Khayet, M., & Al-Abri, M. (2020). Application of membrane distillation for the treatment of oil field produced water. *Desalination*, 494, 114678. 10.1016/j.desal.2020.114678.
- [95]. Rype, J. U. (2003). Modelling of Electrically Driven Membrane Processes. Technical University of Denmark.
- [96]. Sirivedhin, T., McCue, J., & Dallbauman, L. (2004). Reclaiming produced water for beneficial use: salt

- removal by electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 243(1-2), 335-343. Sirivedhin, T., McCue, J., & Dallbauman, L. (2004). Reclaiming produced water for beneficial use: salt removal by electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 243(1-2), 335-343.
- [97]. Nie, X. Y., Sun, S. Y., Song, X., & Yu, J. G. (2017). Further investigation into lithium recovery from salt lake brines with different feed characteristics by electro dialysis. *Journal of Membrane Science*, 530, 185-191. doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.020.
- [98]. Hayes, T., & Arthur, D. (2004, October). Overview of emerging produced water treatment technologies. In 11th Annual International Petroleum Environmental Conference, Albuquerque, NM (Vol. 201512).
- [99]. Nasiri, M., Jafari, I., & Parniankhouy, B. (2017). Oil and gas produced water management: a review of treatment technologies, challenges, and opportunities. *Chemical engineering communications*, 204(8), 990-1005. doi.org/10.1080/00986445.2017.1330747.
- [100]. Hernández, J., & Tapia, J. (2023). Direct copper recovery from pregnant leaching solutions (PLS), using a custom electrolytic cell, based on reactive electro dialysis (RED). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 132(2), 110-116. doi.org/10.1080/25726641.2023.2202011.
- [101]. Cao, Y., Malmali, M., Qian, X., & Wickramasinghe, S. R. (2022). Continuous electrocoagulation-membrane distillation unit for treating hydraulic fracturing produced water. *Journal of Water Process Engineering*, 50, 103219. doi: 10.1016/j.jwpe.2022.103219.
- [102]. Millar, G. J., Lin, J., Arshad, A., & Couperthwaite, S. J. (2014). Evaluation of electrocoagulation for the pre-treatment of coal seam water. *Journal of Water Process Engineering*, 4, 166-178. doi: 10.1016/j.jwpe.2014.10.002.
- [103]. Esmailirad, N., Terry, C., Kennedy, H., Li, G., & Carlson, K. (2015). Optimizing metal-removal processes for produced water with electrocoagulation. *Oil and Gas Facilities*, 4(02), 087-096. doi.org/10.2118/173899-PA.
- [104]. Nigri, E. M., Santos, A. L., & Rocha, S. D. (2020). Removal of organic compounds, calcium and strontium from petroleum industry effluent by simultaneous electrocoagulation and adsorption. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101442. doi:10.1016/j.jwpe.2020.101442.
- [105]. An, C., Huang, G., Yao, Y., & Zhao, S. (2017). Emerging usage of electrocoagulation technology for oil removal from wastewater: a review. *Science of the Total Environment*, 579, 537-556. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.11.062.
- [106]. Mo, K. B. (1984). Membrane-based solvent extraction for selective removal and recovery of metals. *Journal of Membrane Science*, 21(1), 5-19. doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83060-4.
- [107]. Butt, F.S., Lewis, A., Chen, T., Mazlan, N.A., Wei, X., Hayer, J., Chen, S., Han, J., Yang, Y., Yang, S. and Huang, Y., (2022). Lithium harvesting from the most abundant primary and secondary sources: A comparative study on conventional and membrane technologies. *Membranes*, 12(4), p.373. doi.org/10.3390/membranes12040373.
- [108]. Cohen, L., McCallum, T., Tinkler, O., & Szolga, W. (2018, August). Technological Advances, Challenges and Opportunities in Solvent Extraction from Energy Storage Applications. In *Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy* (pp. 2033-2045). Cham: Springer International Publishing.
- [109]. Jang, E., Jang, Y., & Chung, E. (2017). Lithium recovery from shale gas produced water using solvent extraction. *Applied Geochemistry*, 78, 343-350. doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.01.016.
- [110]. Zante, G., Trébouet, D., & Boltoeva, M. (2020). Solvent extraction of lithium from simulated shale gas produced water with a bifunctional ionic liquid. *Applied Geochemistry*, 123, 104783. doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104783.
- [111]. Lee, J., & Chung, E. (2020). Lithium recovery by solvent extraction from simulated shale gas produced water—Impact of organic compounds. *Applied Geochemistry*, 116, 104571. doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104571.
- [112]. Murphy, O., & Haji, M. N. (2022). A review of technologies for direct lithium extraction from low Li<sup>+</sup> concentration aqueous solutions. *Frontiers in chemical engineering*, 4, 1008680. doi.org/10.3389/fceng.2022.1008680.
- [113]. Soleimani. Liquid-Liquid extraction. [cited 1398; Available from: <https://fater-shimi.com/%D8%A7%D8%B3%D8%AA%D8%AE%D8%B1%D8%A7%D8%AC-%D9%85%D8%A7%DB%8C%D8%B9-%D9%85%D8%A7%DB%8C%D8%B9/> .
- [114]. Velmurugan, V., & Srithar, K. (2008). Prospects and scopes of solar pond: a detailed review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(8), 2253-2263. Velmurugan, V., & Srithar, K. (2008). Prospects and scopes of solar pond: a detailed review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(8), 2253-2263.
- [115]. Schaller, J., Headley, T., Prigent, S., & Breuer, R. (2014). Potential mining of lithium, beryllium and strontium from oilfield wastewater after enrichment in constructed wetlands and ponds. *Science of the total environment*, 493, 910-913. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.06.097.
- [116]. Al-Ghouti, M. A., Al-Kaabi, M. A., Ashfaq, M. Y., & Da'na, D. A. (2019). Produced water character-

- istics, treatment and reuse: A review. *Journal of water process engineering*, 28, 222-239. doi: 10.1016/j.jwpe.2019.02.001.
- [117]. Cogan, J. D. (2016). The Removal of barium, strontium, calcium and magnesium from hydraulic fracturing produced water using precipitation with traditional and alternative reactant feedstocks (Master's thesis, Ohio University). [http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc\\_num=ohiou1460208219](http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=ohiou1460208219).
- [118]. Tchobanoglous, G. (1991). Advanced wastewater treatment. *Wastewater engineering, treatment, disposal, and reuse*, 711-726.
- [119]. Kondash, A. J., Warner, N. R., Lahav, O., & Vengosh, A. (2014). Radium and barium removal through blending hydraulic fracturing fluids with acid mine drainage. *Environmental science & technology*, 48(2), 1334-1342. doi.org/10.1021/es403852h.
- [120]. Owusu, G., & Litz, J. E. (2000). Water leaching of SrS and precipitation of SrCO<sub>3</sub> using carbon dioxide as the precipitating agent. *Hydrometallurgy*, 57(1), 23-29. doi: 10.1016/S0304-386X(00)00091-8.
- [121]. Shafer-Peltier, K., Kenner, C., Albertson, E., Chen, M., Randtke, S., & Peltier, E. (2020). Removing scale-forming cations from produced waters. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6(1), 132-143. doi: 10.1039/C9EW00643E.
- [122]. Chen, Q., Yao, Y., Li, X., Lu, J., Zhou, J., & Huang, Z. (2018). Comparison of heavy metal removals from aqueous solutions by chemical precipitation and characteristics of precipitates. *Journal of water process engineering*, 26, 289-300. doi: 10.1016/j.jwpe.2018.11.003.
- [123]. Yang, X. (2014). Precipitation and removal of ionic compounds from produced water: Observed and modeling results (Master's thesis, Colorado State University).
- [124]. Jan, R. J., & Reed, T. G. (1992). A new caustic process for softening produced water for steam generation. *SPE production engineering*, 7(02), 199-202.
- [125]. Matlock, M. M., Howerton, B. S., & Atwood, D. A. (2002). Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water research*, 36(19), 4757-4764.
- [126]. He, C., Li, M., Liu, W., Barbot, E., & Vidic, R. D. (2014). Kinetics and equilibrium of barium and strontium sulfate formation in Marcellus Shale flowback water. *Journal of Environmental Engineering*, 140(5), B4014001.
- [127]. Talebi, M., Rezaei A., and Rafiei Y., (2025). Application of sodium carbonate and sodium sulfate for removal of lithium and strontium from oilfield produced water. *Scientific Reports*, 15(1): 18895.
- [128]. Rabizadeh, T., C.L. Peacock, and L.G. Benning, (2014). Carboxylic acids: effective inhibitors for calcium sulfate precipitation? *Mineralogical Magazine*, 78(6): 1465-1472.
- [129]. Xu, Z., Zhang, H., Wang, R., Gui, W., Liu, G., & Yang, Y. (2014). Systemic and direct production of battery-grade lithium carbonate from a saline lake. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(42), 16502-16507. doi.org/10.1021/ie502749n.
- [130]. Kumar, A., Fukuda, H., Hatton, T. A., & Lienhard, J. H. (2019). Lithium recovery from oil and gas produced water: a need for a growing energy industry. *ACS Energy Letters*, 4(6), 1471-1474. doi.org/10.1021/acsenerylett.9b00779.
- [131]. Liu, Q., Yang, P., Tu, W., Sun, H., Li, S., & Zhang, Y. (2023). Lithium recovery from oil and gas produced water: Opportunities, challenges, and future outlook. *Journal of Water Process Engineering*, 55, 104148.
- [132]. Hamzaoui, A. H., M'nif, A., Hammi, H., & Rokbani, R. (2003). Contribution to the lithium recovery from brine. *Desalination*, 158(1-3), 221-224.
- [133]. SenGupta, A. K. (2017). Ion exchange in environmental processes: Fundamentals, applications and sustainable technology. John Wiley & Sons.
- [134]. Kim, D., Powell, L. E., Delmau, L. H., Peterson, E. S., Herchenroeder, J., & Bhave, R. R. (2015). Selective extraction of rare earth elements from permanent magnet scraps with membrane solvent extraction. *Environmental science & technology*, 49(16), 9452-9459. doi.org/10.1021/acs.est.5b01306.
- [135]. Ahmad, N. A., Goh, P. S., Yogarathinam, L. T., Zulhairun, A. K., & Ismail, A. F. (2020). Current advances in membrane technologies for produced water desalination. *Desalination*, 493, 114643. doi: 10.1016/j.desal.2020.114643.
- [136]. Su, X. (2020). Electrochemical separations for metal recycling. *The Electrochemical Society Interface*, 29(3), 55-61.
- [137]. Khataee, A. R., Vatanpour, V., & Ghadim, A. A. (2009). Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, electro-Fenton and electrocoagulation processes: a comparative study. *Journal of hazardous materials*, 161(2-3), 1225-1233. doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.075.
- [138]. Igunnu, E. T., & Chen, G. Z. (2014). Produced water treatment technologies. *International journal of low-carbon technologies*, 9(3), 157-177. doi.org/10.1093/ijlct/cts049.
- [139]. Seip, A., Safari, S., Pickup, D.M., Chadwick, A.V., Ramos, S., Velasco, C.A., Cerrato, J.M. and Alessi, D.S., (2021). Lithium recovery from hydraulic fracturing flowback and produced water using a selective ion

- exchange sorbent. *Chemical Engineering Journal*, 426, p.130713. doi:10.1016/j.cej.2021.130713.
- [140]. Kobayashi, T., Yoshimoto, M., & Nakao, K. (2010). Preparation and characterization of immobilized chelate extractant in PVA gel beads for an efficient recovery of copper (II) in aqueous solution. *Industrial & engineering chemistry research*, 49(22), 11652-11660. doi.org/10.1021/ie101113s.
- [141]. Dores, R., Hussain, A., Katebah, M., & Adham, S. (2012, January). Advanced water treatment technologies for produced water. In *Proceedings of the 3rd international gas processing symposium*.
- [142]. Finklea, H., Lin, L. S., & Khajouei, G. (2022). Electrodialysis of softened produced water from shale gas development. *Journal of Water Process Engineering*, 45, 102486. doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102486.