

DORIT PROTZE

Lithiumgewinnung über eine Calcinierung von Salzsee-Kristallisaten



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag



Lithiumgewinnung über eine Calcinierung von Salzsee-Kristallisaten





TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Lithiumgewinnung über eine Calcinierung von Salzsee-Kristallisaten

Der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
eingereichte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat)
vorgelegt

von **M. Sc. Dorit Protze**
geboren am 22.01.1989 in Leisnig

Freiberg, 05.11.2020



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliographische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen: Cuvillier, 2021

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2021

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2021

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2021

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

ISBN 978-3-7369-7448-7

eISBN 978-3-7369-6448-8



Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich keinerlei Unterstützung von außenstehenden Personen erhalten.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, 05.11.2020

.....

Dorit Protze



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei zahlreichen Personen für die Unterstützung und Hilfestellung während meiner Studienzeit und Promotion bedanken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Wolfgang Voigt danke ich für das entgegengebrachte Vertrauen zur Bearbeitung dieses interessanten und praxisorientierten Themas, der Betreuung dieser Arbeit und Erstgutachtertätigkeit. Bei Prof. Dr. rer. nat. Armin Müller bedanke ich mich für die Zweitgutachtertätigkeit.

Der Firma Rockwood Lithium danke ich für die Problemstellung und Finanzierung dieser Arbeit. Durch ein Firmenpraktikum konnte ich einen Einblick in die Abläufe der chemischen Industrie und Experimente im Labor erhalten.

Dem gesamten Arbeitsbereich der Pyrometallurgie um Dr.-Ing. Gunter Morgenstern danke ich für die Bereitstellung und Umbaumöglichkeit des Drehrohrofens sowie für die Nutzung der Ofenhalle und deren Abzugssystem. Vor allem bedanken möchte ich mich bei Bernd Stribl und Robert Wolf für die Hilfestellung während des Calcinerungsprozesses. Ohne die Unterstützung wäre keine Materialherstellung möglich gewesen.

Bei der gesamten Arbeitsgruppe Salz- und Mineralchemie bedanke ich mich für das stets angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit. Besonderer Dank gilt:

- meinen Kolleginnen Dr. rer. nat. Grit Losch, Dipl.-Nat. Julia Sohr und Dr. rer. nat. Christine Rincke für den intensiven Ideenaustausch und die stetige Diskussionsbereitschaft
- Dr. rer. nat. Daniela Freyer und Dr. rer. nat. Iris Paschke für die Einweisung und Hilfestellung am P-XRD
- Dipl.-Nat. Julia Sohr weiterhin für die Einführung am Flammenphotometer
- Dipl.-Ing. (FH) Regina Moßig für die Einführung an der DTATG und Ramanmessungen
- Katrin Langer für die große Anzahl an nasschemischen Analysen
- Thomas Lucas für die zahlreichen Umbauarbeiten am Drehrohrföfen getreu dem Motto 'geht nicht, gibt's nicht'.

Weiterhin bedanken möchte ich mich bei Dipl.-Ing. (FH) Beate Kutzner für die ionenchromatographischen Bestimmungen, bei Dipl.-Nat. Katharina Strecker für die Messungen mittels ICP-OES sowie bei Dipl.-Nat. Sebastian Hippmann und Dipl.-Chem. Ringo Heyde für die Messung der BET-Oberfläche und der TG/MS-Aufnahmen.

Ein besonderer Dank gilt meinem Ehemann Robert und meiner Familie, die mich während meiner gesamten Studien- und Promotionszeit immer unterstützt haben.



Abkürzungsverzeichnis

aq	in wässriger Lösung
BK	Bodenkörper
DTA	Differenz-Thermoanalyse
F	Filtrat
FK	Filterkuchen
h	Stunde
IC	Ionenchromatographie
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
l	Flüssigkeit
L	Lösung
LM	Lösungsmittel
M	Molar
MS	Massenspektroskopie
m/z	Masse-Ladungsverhältnis
pdf	powder diffraction file
P-XRD	Pulver-Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RT	Raumtemperatur
s	Feststoff
t	Rührzeit
TG	Thermogravimetrie
U/min	Umdrehung pro Minute
W	Wasser
w%	Masseprozent



Verzeichnis der Mineralnamen

Bischofit	$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Borax	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Brucit	$\text{Mg}(\text{OH})_2$
Carnallit	$\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Gips	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Glaserit	$\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ (Aphthitalit)
Halit	NaCl
Hexahydrat	$\text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Hydromagnesit	$\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Inderit	$\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Kainit	$\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2,75 \text{H}_2\text{O}$
Kieserit	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Kotoit	$\text{Mg}_3(\text{BO}_3)_2$
Kurnakovit	$\text{Mg}_2\text{B}_3\text{O}_{11} \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$, $\text{MgB}_3\text{O}_3(\text{OH})_5 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Leonhardit	$\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Lithium-Carnallit	$\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
Pentahydrat/Allenit	$\text{MgSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Periklas	MgO
Schönit	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Shimazakiit	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_5$
Starkeyit	$\text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
Suanit	$\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$
Sylvin	KCl
Sylvinit	NaCl / KCl
Takedait	$\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
3-1-8-Phase	$3 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
5-1-2-Phase	$5 \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$



Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	II
Abkürzungsverzeichnis	III
Verzeichnis der Mineralnamen	IV
Inhaltsverzeichnis	V
1 Einleitung und Problemstellung	1
2 Stand der Literatur	3
2.1 Lithiumvorkommen.....	3
2.2 Lithiumgewinnung aus Salzseen.....	4
2.2.1 Fraktionierte Kristallisation	4
2.2.2 Sorption	7
2.2.3 Membranverfahren.....	7
2.2.4 Herstellung von Li_2CO_3 , LiOH und LiCl	10
2.3 Thermische Zersetzung von Salzen und Hydraten der Kristallisate aus Salzseen.....	13
2.3.1 Magnesiumchlorid-Hydrate	13
2.3.2 Lithiumchlorid-Hydrate	19
2.3.3 Dinatriumtetraborat-Hydrate.....	21
2.3.4 Magnesiumsulfat-Hydrate	23
2.3.5 Natriumnitrat	25
2.4 Löslichkeit von Lithium- und Magnesium-Salzen in unterschiedlichen Lösungsmitteln.....	27
2.5 System $\text{Mg}(\text{OH})_2\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$	29
2.6 Phasen- und Schmelzdiagramme	29
2.7 Technische Prinzipien beim Calcinieren von Rohstoffen.....	34
2.7.1 Feststoffcalcination	34
2.7.2 Sprühcalcination	36



3	Untersuchungen zum Calcinieren eines Salzgemisches vom Typ „Salar de Uyuni“	38
3.1	Auswahl des Salzgemischs.....	38
3.2	Entwicklung des Ofenkonzeptes	39
3.3	Entwicklung eines Drehrohrofens mit kontinuierlichem Materialdurchsatz.....	39
3.3.1	Technische Parameter des Ofens	39
3.3.2	Ofeneinstellungen	41
3.3.3	Abgaswäscher	42
3.3.4	Ofenumbau	43
3.3.5	Materialaufgabe	49
3.4	Synthetisches Salzgemisch zur Calcinierung	50
3.5	Materialbilanz.....	54
4	Charakterisierung der calcinierten Produkte	56
4.1	Oberflächenbeschaffenheit	56
4.2	MgO-Reaktivitätsuntersuchung.....	58
4.3	Fraktionierung.....	59
4.4	Nasschemische Analysen.....	61
4.4.1	Tagesfraktionen vor der Fraktionierung.....	61
4.4.2	Fein- und Grobanteil nach der Fraktionierung	63
4.4.3	Vereinigung des Grobanteils	67
4.5	Pulverröntgendiffraktometrie (P-XRD).....	69
4.6	Schlussfolgerungen	76
5	Untersuchungen zu einzelnen thermischen Reaktionen	77
5.1	Thermoanalytische Untersuchung der Gasfreisetzung.....	77
5.2	Bildung von Lithiumsulfat und dem Doppelsalz $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$	79
6	Mögliche Reaktionen des Röstgutes mit Wasser	85
6.1	Magnesium-Orthoborat (Kotoit).....	85
6.2	Doppelsalz $\text{Li}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$	89
6.3	Untersuchung zur 3-1-8-Sulfatphasenbildung	91



7	Auslaugung des Röstproduktes	94
7.1	Voruntersuchungen an Tagesfraktionen	94
7.1.1	Versuchsübersicht.....	94
7.1.2	Versuchsdurchführung und Beobachtungen	97
7.1.3	Analysenergebnisse und Auswertung	97
7.2	Vereinigter Grobanteil.....	101
7.2.1	Versuchsübersicht.....	101
7.2.2	Durchführung und Auswertung.....	102
7.2.3	Gesamtbilanz nach zwei Laugungsschritten.....	112
7.3	Schlussfolgerungen	113
8	Prozessschemata und Energiebetrachtungen	114
9	Prozessvariationen und Bewertung	127
9.1	Variation des Mg:Li-Massenverhältnis und des Sulfat-Gehaltes.....	127
9.2	Bor.....	129
9.3	Nitrat.....	129
9.4	Vergleichende Betrachtung mit den klassischen Prozessen	129
10	Zusammenfassung und Ausblick	132
11	Experimentelles	135
11.1	Chemikalien.....	135
11.2	Analysenmethoden und Geräte.....	136
11.2.1	Nasschemische Analysen	136
11.2.2	Flammenphotometrie	137
11.2.3	Ionenchromatographie (IC)	137
11.2.4	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).....	137
11.2.5	Pulverröntgendiffraktometrie (P-XRD).....	138
11.2.6	Rasterelektronenmikroskopie (REM).....	138
11.2.7	Thermoanalyse (TG/DTA) gekoppelt mit Massenspektrometrie (MS).....	138
11.2.8	Raman-Spektroskopie.....	138



Inhaltsverzeichnis

11.2.9	Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)	139
11.2.10	MgO-Reaktivitätsbestimmung mittels Zitronensäuretest	139
Literaturverzeichnis		140
Tabellenverzeichnis		XIII
A	Anhang	A-1
A 1	Datenbasis HMW84Li2.DAT	A-1
A 2	Nasschemische Analysen der Calcinate	A-8
A 3	P-XRD-Aufnahmen	A-12
A 4	Einwaagen und Durchführung	A-27
A 5	Analysenergebnisse der Laugungsversuche	A-31

1 Einleitung und Problemstellung

Die Gewinnung von Lithium für Lithiumbatterien stellt die Basis für den Lithium-Ionen-Akkumulator, vor allem in Bezug auf die wachsende Elektromobilität der Autoindustrie [Jaskula, 2019] dar (Abbildung 1.1). Vor zehn Jahren lag der Einsatz von Lithium für Batterien bei 25 % [Jaskula, 2009]. Der Markt wurde bisher durch tragbare Elektronik und Energiespeichersysteme beherrscht. Mittlerweile steigt jedoch der Anteil in der Automobilbranche im Hinblick auf Hybrid- aber auch vollelektrische Fahrzeuge erheblich an. Für die kommenden Jahre wird ein weiteres stetes Wachstum vorhergesagt [Roskill, 2019].

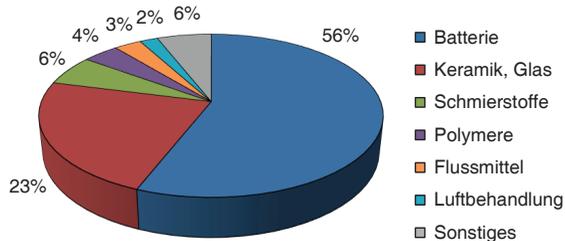


Abbildung 1.1: Verwendung von Lithium und Lithiumverbindungen im Jahr 2019 [Jaskula, 2019]

Lithium hat seine größten Vorkommen in den beiden Salzseen Südamerikas Salar de Uyuni in Bolivien und Salar de Atacama in Chile. Neben dem Dreiländereck mit Argentinien sind weitere Vorkommen in Nordamerika (USA) aber auch in China zu finden [Garrett, 2004]. Um der steigenden Nachfrage gerecht zu werden, wird an effizienteren Technologien in der Gewinnung von Lithiumverbindungen aus Salzseen geforscht. Zur solaren Eindampfung werden Pondsysteme eingesetzt. Dabei handelt es sich um hintereinander geschaltete Becken, in denen die Salzlösung stufenweise solar eingedampft wird. In der Reihenfolge ihrer Löslichkeit kristallisieren folgende Salze nacheinander aus: NaCl, KCl, Carnallit ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) und Bischofit ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$). Die verbleibende Restlösung gelangt in das nächste Verdunstungsbecken und wird durch Wind und Sonnenstrahlung weiter eingengt [Garrett, 2004]. Dabei handelt es sich um einen sehr zeitaufwändigen Prozess, welcher stark von den Witterungsverhältnissen abhängig ist. Während der Aufkonzentrierung des Lithiums kann es zum Ausfall lithiumhaltiger Doppelsalze kommen, wodurch die Ausbeute an Lithium absinkt. Weiterhin haftet vor allem im Bischofit-Pond zwischen den Kristallen lithiumhaltige Salzlösung an, was wiederum zu Lithiumverlusten führt. Nur in der Atacama gelangt man nach dem Durchlauf des Pondsystems zu einer LiCl-Lösung mit 4 % bis 6 % Lithium, die anschließend in einer chemischen Fabrik weiter zu den Endprodukten Lithiumcarbonat oder wasserfreiem Lithiumchlorid aufgearbeitet wird. Enthaltene Borate werden mit einer Flüssig-Flüssig-Extraktion entfernt. Dies bezeichnet ein aufwändiges Verfahren, welches sehr



viel Abfall produziert [Garrett, 2004]. Anschließend wird nach verschiedenen Fällungs- und Aufarbeitungsschritten Lithiumcarbonat gewonnen [Voigt in Kausch et al., 2014]. Ungünstigere klimatische Bedingungen erlauben keine Aufkonzentrierung bis zur fast reinen LiCl-Lösung, sondern gelangen maximal bis zur Kristallisation von Bischofit. Die Lösung enthält dann noch viel Mg^{++} . Der Schlüsselfaktor eines effektiven Lithium-Gewinnungsprozesses liegt in der Trennung von Magnesium und Lithium um reines Lithiumsalz zu gewinnen. Die Anforderungen reichen von technischer bis hin zur Batteriequalität.

Ziel dieser Arbeit war es, Grundlagen für ein Reinigungsverfahren zur Verringerung des bestehenden Magnesium/Lithium-Massenverhältnisses zu finden. Der Magnesiumanteil soll dabei durch thermische Zersetzung des Magnesiumchlorids bei hohen Temperaturen in schwerlösliches basisches Magnesiumoxid überführt werden, während Lithium als lösliche Komponente verbleibt. Als Ausgangspunkt wurde eine typische Lösung der Zusammensetzung des Salar de Uyuni gewählt. Aus der Simulation des Eindampfens im Pondsystm bis kurz vor dem Ausscheiden des Bischofits ($MgCl_2 \cdot 6 H_2O$) wurde eine Zusammensetzung einer Salzlösung abgeleitet, die dann vollständig für die thermische Zersetzung einzutrocknen wäre. Das Magnesium/Lithium-Massenverhältnis liegt bei 14,9 : 1. Das Lithium/Sulfat-Stoffmengenverhältnis lag bei 2,3 : 1, wobei der Sulfatgehalt als $MgSO_4$ -Hydrat vorliegt. Im Salzgemisch sind weiterhin Halit (NaCl), Sylin (KCl) und Borat enthalten.

Ein zentraler Punkt der Arbeit war die Entwicklung und der Aufbau eines in den Prozessparametern und erzeugten Produktes reproduzierbaren thermischen Spaltprozesses. Die dabei ablaufenden Reaktionen und der Mechanismus sollten nachempfunden und aufgeklärt werden. Das getemperte Röstgut sollte anschließend charakterisiert und einer Reihe von Laugungsversuchen unterzogen werden, um das Lithium möglichst vollständig herauszulösen. Weiterhin sollte das Verhalten des Boratanteils beim Tempern und Laugen verfolgt werden.

Insgesamt sind folgende Anforderungen für den Gesamtprozess zu erfüllen:

- Die Lithiumausbeute soll mindestens 80 % vom Röstgut betragen.
- Der Borgehalt in der Laugungslösung soll unterhalb 10 ppm liegen.
- Nach dem Laugungsprozess soll eine mindestens 1 %ige Lithiumlösung erhalten werden.

Aus den erhaltenen experimentellen Daten soll abschließend ein geeignetes Prozessschemata unter Einbeziehung des Energieeinsatzes entwickelt und diskutiert werden. Aus den abgeleiteten Erkenntnissen zum Ablauf der thermischen Spaltung und der Laugung sollten Auswirkungen variierender Salzzusammensetzung auf das erzielte Mg/Li-Verhältnis und die Ausbeute prognostiziert werden.



2 Stand der Literatur

2.1 Lithiumvorkommen

Die Vorkommen umfassen mehr als 11 Millionen lokalisierte Tonnen an Lithium. Schätzungen zufolge liegt die Reserve bei etwa 30 Millionen Tonnen Lithium weltweit [Voigt in Kausch et al., 2014]. Lithium kommt zum einen in Silicatgesteinen vor, welche durch Bergbau abgetragen werden müssen. Der Lithiumgehalt liegt zwischen 0,5 und 5 %. Hauptsächlich sind dabei Spondumen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) und einheimischer Zinnwaldit (Lithium-Eisen-Glimmer der Zusammensetzung $\text{K}_2\text{Li}_{3-1}\text{Fe}_{1-3}(\text{Al}, \text{Fe})_2\{\text{Al}_{1-3}\text{Si}_{7-5}\text{O}_{20}\}\text{F}_4$) zu nennen. Nach der Gewinnung wird das Gestein aufgemahlen und mechanischen Trennprozessen unterzogen. Nach erfolgreichem Klassieren und Flotieren wird ein Konzentrat mit ca. 6 % Li_2O erhalten. Je nach Anwendungsgebiet wird es anschließend über mehrere Prozessschritte bis zum Lithiumcarbonat weiter verarbeitet [Voigt in Kausch et al., 2014]. Die wesentlich größere Lithiumquelle stellen die zahlreichen Salzseen und Salare (mit Lösung gefüllte Salzkrusten) vor allem in Südamerika, Westchina und Afrika dar. Die zwei größten sind der Salar de Uyuni in Bolivien und der Salar de Atacama in Chile [Garrett, 2004]. Tabelle 2.1 gibt eine Übersicht der Ionengehalte dieser Lösungen. Die Ionengehalte schwanken stark, je nach Entnahmestelle. Mit geschätzt bis 2400 ppm [Garrett, 2004] ist der Lithiumgehalt im Salar de Atacama besonders hoch.

Tabelle 2.1: Analysierte Ionengehalte der Salzseen in Bolivien und Chile an einer Entnahmestelle [Garrett, 2004]

	Salar de Atacama, Chile	Salar de Uyuni, Bolivien
	[ppm]	[ppm]
Na^+	91000	8200
K^+	23600	6600
Li^+	1570	321 *
Mg^{++}	9650	6400
Ca^{++}	450	456
Cl^-	189500	148000
SO_4^{--}	15900	10800
B	440	187

* Durchschnitt über gesamten Salar, lokal bis 2000 ppm

2.2 Lithiumgewinnung aus Salzseen

2.2.1 Fraktionierte Kristallisation

Um Lithium zu gewinnen, wird die Salzlösung in Ponds gepumpt. Anschließend verdampft das enthaltene Wasser aus dem jeweiligen Becken mit Hilfe der Sonneneinstrahlung und durch Wind. Dies ist eine sehr einfache und preiswerte Variante der Aufkonzentrierung. Sie ist jedoch sehr von den Wetterbedingungen abhängig und erfordert große Ponds. Die angelegten Becken sollten über eine große Fläche (mehrere km²) verfügen und eher flach (0,5 – 1,5 m) ausfallen. Weiterhin nehmen Faktoren wie Wind, Feuchtigkeit und Temperatur einen großen Einfluss auf die Verdampfungsrate. Mehrere dieser Eindunstungsbecken werden hintereinander angelegt. Durch schrittweise Wasserverdampfung kristallisieren die Salze in Abhängigkeit ihrer Löslichkeit nacheinander in den jeweiligen Ponds aus. Die verbleibende Restlösung gelangt über einen Überlauf ins nächste Verdunstungsbecken [Garrett, 2004].

Der älteste Prozess der Lithium-Salzgewinnung aus Salzsee-Brine ist der Silver Peak Prozess [Garrett, 2004] in Nevada (USA). Neben 400 ppm Lithium liegen nur geringe Mengen an Sulfat und Magnesium vor. Durch Zugabe von Ca(OH)₂ wird das gesamte Magnesium ausgefällt. Der Gehalt sinkt auf 2 bis 3 ppm ab [Wietelmann und Steinbild, 2013]. Die verbleibende Brinelösung wird anschließend in Ponds aufkonzentriert. Neben Gips (CaSO₄ · 2 H₂O) kristallisieren Sylvinit (NaCl / KCl) und Glaserit (K₃Na(SO₄)₂) aus. Nach der Entfernung der Chlorid- und Sulfatsalze liegt eine 5000 ppm haltige Lithiumchloridlösung vor [Garrett, 2004]. Diese wird in der Fabrik nach der Borentfernung durch Flüssig-Flüssig-Extraktion (< 5 ppm) und der Entfernung von restlichem Magnesium und Calcium durch Hydroxid und Carbonat zu Lithiumcarbonat weiter verarbeitet [Bertau et al., 2017].

In Abbildung 2.1 ist die Reihenfolge der Salzausscheidung angegeben, welche in dieser Vollständigkeit am Salar de Atacama stattfindet [Garrett, 2004]. Aufeinander folgend werden erst Halit (NaCl) und anschließend Sylvinit (NaCl/KCl) abgeschieden. Zur Gewinnung von Kalidünger wird KCl flotativ getrennt. Nach der Abtrennung von Carnallit (KCl · MgCl₂ · 6 H₂O) werden die Kalium- und Lithiumsulfate gemeinsam abgeschieden und durch Flotation von Halit getrennt. Es erfolgt die Umwandlung zu K₂SO₄ · MgSO₄ · 6 H₂O (Schönit), welches anschließend mit KCl zu Kaliumsulfat umgesetzt wird. Die Lithiumsalze gehen dabei in Lösung und werden der Pondlösung wieder zugeführt [Garrett, 2004].

2 Stand der Literatur

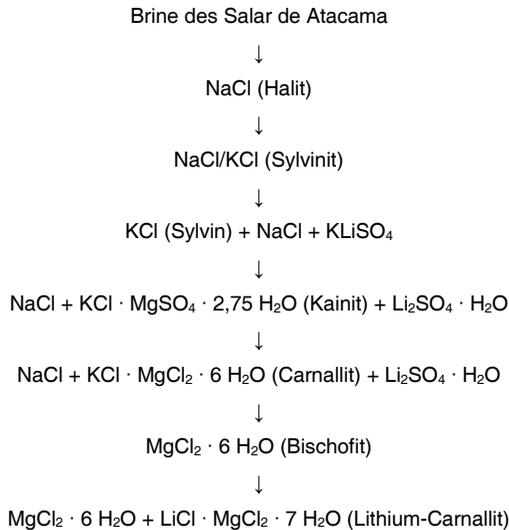


Abbildung 2.1: Verdampfungsschema im Salar de Atacama nach CORFO [Garrett, 2004]

Einen einfacheren Prozess der Gewinnung von LiCl-Lösung aus der Atacama-Brine wurde von Chemetall GmbH eingeführt (Abbildung 2.2). Das Sulfat wird durch Zumischen von natürlicher Calciumchlorid-Lösung zunächst als Gips (CaSO₄ · 2 H₂O) ausgefällt [Garrett, 2004]. Die verbleibende Brine hat einen geringen Sulfatgehalt. Nacheinander kristallisieren nun Sylvin, Carnallit, Bischofit und Lithium-Carnallit aus. Lithium-Carnallit wird mit einer frischen Brine erneut in Lösung gebracht und anschließend wieder ins Pondsystm zurückgeführt, um die Lithiumverluste möglichst gering zu halten [Wilkomirsky, 1999]. Nach dem Durchlaufen all dieser Kristallisationsschritte liegt nach 12 bis 18 Monaten [Wietelmann und Steinbild, 2013] eine gesättigte Lithiumchloridlösung mit einem Lithiumgehalt von bis zu 6 % vor [Garrett, 2004]. Daneben liegen etwa 1 % bis 4 % Magnesium und 0,5 % bis 1,5 % Bor (Mg-, Ca- oder Li-Borate) vor [Wilkomirsky, 1999]. Die erhaltene aufkonzentrierte Brine weist einen gelben Farbton auf und stellt das Ausgangsmaterial für die Herstellung von Lithiumchlorid und -carbonat dar [Wietelmann und Steinbild, 2013; Bertau et al., 2017].

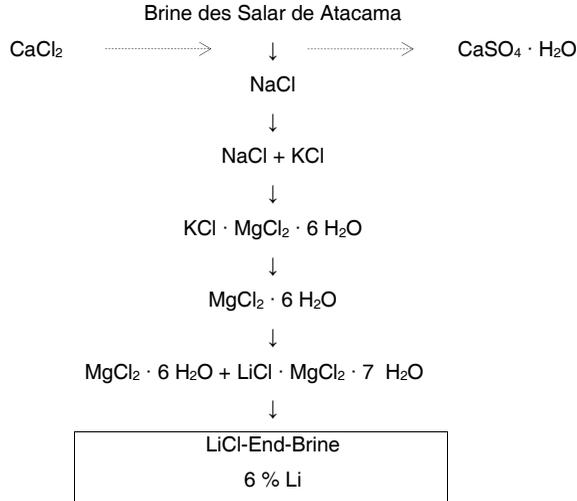


Abbildung 2.2: Fließschema der Kristallisation im Salar de Atacama der Firma Chemetall, später Rockwood Lithium, jetzt Albemarle Deutschland [Garrett, 2004]

Im Salar de Atacama (Chile) liegt das Mg/Li-Verhältnis bei 6 : 1, während das Verhältnis beim Salar de Uyuni (Bolivien) bei 20 : 1 liegt [Garrett, 2004]. Bei dem höheren Mg/Li-Verhältnis treten Probleme bei der Magnesium-Lithium-Trennung bei möglichen Prozessen der fraktionierten Kristallisation auf. Aus diesem Grund gibt es noch kein ausgereiftes Verfahren der Gewinnung von Lithium aus dem Salar de Uyuni. Vor der eigentlichen Eindampfung im bolivianischen Pondsystem könnte die Brinelösung mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ versetzt werden, wodurch Magnesiumhydroxid zusammen mit Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) ausfallen und Bor absorbiert würde. Durch Zugabe von Natriumoxalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) kann das restliche Magnesium und Calcium als Ca-Mg-Oxalat entfernt werden [An et al., 2012]. Dieses Verfahren ist jedoch durch den hohen Magnesiumgehalt nicht praktikabel. Aufgrund der Regenzeit in Bolivien während der Wintermonate, müsste die Verdunstung durch technische Unterstützung beschleunigt werden. Die Durchlaufzeit der Lösung durch die verschiedenen Etappen der Ponds ist um ein Vielfaches höher als in Chile, wodurch die Verarbeitung der Restlösung erst nach 2 bis 3 Jahren denkbar wäre. Aufgrund der Zusammensetzung und der äußeren Einflussfaktoren gibt es verschiedene Möglichkeiten zur Verarbeitung der Restlösung nach dem Eindampfen bis zur Li_2SO_4 -Sättigung. BERTAU et al. schlagen vor, dass neben der Gewinnung von Lithiumsulfat, durch Zugabe von Calcium- oder Kaliumchlorid, eine weitere Aufkonzentrierung der Lösung durch Verdunsten von Wasser und Abscheiden von Magnesiumchlorid-Salz vorgenommen werden kann [Bertau et al., 2017].

2.2.2 Sorption

Im Salar de Hombre Muerto (Argentinien) liegt eine gesättigte NaCl-Lösung mit 600 ppm Lithium und geringem Magnesiumgehalt [Garrett, 2004] vor. Die Brine wird im Gegenstrom durch mehrere Säulen geleitet. Die Säulen sind mit Granulat aus polykristallinem, hydratisiertem Aluminium(III)-Oxid und Lithiumchlorid gepackt. Lithium wird adsorbiert ($\gamma\text{-Al(OH)}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O} \cdot \text{LiCl}$) und die verbleibende Lösung in den Salar zurückgeführt. Die Desorption der Säulen erfolgt mit Frischwasser mit einem geringen Lithiumgehalt. Erhalten wird eine 1 %ige Lithiumchloridlösung, welche in Ponds zur Aufkonzentrierung gepumpt wird [Wietelmann und Steinbild, 2013].

Auch Liu et al. haben sich ausführlich mit der Trennung von Lithium und Magnesium mittels aluminiumbasierten Materials beschäftigt. Zum Einsatz kam Aluminiumpulver vermengt mit Natriumchlorid (Al/NaCl ist 3 : 7). Dies wurde mit Lösungen aus LiCl und MgCl_2 unterschiedlicher Konzentrationen vermengt und nach verschiedenen Reaktionszeiten mit Hilfe einer Vakuumfiltration getrennt. Der Filterkuchen wurde mit Wasser gewaschen. Durch Röntgenanalyse wurde im Fällungsprodukt $\text{LiCl} \cdot 2 \text{Al(OH)}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Gleichung 2.1) jedoch kein Magnesium nachgewiesen.



Analysen des Filtrerrückstandes wiesen jedoch ein Mg/Li-Verhältnis von 0,02 unter optimalen Bedingungen auf, wobei 78,3 % des Lithiums herausgelöst wurden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass eine Temperaturerhöhung und eine längere Reaktionszeit zur Steigerung des Lithiumanteils in der Fällung führten. Auf den Magnesiumgehalt in der Lösung hat dies wiederum keinen Einfluss. Je höher allerdings das Mg/Li-Verhältnis ausfiel, um sie geringer war der Anteil an sorbierten Lithium. Die Verunreinigung an Magnesium blieb konstant [Liu et al., 2018].

2.2.3 Membranverfahren

Flüssigmembranen

Die selektive Extraktion von Lithium aus Brines wurde bereits mit den verschiedensten organischen Lösungsmitteln getestet. Dabei stand im Vordergrund Lithiumchlorid herauszulösen, wobei Magnesiumchlorid in der wässrigen Phase verbleibt. Vor allem Alkohole wie Butanol lösen LiCl (10,57 g LiCl/100 g LM) heraus und durch Destillation und Waschen mit Wasser kann Lithiumchlorid zurückgewonnen werden. Isopropanol (12,2% LiCl), Propanol (16,22 g LiCl/100 g LM) oder Isobutanol (9,02 g LiCl/100 g LM) wurden ebenfalls getestet. Jedoch werden jeweils auch große Mengen an Magnesium mit extrahiert [Garrett, 2004].

Aus diesem Grund wurden Untersuchungen mit zwei verschiedenen organischen Substanzen durchgeführt. Es wurde ein neuer Flüssig-Membran-Extraktionsprozess entwickelt. Das System arbeitet mit einer dünnen Polymermembran (Celgard 2500) getränkt mit organischen Lösungsmitteln. Die organische Phase besteht aus LIX54 (α -Acetyl-m-dodecylacetophenon) und TOPO (Trioctylphosphinoxid) gelöst in Kerosin. Die Membran wird zwischen zwei Halbzellen platziert und trennt damit zwei wässrige Lösungen (Abbildung 2.3). Die Flussphase besteht aus der wässrigen Brinelösung ($\text{pH} > 12$) und den organischen Verbindungen. LIX54 dient als Chelatbildner und bindet Lithiumionen. TOPO ist ein neutrales Auszugsmittel, welches nicht mit dem Lithiumkation, jedoch mit dem Lithium-Chelatkomplex reagiert. Es kommt zum Transport von Lithiumionen von der Flussphase zur Trennphase. Als Trennphase wird Wasser ($\text{pH} 0,05 - 2$) eingesetzt. Die Extraktion von Lithium war über 90 %. Der Prozess wurde für den Einsatz von Meerwasser und Brines entwickelt, jedoch nur für Lithium-, Kalium- und Natriumionen getestet [Garrett, 2004; Ma et al., 2007].

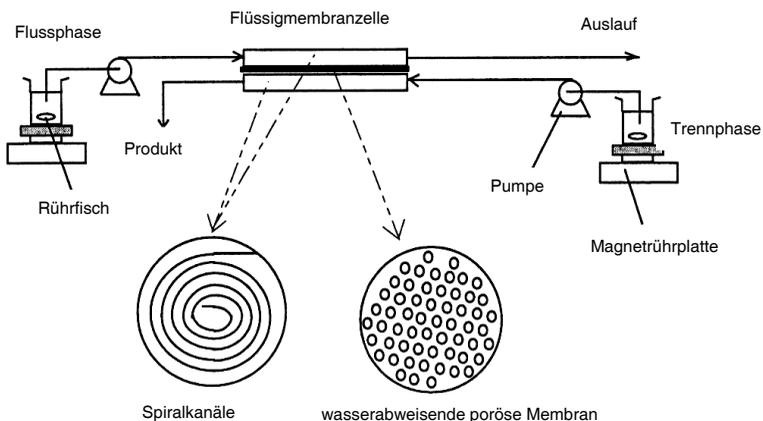


Abbildung 2.3: Darstellung des Flüssig-Membran-Extraktionsprozesses [Ma et al., 2007]

Lithium konnte aus Brines mit hohen Magnesiumgehalten über mehrere fixierte Membranen angereichert werden. Die Salzlösung wurde in organischen Lösungsmitteln (TBP-Tributylphosphat, TOPO, LIX54) über eine erste Alkalimetallionen-Austauschmembran transportiert. Es kommt zur Lithium-Komplexbildung, welche mittels organischer Substanz zur zweiten Membran, welche für Metallionen durchlässig ist, weitergeleitet wird. Es erfolgt eine Reextraktion durch Säureeinsatz (HCl , H_2SO_4) zum Lithiumion, welches gefällt und abgetrennt oder eingedampft wurde [Tao et al., 2013]. Insgesamt sind jedoch keine Ergebnisse für eine Pilotanlage verfügbar. Das Problem besteht in dem vollständigen Zurückhalten



der verwendeten organischen Substanzen, um eine Umweltbeeinflussung und –belastung zu verhindern. Der Prozess erscheint auch recht komplex und störungsanfällig zu sein.

Elektrodialyse und Elektrolyse

In Brines mit hohem Magnesium-Lithium-Verhältnis wurde mit Hilfe von Elektrolysevorgängen eine Trennung erzeugt. Die Elektrolysezelle ist durch eine Anionen-Austauschermembran in zwei Lösungsbereiche getrennt. Die Graphit- FePO_4 -Anode ist in die Brinelösung getaucht und die Graphit- LiFePO_4 -Kathode befindet sich in einer magnesiumfreien Lösung. Lithiumionen aus der Brine interkalieren in FePO_4 und produzieren dabei LiFePO_4 . Parallel wird das Lithiumionen im Kathodenraum von LiFePO_4 freigesetzt, wodurch FePO_4 produziert wird. Gleichzeitig findet ein chloridischer Anionenausgleich durch die Membran statt. Mit dieser Methode konnte eine Reduzierung des Verhältnisses von Magnesium zu Lithium von 493 auf 0,32 erhalten werden [Liu et al., 2015].

Eine weitere Variante stellt das Hintereinanderschalten von mehreren Anionen- und Kationen-Austauschermembranen zwischen Kathode und Anode dar. Bei den Ionenaustauschern handelt es sich um Membranen, welche nur von einwertigen Ionen passiert werden können. Dadurch ist Lithium in der Lage den Kationenaustauscher zu passieren, Magnesium jedoch wird zurückgehalten. Es kommt zur Ausbildung eines aufkonzentrierten und entsalzten Bereichs [Ji et al., 2017; Chen et al., 2018]

Eine Kombination aus einer konventionellen Elektrodialyse und einer Elektrolyse mit bipolarer Membran wird zur Herstellung von Lithiumhydroxid aus Brines vorgeschlagen. Zu Beginn wird durch Zugabe von Natriumcarbonat das Magnesium und Calcium aus der Brine ausgefällt. Die verarmte Brine wird in eine konventionellen Elektrodialyse mit wechselnden Kationen- (5) und Anionen-Austauschermembranen (4) zwischen zwei Elektroden gegeben. Durch die wechselnde Anordnung kommt es zur Aufkonzentrierung von Lithium zwischen den Membranen. Die lithiumreiche Lösung wird abgenommen und anschließend mit Natriumcarbonat versehen um Lithiumcarbonat (95 % Reinheit) auszufällen. Mit dem erhaltenen Filtrat wird eine erneute Elektrodialyse durchgeführt. Dabei werden zwischen Kathode und Anode bipolare Membranen (2) im Wechsel mit Kationen-Austauschermembranen (2) verwendet. Eine bipolare Membran besteht aus einer Anionen- und Kationen-Austauschermembran, welche nur durch einen dünnen wässrigen Film getrennt sind. Aufgrund der einzelnen Kationen-Austauschermembranen kommt es an der dipolaren Membran zur Dissoziation des Wassers, um einen Ionenausgleich zu erzeugen. Im Bereich der Hydroxidbildung kommt es zur Aufkonzentrierung der Lithiumionen und somit zur Lithiumhydroxiderzeugung (95 % Reinheit) [Jiang et al., 2014]. In der Praxis haben sich solche Verfahren noch nicht bewährt.